

Université du Québec

INRS-eau

**Effets des UV-B sur la cinétique de libération des métaux traces (Cd)  
complexés par la matière organique**

Par

Roxanne Néron

B. Sc.

Mémoire présenté

pour l'obtention

du grade Maître ès Sciences (M. Sc.)

Jury d'évaluation

Examineur externe

Dr. David Lean  
Départ. de Biologie  
Université d'Ottawa

Examineur interne

Dr. Peter G.C. Campbell  
INRS-eau

Directeur de recherche

Dr. Jean-Christian Auclair  
INRS-eau

12 mai 1999

© droits réservés de Roxanne Néron, 1999

À la mémoire de Frédérick, où que tu sois, merci.

# REMERCIEMENTS

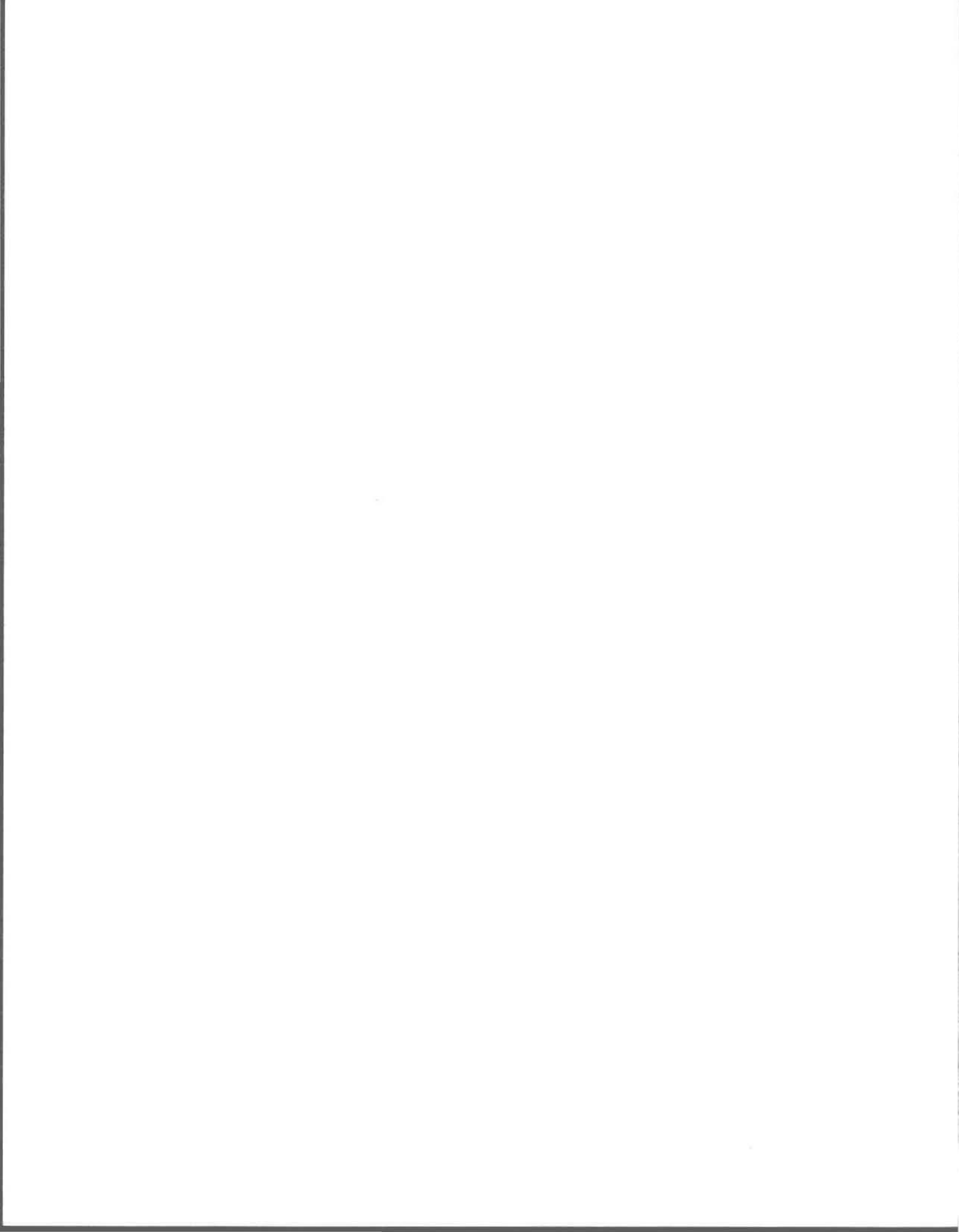
La réalisation de cette étude n'aurait pas été possible sans la présence de nombreuses personnes que j'aimerais remercier.

