

Evaluation de la capacité de complexation des eaux naturelles de la rivière Saguenay, Canada

Complexation capacity of freshwater from Saguenay river, Canada

D. Bussières, A. Leclerc and F. H. Wand

Volume 5, Number 1, 1992

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705118ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705118ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Bussi eres, D., Leclerc, A. & Wand, F. H. (1992). Evaluation de la capacité de complexation des eaux naturelles de la rivière Saguenay, Canada. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 5(1), 23–36.
<https://doi.org/10.7202/705118ar>

Article abstract

The Saguenay River is a major affluent of the St. Lawrence River, Quebec, Canada. The Saguenay River which drains a heavily industrialized region can be subdivided into two sections: the upper section is rather shallow and contains freshwater as the lower one is a deep fjord characterized by a thermohalocline at about 25 m. This work aimed at identifying the possible modifications brought up by anthropogenic sources upon the complexation capacity of the freshwater of this River. Five different stations were sampled for surface water the same day on the upper section of the River. The samples were filtered on 0,4 μm membrane (pre-cleaned with HNO_3). A portion was analyzed and other ones were fractionnated as a function of the nominal molecular mass (NMM) of dissolved ligands by using in series four gel permeation chromatographic (GPC) columns filled with Sephadex G-10, G-15, G-25 and G-50 respectively, the elution being done by purified 18MOhms water. The complexation capacity (CC) and critical stability constant (CSC) of the different fractions have been characterized using a method based on free Cu^{2+} back-titration by Differential Pulsed Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) and a 1:1 complexation scheme. Because copper was giving two unresolved peaks on the tailing of the oxygen peak, all polarograms have been deconvolved by a PASCAL computer program based on a least-squares nonlinear fit using the Taylor differential correction technique. All results compiled were from the peak centered at - 60 mV against an Ag/AgCl reference. By manipulating the usual equations to determine CC and CSC with the free Cu^{2+} back-titration, we were able to calculate CC by three different routes and CSC by two different routes ; when enough reliable data were available for each route, all values obtained were concordant. So we observed that, going downstream, the CC decreased from 0,32 to 0,14 μM for whole samples. At this point, we cannot identify the cause of this decrease whether it is due to simple dilution or by addition of new dissolved metallic ions into the stream. Once fractionnated, CC measured was seen increasing with NMM but normalized CC per unit of carbon has been found to be greater for ligands with small NMM (normalized CC decreased with increasing NMM). The CSC obtained were all similar, about $5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$, excepted for ligands with NMM between 700 and 1 800 g mol^{-1} , the CSC being $27 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$ from the inverse linearized method.

Evaluation de la capacité de complexation des eaux naturelles de la rivière Saguenay, Canada

Complexation capacity of freshwater from Saguenay river, Canada

D. BUSSIÈRES¹, A. LECLERC, F.H. WANG

Reçu le 28 mars 1991, accepté pour publication le 30 août 1991*.

SUMMARY

The Saguenay River is a major affluent of the St. Lawrence River, Quebec, Canada. The Saguenay River which drains a heavily industrialized region can be subdivided into two sections: the upper section is rather shallow and contains freshwater as the lower one is a deep fjord characterized by a thermohalocline at about 25 m. This work aimed at identifying the possible modifications brought up by anthropogenic sources upon the complexation capacity of the freshwater of this River. Five different stations were sampled for surface water the same day on the upper section of the River. The samples were filtered on 0,4 μm membrane (pre-cleaned with HNO_3). A portion was analyzed and other ones were fractionated as a function of the nominal molecular mass (NMM) of dissolved ligands by using in series four gel permeation chromatographic (GPC) columns filled with Sephadex G-10, G-15, G-25 and G-50 respectively, the elution being done by purified 18M Ω water. The complexation capacity (CC) and critical stability constant (CSC) of the different fractions have been characterized using a method based on free Cu^{2+} back-titration by Differential Pulsed Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) and a 1:1 complexation scheme. Because copper was giving two unresolved peaks on the tailing of the oxygen peak, all polarograms have been deconvolved by a PASCAL computer program based on a least-squares non-linear fit using the Taylor differential correction technique. All results compiled were from the peak centered at -60 mV against an Ag/AgCl reference. By manipulating the usual equations to determine CC and CSC with the free Cu^{2+} back-titration, we were able to calculate CC by three different routes and CSC by two different routes; when enough reliable data were available for each route, all values obtained were concordant. So we observed that, going downstream, the CC decreased from 0,32 to 0,14 μM for whole samples. At this point, we cannot identify the cause of this decrease whether it is due to

1. Groupe de Recherche en Productivité Aquatique (GRPA), Dépt. des Sciences Fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi, 555 boul. Université, Chicoutimi, Québec, Canada G7H 2B1.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 décembre 1992.

simple dilution or by addition of new dissolved metallic ions into the stream. Once fractionated, CC measured was seen increasing with NMM but normalized CC per unit of carbon has been found to be greater for ligands with small NMM (normalized CC decreased with increasing NMM). The CSC obtained were all similar, about $5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$, excepted for ligands with NMM between 700 and $1\ 800 \text{ g mol}^{-1}$, the CSC being $27 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$ from the inverse linearized method.

Key-words : *water, Saguenay river, complexation capacity, critical stability constant, ligands, deconvolution, DPASV, GPC, Cu.*

RÉSUMÉ

La rivière Saguenay est un affluent majeur du fleuve Saint-Laurent, Québec, Canada. La rivière Saguenay draine une région très industrialisée et se divise en deux sections : la section supérieure est peu profonde et constituée d'eau douce, tandis que la section en aval renferme un fjord profond caractérisé par une thermohalocline à environ 25 m. Nous avons caractérisé la capacité de complexation (CC) et la constante de stabilité critique (CSC) de ses eaux douces, dans la section supérieure de la rivière. Cinq différentes stations ont été échantillonnées le même jour ; ces échantillons ont été fractionnés en fonction de la masse moléculaire nominale (NMM) des ligands dissous à l'aide de quatre colonnes de chromatographie par perméation de gel (GPC) Séphadex G-10, G-15, G-25 et G-50 utilisées en série. Pour les échantillons globaux, la CC diminue d'amont en aval passant de 0,32 à $0,14 \mu\text{M}$. Nous n'avons pu identifier la cause de cette diminution qui pourrait être un simple effet de dilution ou une augmentation d'ions métalliques en solution. Une fois fractionnés, nous trouvons que la CC augmente avec NMM ; par contre, la CC normalisée par unité de carbone est plus grande pour les ligands de plus faible NMM. Les CSC obtenues sont toutes similaires, environ $5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$, sauf pour les ligands ayant une NMM entre 700 et $1\ 800 \text{ g mol}^{-1}$ avec une CSC de $27 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$.

Mots clés : *eau, rivière Saguenay, capacité de complexation, constante critique de stabilité, ligand, déconvolution, DPASV, GPC, Cu.*

INTRODUCTION

Le Saguenay draine les eaux des lacs Saint-Jean et Kénogami. Son débit varie entre $1,0$ et $1,8 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{sec}$ pendant les mois de juillet et décembre (Québec, 1973). Il peut être subdivisé en deux grandes sections : la rivière du Saguenay avec une longueur de 65 km s'étendant du lac Saint-Jean jusqu'à Saint-Fulgence et le fjord du Saguenay, d'une longueur de 100 km de Saint-Fulgence jusqu'à l'estuaire du Saint-Laurent (CÔTÉ, 1981). La section supérieure est peu profonde et, même si l'eau est douce, on y retrouve des marées semi-diurnes en aval du barrage de Shipshaw. Quant au fjord, ses eaux sont caractérisées par une thermohalocline aux environs de 25 m, séparant l'eau douce amenée par la rivière, des eaux marines provenant des

profondeurs du golfe Saint-Laurent (DRAINVILLE, 1968). Le fjord se subdivise en trois bassins de 185, 240 et 275 m de profondeur, ce dernier, en amont, étant le principal. Ainsi, le Saguenay draine les eaux d'un vaste bassin hydrographique qui en fait l'affluent le plus important de l'estuaire du Saint-Laurent (D'ANGLEJAN, 1970).

Au cœur des activités industrielles régionales, le Saguenay a subi les contrecoûts d'une surexploitation. Les sédiments ont été l'objet de différentes études (LORING, 1975 et 1976 ; COSSA et DESJARDINS, 1984) qui ont permis de tracer un certain bilan des contaminants sur quelques dizaines d'années. Ainsi, COSSA et DESJARDINS (1984) ont montré que, suite à la contamination industrielle des sédiments par le mercure jusqu'en 1976, la teneur de ce métal lourd dans la chair des crevettes (*Pandalus borealis*) était encore bien supérieure en 1983 à celle de crevettes provenant du golfe du Saint-Laurent. Mais pour la faune aquatique, la qualité de leur environnement immédiat, l'eau, est primordiale. Les caractéristiques physiques de la colonne d'eau du fjord ont été étudiées (LORING, 1975 ; SUNDBY et LORING, 1978). Ce travail propose de caractériser la capacité de complexation des eaux douces de la rivière Saguenay pour les métaux lourds, et de vérifier si cette capacité change durant son parcours. Nous essaierons donc de discerner s'il existe un effet anthropogénique sur cette capacité de complexation.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Des échantillons d'eau de surface, à environ 1 m de profondeur, ont été recueillis à l'aide d'une bouteille Niskin et d'une corde de nylon à partir d'un bateau pneumatique Avon, en remontant le courant de la rivière. La bouteille Niskin et les contenants de 4 L avaient été préalablement trempés à l'acide chlorhydrique 2 % pendant 48 heures, puis rincés trois fois avec de l'eau distillée-déminéralisée (système de purification d'eau Continental Milli-Q de Millipore) et gardés jusqu'à utilisation avec HNO_3 1 %. La bouteille Niskin a été préalablement rincée avec l'eau de la rivière à chaque station. Exceptionnellement, l'échantillon de la station 1 a été prélevé directement avec le contenant de 4 L à 7-8 m de la rive, la navigation étant rendue impossible par la présence de billes de bois flottant dans cette section de la rivière. Tous les échantillons ont été prélevés le 6 juillet 1989 aux cinq stations identifiées à la figure 1.

A l'arrivée au laboratoire, les échantillons ont été filtrés sur membrane Nuclepore 0,4 μm (47 mm Membrane PC) préalablement lavés à l'acide nitrique (BDH Aristar) et rincés. Tous les échantillons ont ensuite été conservés à 4 °C dans des contenants de polyéthylène de basse densité jusqu'à utilisation subséquente.