Tout d'abord, je désire remercier tout particulièrement M. Jean-Christian Auclair, en tant que directeur de recherche, pour son excellent encadrement et son entière disponibilité, qui ont été essentiels durant mon cheminement. J'aimerais également remercier M. Peter G.C. Campbell pour ses commentaires constructifs lors de la rédaction de cet ouvrage.

Je tiens aussi à remercier les techniciens et techniciennes de l'INRS-eau, tout spécialement, Michelle G. Bordeleau, Sylvie St-Pierre et Bernard Veilleux pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

Un merci scécial à Claude Fortin, sans qui, de nombreuses questions seraient restées sans réponse!

Enfin, j'aimerais remercier Francois Beauchamp pour son support moral et ses connaissances en chimie ainsi que ma famille pour le support moral et financier au cours de mes études universitaires.





## RÉSUMÉ

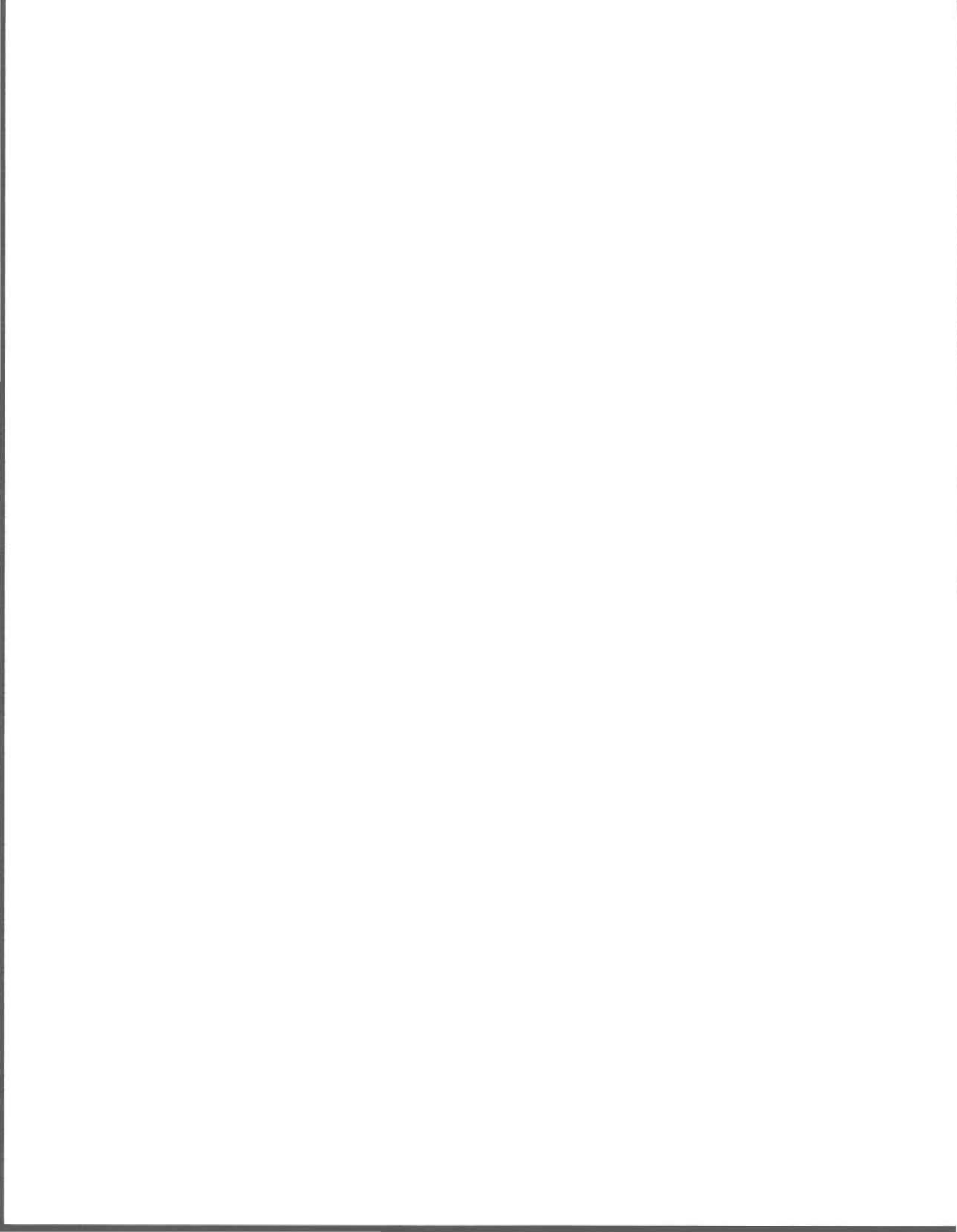
La disparition continue de la couche d'ozone a provoqué un accroissement de la radiation UV-B sur les milieux aquatiques. Par conséquent, l'importance des effets directs et indirects des UV-B sur ces milieux a également augmenté. Cette étude s'est donc intéressé plus particulièrement aux processus photochimiques liés aux substances humiques.