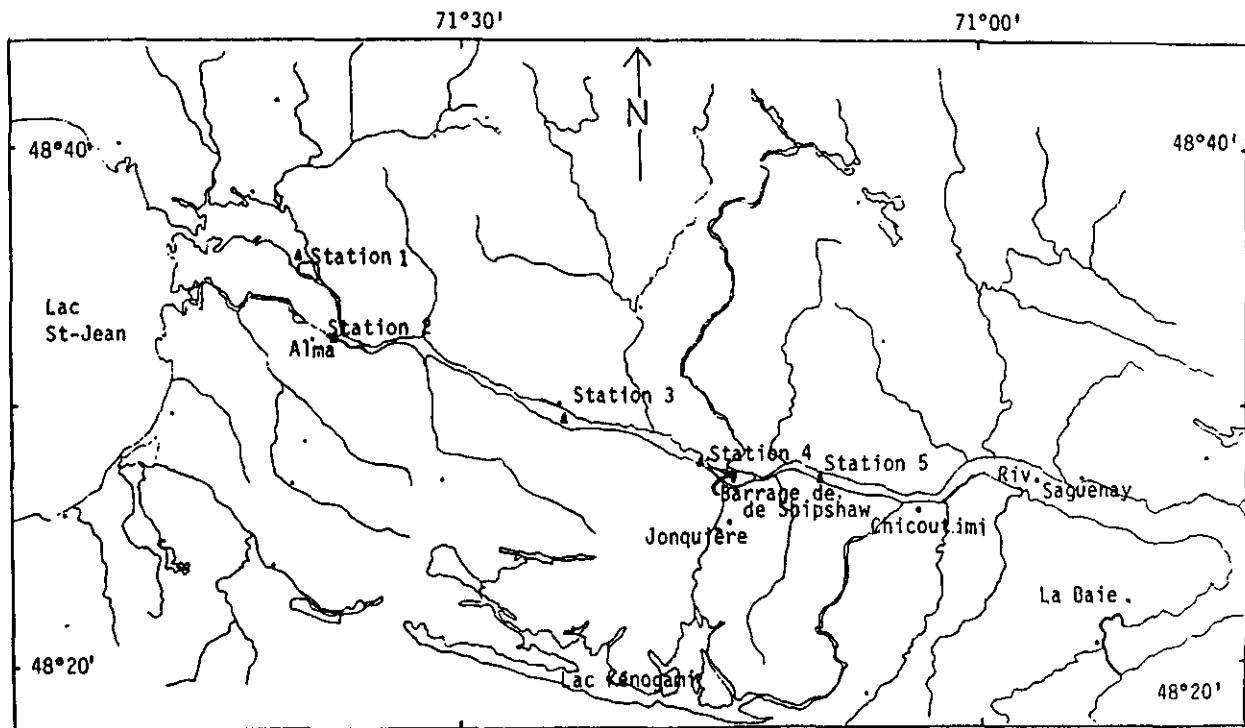


Figure 1 Localisation des cinq sites d'échantillonnage sur la rivière Saguenay, Canada.
Localisation of the five sampling stations on the Saguenay River, Canada.

Les échantillons ont été fractionnés à l'aide de quatre colonnes (Pharmacia, diamètre interne 1,6 cm et longueur 40 cm) de chromatographie de perméation sur gel (GPC) utilisées en série selon la méthode décrite par MEANS *et al.* (1977). Les gels employés sont, en ordre d'utilisation, Séphadex G-10, G-15, G-25 et G-50. De l'eau distillée et déminéralisée a été utilisée comme éluant à un débit de 30 ml/hre (pompe LKB, modèle 2132) et un détecteur ISCO modèle UA-4 à 280 nm a servi à identifier les différentes fractions. Cette utilisation en série des quatre colonnes visait essentiellement une séparation optimale des substances dissoutes, particulièrement les substances humiques et fulviques, dans nos échantillons. Ainsi, le pic d'exclusion de la colonne G-10 a été injecté dans la G-15 ; le pic d'exclusion de celle-ci injecté dans la G-25, et ainsi de suite. L'éluant de chaque colonne a été recueilli en 6 à 8 fractions, la troisième étant toujours celle contenant le pic d'exclusion.

La troisième fraction et les suivantes ont été caractérisées pour leur capacité de complexation (CC), pour les métaux lourds et leur constante critique de stabilité (CSC). La méthode utilisée a été dérivée de celle de CHAU *et al.* (1974). Cette méthode repose sur la détermination par polarographie de la quantité de $\text{Cu}^{2+}_{\text{libre}}$ dans un échantillon suite à l'ajout graduel de quantités connues de Cu^{2+} , méthode souvent appelée titrage voltamétrique à rebours. Dans un tel système, les ions cuivriques sont complexés par les ligands présents jusqu'à ce que ceux-ci soit « saturés », c'est-à-dire, tous leurs sites de complexation sont remplis.



Seul un complexe 1:1 est pris en considération dans le traitement suivant (VAN DEN BERG et KRAMER, 1979) :

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} + [\text{CuL}^{2+}] \quad [2]$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} - [\text{CuL}^{2+}] \quad [3]$$

$$[\text{L}]_{\text{total}} = [\text{L}] + [\text{CuL}^{2+}] \quad [4]$$

En portant en graphique le signal polarographique en fonction de $\text{Cu}^{2+}_{\text{total}}$, le point de changement de pente correspond à L_{total} , la capacité de complexation, CC, de l'échantillon. Cependant, les valeurs de CC obtenues par cette technique comprennent aussi une contribution provenant des ions Cu^{2+} initialement compris dans des complexes labiles. Dans notre situation, nous avons considéré cette contribution des ions Cu^{2+} labiles comme mineure et n'avons pas tenté d'appliquer de correction pour celle-ci. Les valeurs de CC ainsi obtenues comportent une imprécision variant entre 10 et 100 % relatif selon la qualité et la quantité des données disponibles. Les complexes cuivriques en équilibre avec les ligands des échantillons répondent à une constante de stabilité critique (Critical Stability Constant, CSC) ou K_L comme suit :

$$K_L = [\text{CuL}^{2+}] / [\text{L}] [\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} \quad [5]$$

En remplaçant [5] dans [4], nous obtenons

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}}}{[\text{CuL}^{2+}]} = \frac{1}{K_L \cdot [\text{L}]_{\text{total}}} + \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}}}{[\text{L}]_{\text{total}}} \quad [6]$$

En portant en graphique le rapport $[Cu^{2+}]/[CuL^{2+}]$ vs. $[Cu^{2+}]$, la pente est égale à $1/[L]_{total}$; la CSC s'obtient en divisant la pente par l'ordonnée à l'origine. Cette méthode de traitement, appelée ci-après méthode linéaire, offre l'avantage d'utiliser une régression linéaire et ainsi permet de contre-vérifier les valeurs obtenues entre elles. De plus, en utilisant plusieurs points pour déterminer CC (via la pente), l'erreur est minimisée, celle-ci variant entre 1 et 15 % relatif.