Lors de la photooxydation des substances humiques par les UV-B, les métaux complexés seraient libérés sous la forme d'ion métallique libre,  $M^{z+}$ . Ainsi, la concentration de ce dernier devrait s'accroître avec la dose UV-B, augmentant également sa biodisponibilité. Le but de cette étude était donc de quantifier cette libération de l'ion métallique libre ( $Cd^{2+}$ ) en fonction de la dose UV-B reçue par les échantillons. De plus, cette libération a été mise en relation avec la production de carbone inorganique.

L'intensité de la lampe UV-B utilisée a été mesurée à l'aide de l'actinométrie. D'ailleurs, cette intensité s'est révélé comparable à celle du soleil. Quant au dosage de l'ion libre, il a été réalisé à l'aide d'une méthode utilisant une résine échangeuse d'ions. La technique a été calibrée pour déterminer les concentrations de cadmium libre à un pH de 6,7 et à une force ionique de 10 mM.

La cinétique de la libération de l'ion métallique est une courbe exponentielle saturante avec l'équation suivante:  $\Delta[Cd^{2+}] = 2,0 [1 - \exp^{(-0,019[doseUV-B])}]$ . Quant à la production de carbone inorganique, elle est linéaire avec l'équation suivante:  $CID = 0,141doseUV-B + 3,319$ . Comme les courbes cinétiques de ces réactions sont différentes, il s'est avéré impossible de les mettre en relation. Par contre, cela indique probablement que les groupements fonctionnels mis en jeu sont différents pour les deux processus. La production de carbone inorganique proviendrait de la décarboxylation des groupements carboxyliques aliphatiques des acides fulviques tandis que celle de l'ion métallique, des groupements carboxyliques aromatiques ou des groupements thiols.

La conséquence réelle de cette libération de l'ion métallique est difficile à juger. En effet, cette étude a été réalisée à l'aide d'un milieu simple composé seulement d'acides fulviques contrairement au milieu naturel où l'on retrouve également des acides humiques. De plus, le brassage de l'épilimnion et l'apport de nouvelle matière organique diminuent peut-être l'importance de cette libération. Cependant, si elle se produisait réellement en milieu naturel, elle pourrait devenir de plus en plus préoccupante, surtout si la dégradation de la couche d'ozone se poursuit.



# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	iii
RÉSUMÉ .....	v
TABLE DES MATIÈRES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES .....	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xiv
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique.....	1
1.1.1 La radiation solaire.....	1
1.1.2 Les substances humiques.....	5
1.1.3 La photolyse de la matière organique.....	7
1.1.4 L'ion libre.....	10
1.2 Approche méthodologique.....	11
1.2.1 Actinométrie.....	11
1.3 Objectifs.....	15
2.0 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	17
2.1 Eau ultrapure, produits et appareils.....	17
2.2 Choix du milieu.....	18
2.2.1 Milieu artificiel.....	18
2.2.2 Milieux naturels.....	19
2.3 Contamination et exposition.....	20
2.4 Actinométrie.....	21
2.5 Dosage de l'ion libre.....	22
2.5.1 Principe théorique de la TEI.....	23
2.5.2 Modification de la TEI.....	25
2.5.3 Méthodologie et montage expérimental.....	25
2.6 Mesure de carbone inorganique dissous.....	27
2.6.1 Méthodologie.....	27

2.7 Modèles mathématiques d'équilibre chimique.....	28
3.0 RÉSULTATS.....	31
3.1 Spectre de la lampe UV-B .....	31
3.2 Actinométrie.....	33
3.3 Milieu artificiel .....	36
3.3.1 Calibration de la technique échangeuse d'ions .....	36
3.3.2 Mesure de l'ion libre .....	39
3.2.3 Mesure de carbone inorganique.....	42
3.4 Milieux naturels.....	45
4.0 DISCUSSION.....	51
4.1 Dose UV-B .....	51
4.2 Méthodologie .....	52
4.2.1 Calibration de la technique échangeuse d'ions .....	52
4.2.2 Mesure de carbone inorganique.....	53
4.3 Milieu artificiel .....	54
4.3.1 L'ion libre.....	54
4.3.2 Carbone inorganique.....	55
4.3.3 Libération du cadmium versus production de CID.....	57
4.4 Milieux naturels.....	58
4.5 Recommandations et perspectives.....	60
5. CONCLUSION.....	63
5.1 Méthodologie .....	63
5.2 Production de l'ion métallique et de carbone inorganique .....	64
6. BIBLIOGRAPHIE.....	67
7. ANNEXES .....	74
7.1 Paramètres pour le dosage du cadmium par four graphite à absorption atomique .....	74
7.2 Paramètres du dosage du carbone inorganique (CID) par chromatographie en phase gazeuse (GC).....	75
7.3 Résultats brutes .....	76
7.3.1 Actinométrie.....	76