Par contre, la détermination de CSC devient très imprécise, quelquefois même impossible (valeur négative). Pour palier à ces problèmes, nous avons modifié l'équation [6] comme suit :

$$\frac{1}{[CuL^{2+}]} = \frac{1}{K_L \cdot [L]_{total} \cdot [Cu^{2+}]_{libre}} + \frac{1}{[L]_{total}} \quad [7]$$

$$[CuL^{2+}] = \frac{K_L \cdot [L]_{total} \cdot [Cu^{2+}]_{libre}}{1 + K_L \cdot [Cu^{2+}]_{libre}} \quad [8]$$

L'équation [8] se transforme pour donner :

$$\frac{[Cu^{2+}]_{total}}{[Cu^{2+}]_{libre}} = (1 + K_L \cdot [L]_{total}) + K_L \cdot ([Cu^{2+}]_{libre} - [Cu^{2+}]_{total}) \quad [9]$$

d'où un graphique de $[Cu^{2+}]_{total}/[Cu^{2+}]_{libre}$ en fonction de $([Cu^{2+}]_{libre} - [Cu^{2+}]_{total})$ nous donne CSC comme pente ; nous pouvons aussi isoler $[L]_{total}$ à partir de l'ordonnée à l'origine. Cette transformation a été appliquée conjointement aux calculs selon l'équation [6] et nous avons comparé les résultats. Le plus grand avantage de calculer la CSC selon l'équation [9], appelée ci-après méthode linéaire inverse, réside dans l'utilisation de plusieurs points. L'ajustement d'une régression linéaire à ces derniers permet d'avoir une plus grande précision sur la CSC qu'avec l'équation [6] par extrapolation. Les valeurs de CC obtenues par cette méthode linéaire inverse n'ont pas été compilées vu leur grande imprécision.

Les paramètres analytiques de polarographie sont résumés au tableau 1. L'acquisition des polarogrammes de manière analogique nous a confronté rapidement à la très grande difficulté de mesurer de manière satisfaisante les faibles concentrations de cuivre sur une ligne de base non-linéaire. L'acquisition des polarogrammes a donc été réalisée à l'aide d'un ordinateur PC-compatible et d'une interface CROM-1 (Metrabyte Corp., Taunton MA, USA) à raison de deux lectures par seconde. Chaque fichier (polarogramme) a ensuite été déconvolué à l'aide d'un programme opérant en langage PASCAL sur le principe de lissage non-linéaire par les moindres carrés utilisant la technique de correction différentielle de Taylor. L'exécution du programme de déconvolution requiert des paramètres initiaux plausibles pour l'application recherchée. Ces paramètres initiaux ont été fixés dans notre cas pour identifier quatre (4) pics aux positions - 165, - 60, + 10 et + 125 mVolt respectivement (en se référant à l'électrode Ag/AgCl) avec une largeur à mi-hauteur de 100 mV (voir *fig. 2*). Chaque échantillon a été analysé au moins trois fois, sans ajout de cuivre, et au moins deux fois, suite à chaque ajout de cuivre.

Tableau 1 Paramètres analytiques de polarographie.

Table 1 Analytical parameters of polarography.

Appareil	EG & G Princeton Applied Research. Modèle 264A
Voltage initial	-200 mV
Voltage final	+200 mV
Taux de variation	+5 mV/sec
Temps de purge à l'azote	8 min (initial) ; 2 min (après ajouts)
Technique	Redissolution Anodique par Voltamétrie Différentielle Pulsée (DPASV)
Temps de déposition	210 sec.
Hauteur de la pulsation	50 mV
Temps d'équilibre	15 sec.
Statif d'électrode	Modèle 303A
Capillaire de Hg	Mode HMDE
Contre-électrode	Pt
Electrode de référence	Ag/AgCl/KBr _{sat} (saturé en AgCl)
Electrolyte utilisé	Na ₂ HPO ₄ : Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ; 4g : 2,4 g dans 100 ml pH de 5,9 ± 0,1 (lorsque échantillon et électrolyte sont mélangés 1:9)
Rapport électrolyte	Echantillon 1 ml : 9 ml

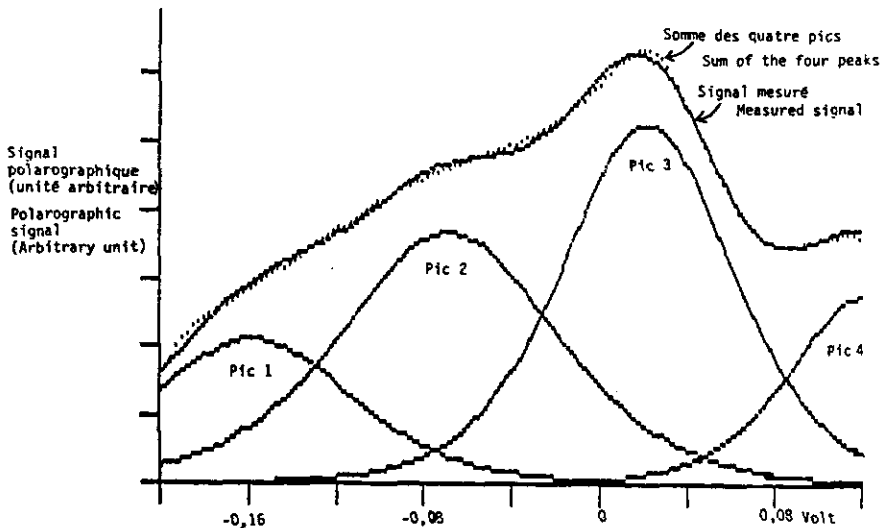
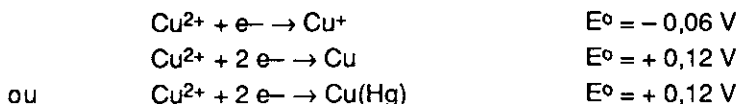