7.3.2 Dosage de l'ion libre.....	78
7.3.3 Dosage du carbone inorganique.....	81
7.3.4 Autres expériences.....	83

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Composition chimique du milieu FRAQUIL .....	19
Tableau 3.1 : Intensité totale et UV-B mesurées à différents endroits sur la plaque agitatrice et pour les différents types de contenants utilisés à l'aide de l'actinométrie.....	35
Tableau 3.2 : Comparaison de l'intensité du PAR, des UV-A et des UV-B entre le soleil (midi solaire) et la lampe FS20T12 UV-B à une distance de 1 cm mesurées à l'aide d'un spectroradiomètre Optronics ainsi qu'à une distance de 18 cm mesurées à l'aide de l'actinométrie (au centre de la lampe). .....	35
Tableau 3.3 : Répartition des espèces de cadmium dans le milieu FRAQUIL selon MINEQL+ et en présence d'acides fulviques (6 mg/l) selon WHAM (n.d.: non déterminé) .....	38
Tableau 3.4 : Comparaison des coefficients de distribution du cadmium obtenus dans cette présente étude avec la TEI pour une force ionique de 10 mM avec le milieu FRAQUIL (n=9) et ceux obtenus par Fortin (1996) pour une force ionique de 200 mM à différents pH.....	38
Tableau 3.5 : Pourcentage de cadmium libre avant et après exposition mesuré à l'aide de la TEI.....	39
Tableau 3.6 : Paramètres de la relation exponentielle saturante entre la dose UV-B reçue et la libération de l'ion libre. ....	42
Tableau 3.7 : Coefficients de distribution à différents pH et à différentes forces ioniques pour le calcul de l'ion libre .....	45
Tableau 3.8 : Expériences avec le lac Bousquet et le lac St-Joseph à 200 mM de force ionique (eau échantillonnée en juin).....	47
Tableau 3.9 : Expérience avec le lac St-Joseph à une force ionique de 10 mM (eau échantillonnée en novembre).....	47
Tableau 3.10 : Expérience avec le lac Tarbell à pH 5,8 .....	48
Tableau 3.11 : Expérience avec le lac Tarbell à un pH de 6,7.....	49

Tableau 3.12 : Comparaison du pourcentage de Cd <sup>2+</sup> obtenu dans les différents milieux naturels avec ceux prédits par WHAM. ....	49
Tableau 7.1 : Paramètres du four pour le dosage de l'éluat par l'appareil Varian SpectrAA 300 .....	74
Tableau 7.2 : Paramètres du four pour le dosage de l'éluat par l'appareil Perkin Elmer SimAA 6000 .....	75
Tableau 7.3 : Paramètres pour le dosage du CID par GC.....	75
Tableau 7.4 : Coefficient d'extinction du complexe phénanthroline-ferreux.....	76
Tableau 7.5 : Intensité de la lampe mesurée par actinométrie pour les bouteilles d'un litre .....	76
Tableau 7.6 : Intensité de la lampe mesurée par actinométrie pour les bouteilles de 125 ml.....	77
Tableau 7.7 : Coefficient de distribution à pH 6,7 pour le cadmium avec FRAQUIL.....	78
Tableau 7.8 : Concentration de Cd <sup>2+</sup> en fonction de la dose UV-B reçue avec le milieu FRAQUIL.....	79
Tableau 7.9 : Production de CID en fonction de la dose UV-B reçue.....	81
Tableau 7.10 : Exemple de courbe de calibration pour les mesures de CID par GC.....	83
Tableau 7.11 : Coefficient de distribution à un pH de 6,7 pour le cadmium avec le lac St-Joseph (force ionique 11,6 mM) .....	83
Tableau 7.12 : Coefficient de distribution à un pH de 5,8 pour le cadmium avec le lac Tarbell (force ionique 10 mM) .....	84
Tableau 7.13 : Dosage de l'ion libre avec la TEI à une force ionique de 200 mM, un pH de 7,0 et un coefficient de distribution de 0,7 pour le lac Bousquet. ....	84
Tableau 7.14 : Dosage de l'ion libre avec la TEI à une force ionique de 200 mM, un pH de 7,0 et un coefficient de distribution de 0,7 pour le lac St-Joseph (échantillonné le 18/06/97).....	85
Tableau 7.15 : Dosage de l'ion libre avec ou sans exposition aux UV-B pour le lac St-Joseph à une force ionique de 10mM, à un pH de 6,7 et un coefficient de distribution de 4,8.....	86

Tableau 7.16 : Dosage de l'ion libre avec ou sans exposition aux UV-B pour le lac Tarbell à une force ionique de 10mM, à un pH de 5,8 et un coefficient de distribution de 4,62.....	87
Tableau 7.17 : Dosage de l'ion libre avec ou sans exposition aux UV-B pour le lac Tarbell à une force ionique de 10mM, à un pH de 6,7 (absence du calcul de $[Cd^{2+}]$ en raison du problème avec le coefficient de distribution) .....	88



## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Effets directs et indirects des UV-B sur le milieu aquatique du niveau moléculaire jusqu'à l'écosystème [adapté de Vincent and Roy 1993].	3
Figure 1.2: Structure moléculaire de l'acide humique proposée par Schulten et Schnitzer (1993).	6
Figure 1.3: Schéma de la photoxydation des substances humiques et de la formation de l'ion métallique libre	16
Figure 2.1 : Schéma de l'installation du matériel dans l'incubateur	21
Figure 2.2 : Schéma du montage de la TEI	26
Figure 3.1 : Profil du spectre solaire de 300 à 700 nm dans l'air et à l'intérieur d'une bouteille de Téflon.	31
Figure 3.2 : Comparaison de la distribution spectrale de la lampe UV-B T20 et du soleil a) de 300 à 800 nm b) de 280 à 320 nm	33
Figure 3.3 : Absorbance du complexe phénanthroline-ferreux en fonction de la concentration de $Fe^{2+}$	34
Figure 3.4 : Profil d'atteinte de l'état stationnaire entre le Cd et la résine en fonction du volume avec ou sans ajout de Ca et Mg (force ionique 10 mM) pour le lac St-Joseph.	37
Figure 3.5 : Augmentation de $Cd^{2+}$ en fonction de la dose UV-B cumulative reçue par l'échantillon.	41
Figure 3.6 : Production de carbone inorganique en fonction de la dose UV-B cumulative reçue par l'échantillon.	44

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

$\sigma$ et $\kappa$ :	Constantes de proportionnalité
$\epsilon$ :	Absorption molaire
$\alpha$ :	Coefficient d'atténuation du médium
$\epsilon$ :	Coefficient d'extinction
$\lambda$ :	Longueur d'onde
$\phi$ :	Rendement quantique
$\lambda_0$ :	Coefficient de distribution
A:	Absorbance
ADN:	Acide désoxyribonucléique
ARN:	Acide ribonucléique
b:	Longueur optique
c:	Concentration molaire
CFC:	Chlorofluorocarbone
CID:	Carbone inorganique dissous
COD:	Carbone organique dissous
$F_c$ :	Fraction de la lumière absorbée par le réactif
$F_s$ :	Fraction de la lumière absorbée par le système
GC:	Chromatographie en phase gazeuse
HDPE:	Polyéthylène à haute densité
$I_a$ :	Lumière absorbée par le système
$I_0$ :	Lumière entrant dans la cellule
$I_t$ :	Lumière transmise à travers la cellule
K:	Constante d'équilibre chimique
L:	Ligand
$M_{\text{éluat}}$ :	Métal présent dans l'éluat
MIL:	Modèle de l'ion libre
MOD:	Matière organique dissoute
$m_r$ :	Masse de résine
$M^{Z+}$ :	Ion métallique libre
NIST:	<i>National institute of standards and technology</i>
PAR:	Radiation photosynthétiquement disponible
R:	Résine échangeuse d'ions
S:	Surface
SH:	Substances humiques
TEI:	Technique d'échange ionique
UV:	Ultraviolets
V:	Volume
WHAM:	Windermere humic aqueous model

# 1. INTRODUCTION

---

## 1.1 Problématique

L'impact des ultraviolets (UV), spécialement les UV-B, sur le milieu aquatique a suscité beaucoup d'intérêt surtout depuis qu'on a constaté la dégradation de la couche d'ozone, située dans la stratosphère. Cette dégradation est causée par les polluants atmosphériques tels les chlorofluorocarbones (CFC). Cette situation entraîne une augmentation des UV-B atteignant la surface de la terre provoquant un accroissement du stress subit par les organismes aquatiques [Smith 1989; Häder and Worrest 1991].