Figure 2 Exemple de déconvolution d'un signal polarographique en fonction du voltage d'analyse après un ajout de 6 ppb Cu^{2+} (ou 94 μM).

Deconvolution example of a polarographic signal vs. analytical voltage after 6 ppb Cu^{2+} (or 94 μM) addition.

Les deuxième et quatrième pics ainsi s epar es peuvent être associ es aux réactions suivantes par le potentiel auquel elles sont observ es :



Ainsi, nous avons utilis e la hauteur du deuxième pic polarographique (-60 mV) pour l'analyse des données et l'application des équations données ci-haut.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La compilation des résultats a été faite à l'aide d'un chiffrier électronique pour s'assurer d'un traitement équivalent de toutes les données disponibles. Malheureusement, certaines fractions n'ont pu être caract eris es, particulièrement celles contenant les pics d'exclusion (fraction 3) et la plupart provenant de la colonne G-50. Une fois les résultats de déconvolution obtenus, les hauteurs du signal centr e à -60 mV sont ensuite trait es selon les équations [2] à [9].

Pour les stations 2 à 5, la CC des échantillons bruts diminue graduellement laissant penser que la dilution joue un rôle important, qu'une dégradation naturelle des ligands survient ou que les métaux dissous augmentent (voir *tableau 2*). Comme l'échantillon de la station 1 a été pr elev e d'un bras diff erent de la décharge du lac Saint-Jean, il n'est pas surprenant que sa CC et sa valeur de Cu_{total} se démarquent des autres stations. Une valeur plus élevée de Cu_{total} ne nous surprend pas outre mesure puisque, dans cette zone, une grande quantité de bois flottant est retenue par des billes de bois attach es entre elles par de gros clous et des cha enes. Le simple trempage d'un morceau de bois résineux dans un contenant rempli d'eau donne à celle-ci une coloration jaune en quelques jours seulement. Plusieurs produits sont ainsi extraits, particulièrement les tannins (FENGEL et WEGENER, 1983). Cependant, la plus faible valeur de CC pour la station 1 est surprenante étant donn e la présence de tout ce bois flottant.

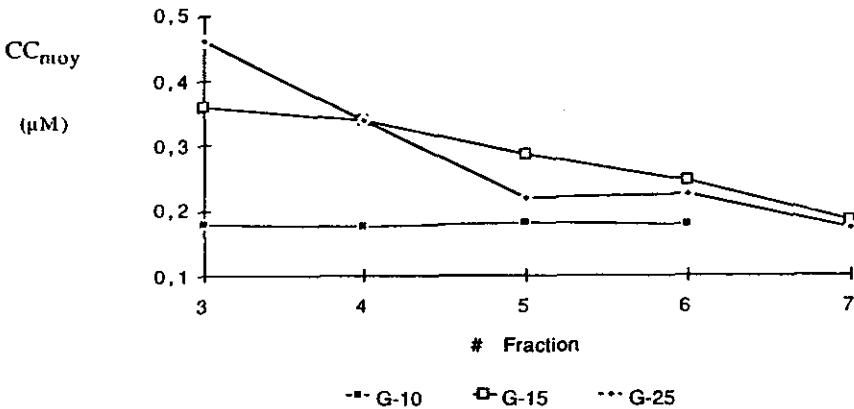
Le graphique 1 nous montre bien que, pour la moyenne des différentes stations, la capacité de complexation des différentes fractions, CC, reste stable pour la colonne G-10 et diminue pour les colonnes G-15 et G-25. En d'autres termes, les fractions issues de la colonne G-10 sont peu ou pas différentes les unes des autres. Par contre, les fractions des colonnes G-15 et G-25 affichent une CC de moins en moins grande à mesure que l'élution continue (i.e. avec des masses moléculaires plus petites). Il faut se rappeler que ces valeurs sont ramen es à une concentration équivalente à l'échantillon original. Ces données semblent démontrer que les fractions 4 des colonnes G-15 et G-25 contiennent une plus grande proportion de ligands que les autres fractions.

Tableau 2 Résultats de CC, de CSC et de teneur en cuivre total dans les échantillons bruts filtrés pour chaque station.

Table 2 CC, CSC and total copper results in whole filtered samples for all stations.

Station	CC (μM)	CSC ($-\log K_L$) ($\pm 10\%$)	Cu _{total} * (μM) ($\pm 0,006$)
1	0,10 \pm 0,02	8,0	0,049
2	0,32 \pm 0,04	6,6	0,031
3	0,26 \pm 0,03	7,0	0,019
4	0,18 \pm 0,03	9,4	0,012
5	0,14 \pm 0,02	9,0	0,017

* Moyenne de deux analyses DPASV (deux opérateurs et électrolyte différents) et par ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique par plasma induit à haute fréquence).