La relation entre la dégradation de la couche d'ozone et l'augmentation des UV-B n'est pas linéaire, c'est-à-dire qu'une diminution de 50% de la couche d'ozone peut amener un accroissement de la radiation UV-B érythémale (i.e. provoquant une brûlure de la peau) de 100% [Madronich et al. 1995]. Depuis 1975 dans l'Arctique, la diminution de la couche d'ozone atteignait près de 12 %. En 1997, on parle d'une diminution de 45% [Wardle et al. 1997]. Au Canada, on a rapporté une augmentation de la radiation UV-B incidente de 4 à 5% par décennie [Wardle et al. 1997; Kerr and McElroy 1993]. D'ailleurs, c'est dans ces latitudes que l'on retrouve une large proportion des écosystèmes mondiaux d'eau douce. Ceux-ci sont particulièrement vulnérables à l'accroissement des UV-B en raison de leur faible profondeur (profondeur moyenne inférieure à 10 mètres) [Wetzel 1990 cité par Morris and Hargreaves 1997] et du brassage de l'épilimnion qui limite la disponibilité des refuges contre les UV-B [Williamson 1995].

### 1.1.1 La radiation solaire

La radiation solaire est constituée de la radiation visible (400-700 nm), des ultraviolets (280-400 nm) et de la radiation infrarouge (> 700 nm). La radiation visible, appelée aussi radiation photosynthétiquement disponible (PAR), représente la moitié du flux solaire atteignant la surface de la terre [Vincent and Roy 1993; Karentz et al. 1994].

Les ultraviolets sont divisés en trois bandes : les UV-C (190- 280 nm), les UV-B (280-320 nm) et les UV-A (320-400 nm). La proportion des radiations de moins de 290 nm gagnant la terre est négligeable en raison de l'absorption par les molécules d'oxygène et de l'atténuation par la couche d'ozone. Cette dernière est également la principale responsable de l'atténuation des UV-B tandis que les UV-A sont plutôt atténués par l'atmosphère [Vincent and Roy 1993 ; Karentz et al. 1994]. En plus de varier selon la couche d'ozone, l'intensité de la bande UV-B dépend aussi de la latitude, de la saison, du temps de la journée ainsi que de l'épaisseur de l'atmosphère [Frederick 1993]. En effet, sur une période de 24 heures, les facteurs dominants sont l'élévation du soleil au-dessus de l'horizon et la durée du jour. Évidemment, ceux-ci sont reliés à la position de l'orbite de la terre autour du soleil [Frederick 1993]. L'intensité peut également varier avec l'altitude, soit environ de 14 à 18% par 1000 mètres [Vincent and Roy 1993]. De plus, d'autres facteurs comme les gaz, les polluants particuliers dans l'air, les nuages et la brume peuvent influencer le flux solaire [Frederick 1993; Kerr and McElroy 1993].

On a longtemps pensé que les ultraviolets étaient atténués par l'eau et que par conséquent, il n'y avait pas d'effet significatif sur l'écosystème aquatique. Cependant, des études récentes ont montré que les UV pouvaient pénétrer jusqu'à plusieurs dizaines de mètres dans les eaux naturelles [Holm-Hansen et al. 1993]. En effet, la pénétration de ceux-ci dépend principalement de la concentration des composés organiques dissous, spécialement le matériel humique. Dans les lacs et étangs, où le matériel humique dissous est important, on remarque donc une forte atténuation des UV-B [Vincent and Roy 1993; Scully and Lean 1994].

Par ailleurs, même si les UV-B représentent moins de 1% de l'énergie solaire, il n'en demeure pas moins qu'ils sont très énergétiques et peuvent pénétrer à des profondeurs significatives dans les cours d'eau [Vincent and Roy 1993]. Les écosystèmes aquatiques sont donc exposés quotidiennement aux UV-B et cela même en l'absence du phénomène de la disparition de la couche d'ozone. En effet, il a été clairement démontré que sous des

conditions « normales » de couche d'ozone, les UV avaient un impact important sur les organismes [Karentz et al. 1994].

En fait, les UV-B ont une large gamme d'effets directs et indirects situés à différents niveaux et sur différents systèmes (figure 1.1). Dans le cas des effets directs, on parle, par exemple, de la formation de lésions au niveau des acides nucléiques (ARN et ADN), de photoproduits formés ayant des effets sérieux voir même potentiellement létaux ou mutagènes. Il peut aussi s'agir d'un dérèglement chronique des processus physiologiques fondamentaux comme la photosynthèse ou d'un stress physiologique aiguë pouvant mener à la mort. Cependant, il est important de spécifier que la plupart de ces effets ont été étudiés en laboratoire dans des conditions expérimentales parfois non représentatives du milieu naturel.

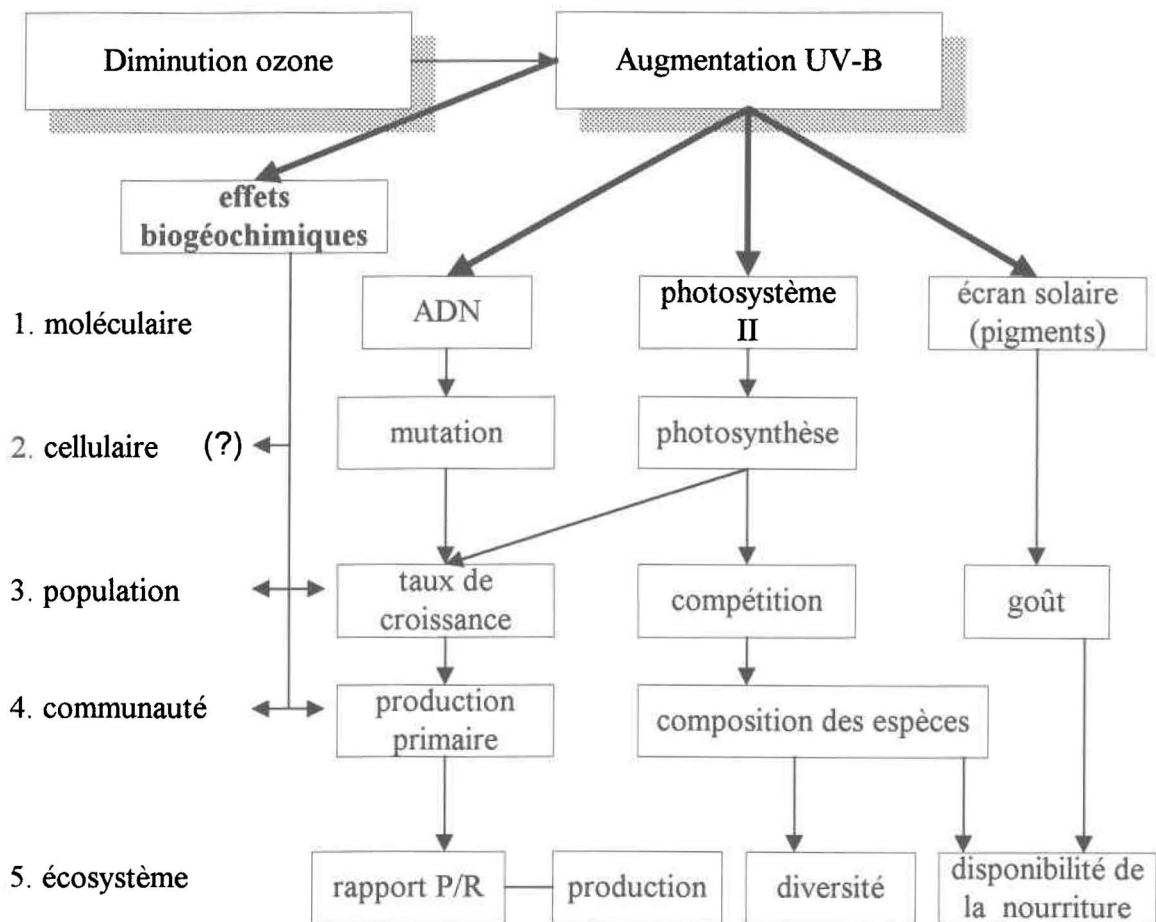


figure 1.1: Effets directs et indirects des UV-B sur le milieu aquatique du niveau moléculaire jusqu'à l'écosystème [adapté de Vincent and Roy 1993].

Il existe également une variété d'effets indirects affectant les réponses biologiques de l'écosystème aquatique, spécialement les effets biogéochimiques. On parle alors de processus photochimiques dont une partie seulement des réactions sont connues :

- 1) génération de produits transitoires tels peroxydes, superoxydes et radicaux hydroxyles potentiellement néfastes pour les organismes [Palenik et al. 1991; Mopper and Zhou 1990; Cooper et al. 1989];
- 2) dégradation de substances humiques en des composés de faible poids moléculaire [Kieber et al. 1989; Strome and Miller 1981; Wetzel et al. 1995; Lindell et al. 1995; Miller and Moran 1997];
- 3) libération de micronutriments (azote, phosphore, fer) qui proviennent des constituants organiques dissous pouvant stimuler la production aquatique [Francko and Heath 1982; Stewart and Wetzel 1981; Bushaw et al. 1996];
- 4) photodégradation de certains polluants qui réduisent ou augmentent le stress physiologique des organismes aquatiques [Zafiriou et al. 1984];
- 5) augmentation de la biodisponibilité de métaux complexés tels le fer et le manganèse (effets positifs) ou possiblement de métaux traces toxiques tel le cadmium (effets négatifs) [Karentz et al. 1994; Palenik et al. 1991].