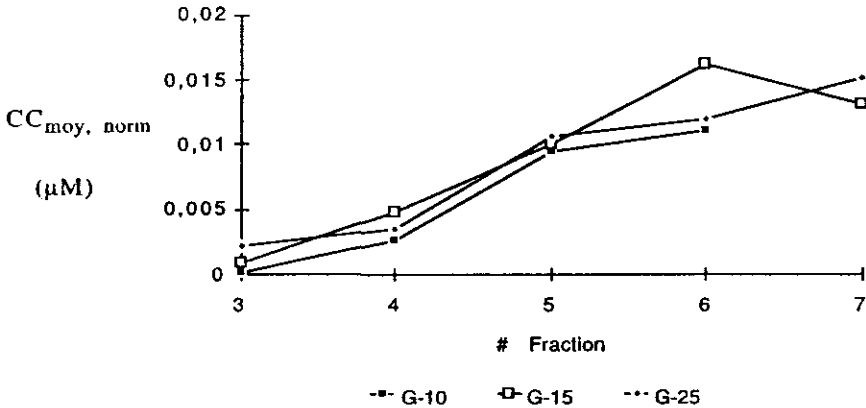


Graphique 1 Valeurs moyennes, pour toutes les stations, de la capacité de complexation, CC_{moy} , en fonction des différentes fractions des colonnes G-10, G-15 et G-25.

Diagram 1 Complexation capacity mean values, CC_{moy} for all stations vs. fraction number for G-10, G-15 and G-25 columns.

En supposant que le signal spectrométrique à la sortie de chaque colonne est approximativement proportionnel à la concentration des ligands présents (WANG, 1991), nous pouvons « normaliser » les moyennes de CC_{moy} pour avoir une valeur de $CC_{moy, norm}$ par unité de carbone des ligands. Le graphique 2 nous montre très bien que, contrairement à la tendance du graphique 1, la $CC_{moy, norm}$ augmente en fonction de l'éluion de chaque colonne. Ceci nous amène à dire que la capacité de complexation augmente en proportion inverse avec la grosseur (masse moléculaire nominale) des

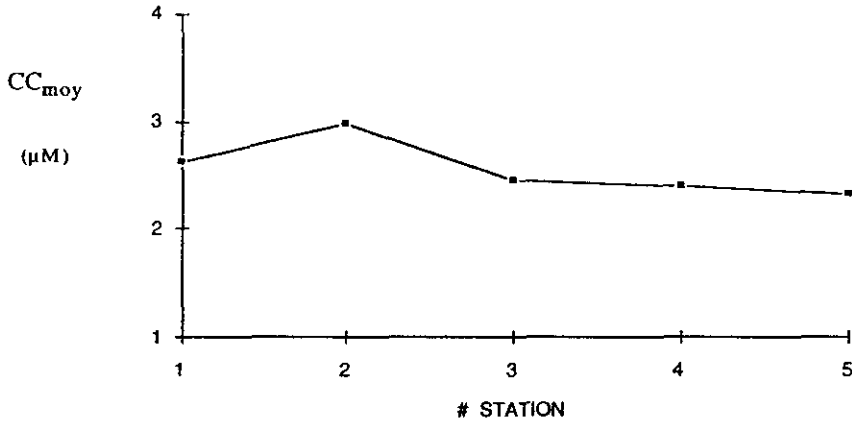
ligands impliqués. Cet énoncé peut se rationaliser comme suit : plus un ligand possède une masse élevée, plus il est gros et affiche un comportement semblable aux grosses macromolécules. Or, celles-ci ont une tendance d'autant plus marquée à se replier sur elles-mêmes et interagir de moins en moins avec leur milieu immédiat qu'elles sont grosses. Ce comportement correspond qualitativement à ce que nous observons pour ces ligands aquatiques naturels, plus ils sont gros, plus leur CC par unité de carbone diminue. Cette conclusion est toutefois opposée à celle obtenue par WANG *et al.* (1990) qui considère que la plus grande partie de la capacité de complexation d'un mélange d'acides fulviques est associée avec la fraction de plus haute masse moléculaire. Cette dernière conclusion n'est pas fautive mais ne tient pas compte de la disproportion entre les molécules comparées (< 1 000 vs. > 30 000 Daltons).



Graphique 2 Valeurs moyennes normalisées, pour toutes les stations, de la capacité de complexation, $CC_{moy, norm}$ en fonction des différentes fractions des colonnes G-10, G-15 et G-25.

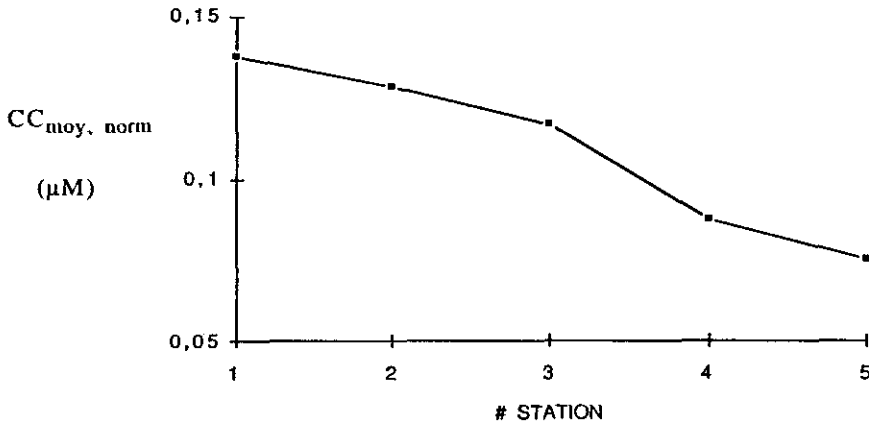
Diagram 2 Normalized complexation capacity mean values, $CC_{moy, norm}$ vs. fraction number for G-10, G-15 and G-25 columns.

Le graphique 3 montre que la somme des CC_{moy} affiche la même tendance que les données du tableau 2 pour les échantillons bruts, à l'exception de la station 5, malgré que les proportions relatives entre les stations ne soient pas exactement les mêmes. Par contre, une fois ces données normalisées, au graphique 4, nous observons très bien la même tendance que pour les échantillons bruts, la station 1 étant surévaluée. Nous sommes conscients que l'hypothèse proposant une relation directe entre la surface sous la courbe d'éluion (par détection spectrométrique à 280 nm) et la quantité de ligand est très grossière. Malgré cela, cette hypothèse permet de retrouver la même tendance dans les résultats cumulés après maintes manipulations que celle des résultats sur les échantillons bruts. Il faut nécessairement noter que l'ajout des résultats des fractions 3 (pics d'exclusion) ne change en rien l'aspect de ces deux graphiques.



Graphique 3 La somme des CC_{moy} des fractions 4, 5, 6 et 7 en fonction des différentes stations analysées.

Diagram 3 *Sum of CC_{moy} of fractions 4, 5, 6 and 7 vs. the five different stations analyzed.*

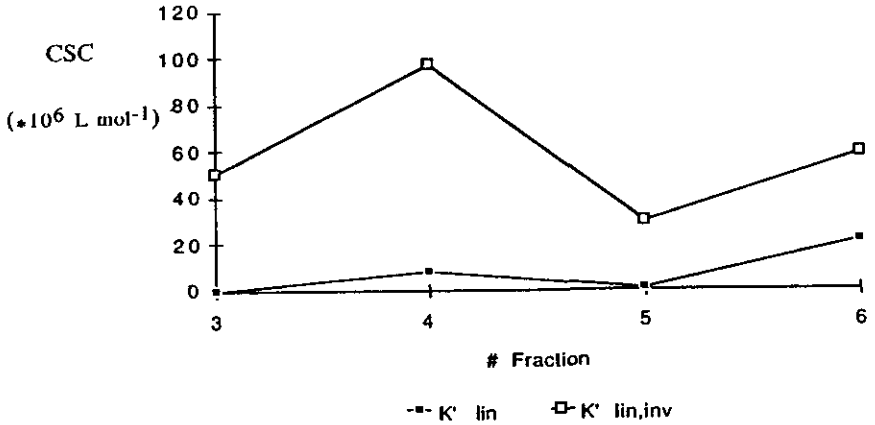


Graphique 4 La somme des $CC_{moy, norm}$ des fractions 4, 5, 6 et 7 en fonction des différentes stations analysées.

Diagram 4 *Sum of $CC_{moy, norm}$ of fractions 4, 5, 6 and 7 vs. the five different stations analyzed.*

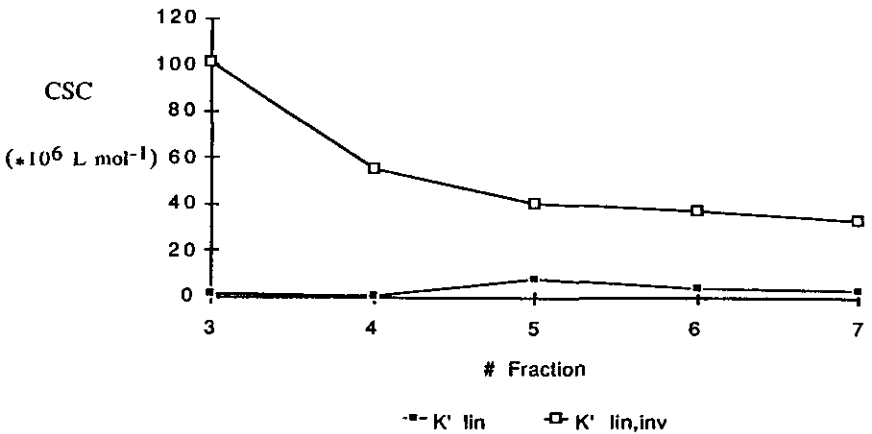
La valeur de CSC obtenue par la méthode linéarisée inverse (équation 9) est, en moyenne, un ordre de grandeur supérieure à celle obtenue avec la méthode linéarisée (équation 6). Ces dernières valeurs sont plus rapprochées de celles publiées pour d'autres rivières (BARBI *et al.*, 1986 ; VAN DEN BERG et KRAMER, 1979 ; APTÉ *et al.*, 1988). Nous n'avons observé aucune variation significative de la CSC pour les fractions issues de la colonne G-10 (voir *graphique 5*) et seulement une tendance à la baisse pour les fractions 4, 5, 6, 7 de la G-15 (voir *graphique 6*). Pour les fractions issues de la G-25 (voir *graphique 7*), la valeur moyenne de la CSC de la fraction 6 pour les cinq stations est nettement supérieure aux autres nous permettant d'avancer que

les ligands avec une masse moléculaire normale entre 700 et 1 800 g/mole (WANG, 1991) complexent les plus fortement avec les métaux lourds dans le milieu aqueux. Il faut noter que cette même fraction n'affiche pas de CC plus importante que les autres fractions (voir *graphique 1*), donc qu'il n'y a pas un plus grand nombre de ligands entre 700 et 1 800 g/mole dans le milieu aqueux.



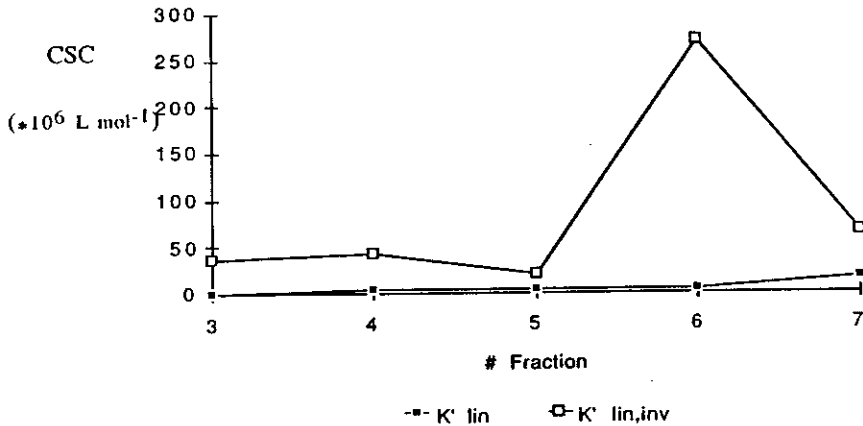
Graphique 5 Les valeurs moyennes, pour les cinq stations, de CSC obtenues par la méthode lin aris e et la méthode lin aris e inverse en fonction des différentes fractions de la colonne G-10.

Diagram 5 *CSC mean values for the five stations calculated by the linearized and the inverse linearized method vs. fraction number for G-10 column.*



Graphique 6 Les valeurs moyennes, pour les cinq stations, de CSC obtenues par la méthode lin aris e et la méthode lin aris e inverse en fonction des différentes fractions de la colonne G-15.

Diagram 6 *CSC mean values for the five stations calculated by the linearized and the inverse linearized method vs. fraction number for G-15 column.*



Graphique 7 Les valeurs moyennes, pour les cinq stations, de CSC obtenues par la méthode linéarisée et la méthode linéarisée inverse en fonction des différentes fractions de la colonne G-25.

Diagram 7 *CSC mean values for the five stations calculated by the linearized and the inverse linearized method vs. fraction number for G-25 column.*

Comme déjà souligné par VAN DEN BERG et KRAMER (1979), la comparaison des CSC obtenues par une méthode donnée avec d'autres dans la littérature met souvent en évidence des différences ; celles-ci peuvent facilement être dues à une température, une force ionique, un pH, un tampon ou simplement une méthode différente. BARBI *et al.* (1986) a démontré que, de toute façon, la CSC est toujours entachée d'une plus grande imprécision que la CC, ce qui correspond à nos observations. Nous dirons donc que la détermination de la CC par DPASV peut se révéler fiable en suivant une procédure bien établie, mais que la valeur de CSC obtenue conjointement n'est qu'une estimation de son ordre de grandeur.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé grâce au support financier du Programme d'Aide Institutionnelle à la Recherche de l'Université du Québec à Chicoutimi. Nous tenons à remercier I. SIMARD, E. FORTIN, S. SIMARD et J. LEGAULT pour leur patience à réaliser ce travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- APTE S.C., GARDNER M.J. and RAVENS-CROFT J.E., 1988. An evaluation of voltammetric titration procedures for the determination of trace metal complexation in natural waters by use of computer simulation, *Anal. Chim. Acta*, **212**, 1-21.
- BARBI M., MORELLI E., ORSINI F. et SERITTI A., 1986. Voltammetric measurements of complexation capacity of seawater, data analysis, *Envir. Techn. Lett.*, **7**, 201-214.
- CHAU Y.K., GACHTER R. and LUM-SHUE-CHAN K., 1974. Determination of the apparent complexing capacity of lake waters, *J. Fish. Res. Board Can.*, **31**, 1515-1519.
- COSSA D. et DESJARDINS C., 1984. Evolution de la concentration en mercure dans les crevettes du fjord du Saguenay (Québec) au cours de la période 1970-1983, *Rapport techn., 1984-01 Min. Pêches et Océans*, **32**, 8 p.
- CÔTÉ R., 1981. Variations saisonnières de la production primaire dans les eaux de surface de la rivière du Saguenay, *Hydrobiol.*, **83**, 3-10.
- D'ANGLEJAN B.F., 1970. Studies on particulate suspended matter in the Gulf of St. Lawrence, *MS Rep. Mar. Sci. Centre McGill Univ.*, **17**, 51 p.
- DRAINVILLE G., 1968. Le fjord du Saguenay : I. Contribution à l'océanographie, *Naturaliste Can.*, **95**, 4, 809-855.
- FENGEL D. et WEGENER G., 1983. *Wood, Chemistry, Ultrastructure. Reactions*, W. de Gruyter, New York, 613 p.
- LORING D.H., 1975. Mercury in the sediments of the Gulf of St. Lawrence, *Can. J. Earth Sci.*, **12**, 1219-1237.
- LORING D.H., 1976. The distribution and partition of zinc, copper and lead in the sediments of the Saguenay fjord, *Can. J. Earth Sci.*, **13**, 960-971.
- MEANS J.L., CRERAR D.A. and AMSTER J.L., 1977. Application of gel filtration chromatography to evaluation of organo-metallic interactions in natural waters, *Limnol. Oceano.*, **22**, 957-965.
- Québec, 1973. *Annuaire hydrologique, Direction générale des eaux. Ministère des Richesses Naturelles.*
- SUNDBY B. et LORING D.H., 1978. Geochemistry of suspended particulate matter in the Saguenay Fjord, *Can. J. Earth Sci.*, **15**, 1002-1011.
- VAN DEN BERG C. M.G. and KRAMER J.R., 1979. Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of Manganese dioxide, *Anal. Chim. Acta*, **106**, 113-120.
- WANG F.H., 1991. Variation spatiale de la matière organique dissoute en fonction du poids moléculaire nominal dans les eaux de la rivière Saguenay. *Mémoire de maîtrise*, UQAC, 120 p.
- WANG Z.D., PANT B.C. and LANGFORD C.H., 1990. Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid : notes on the origin of the color, *Anal. Chim. Acta*, **232**, 43-49.