L'étude des processus photochimiques a acquis une importance grandissante depuis l'accroissement anticipé de la radiation UV-B, d'où l'intérêt de mieux comprendre ces phénomènes. C'est pourquoi cette étude s'intéresse tout particulièrement à l'effet des UV-B sur la cinétique de libération des métaux traces toxiques (cadmium) complexés par les substances humiques.

### 1.1.2 Les substances humiques

Les substances humiques (SH) sont la composante majeure (80%) de la matière organique dissoute (MOD), laquelle peut être quantifiée en carbone organique dissous (COD) [Kulovaara 1996]. L'autre partie est constituée de sucres, de protéines et de lipides. Les SH sont composées d'environ 50% de carbone [Thurman 1985]. Leur contribution au contenu total de COD aquatique est de 50% (COD entre 4-8 mg/l ) dans la plupart des cours d'eau mais elles peuvent excéder 70% et 90% (COD 25 mg/l) dans les eaux riches en matière organique tels les marécages [Kulovaara 1996]. Généralement, on retrouve de 2 à 15 mg C/l dans les lacs et les rivières [Thurman 1985]. Les SH sont donc omniprésentes dans le milieu aquatique.

La nature de la matière organique varie considérablement selon son origine prédominante. Ainsi, on peut la diviser en deux classes: une labile et l'autre réfractaire. La partie labile est d'origine primaire dite autochtone; elle provient du phytoplancton, des macrophytes etc. Elle est également plus facile à dégrader par les bactéries. La partie réfractaire émane à la fois d'une source autochtone et d'une source allochtone; elle provient, entre autres, des tissus ligneux des plantes terrestres et de la repolymérisation de ces produits de dégradation dans le sol. Ceci explique donc pourquoi elle est plus récalcitrante à la dégradation bactérienne [Lindell et al. 1995]. De plus, on s'accorde pour dire que l'absorption de la lumière ultraviolette et la couleur jaune sont des propriétés caractéristiques des substances humiques [Frimmel 1994].

Les SH sont de nature hétérogène et ne peuvent être définies par une seule structure ou un seul poids moléculaire. Cependant, on sait qu'elles possèdent une structure aromatique cyclique avec des chaînes latérales aliphatiques, correspondant à l'acide pyruvique et à l'acide glycolique [Sigg 1992] (figure 1.2). Les principaux groupements fonctionnels des substances humiques sont des acides carboxyliques et des OH phénoliques.





La matière organique dissoute joue un rôle important dans le cycle biogéochimique du carbone et d'autres éléments réactifs en supportant l'activité bactérienne hétérotrophe, en complexant les métaux dans le milieu aquatique et en réduisant la transmission d'énergie à travers l'eau. En effet, les substances humiques sont les chromophores majeurs dans l'environnement aquatique et peuvent subir une variété de réactions photochimiques [Zuo and Jones 1997]. Les interactions entre la matière organique et la radiation solaire sont cependant complexes. D'un côté, elle protège les organismes en absorbant les UV, de l'autre, elle réagit avec ces derniers pour former des oxydants très réactifs (peroxyde, superoxyde, radicaux libres) pouvant être toxiques [Cooper et al. 1988].

Comme les rayons UV-B sont d'importants minéralisateurs, ils seraient responsables de la photolyse de la matière organique [Kieber et al. 1990 ; Palenik et al. 1991 ; De Haan 1993]. En effet, les courtes longueurs d'onde impliquent de fortes énergies. Par conséquent, elles possèdent un haut potentiel pour détruire la matière organique [Kulovaara et al. 1996]. L'énergie de ces longueurs d'onde est de  $95 \pm 4$  kcal mol<sup>-1</sup>, laquelle est suffisante pour briser des liens C-H sur les C alpha des alcools et des liens C-C en général [Kieber et al. 1990]. Cependant, Granéli et al. (1996b) indiquent que d'autres longueurs d'onde peuvent être actives tels les UV-A et possiblement le PAR. Selon Herndl et al. (1997), un tiers de la MOD est détruit par les UV-B tandis que les deux tiers sont détruits par des radiations supérieures à 320 nm.

### **1.1.3 La photolyse de la matière organique**

Dès le début des années 1900, les travaux de Whipple (1914) et plus tard ceux de Il'in et Orlov (1979 cité par Zepp 1988), démontrent que le soleil est responsable du blanchiment des eaux supérieures. Cependant, l'importance réelle de la photolyse solaire dans l'ensemble des activités chimiques des eaux naturelles n'était pas vraiment reconnue il y a à peine 30 ans. À travers les études photochimiques et à l'aide de la spectroscopie, les scientifiques ont réalisé que l'exposition solaire de la matière organique résulte en une riche variété de

processus photochimiques. Ainsi, les études récentes ont mis l'accent sur la nature de la photochimie qui se produit lorsque la matière organique absorbe la lumière.

La notion de photooxydation de la matière organique dans l'eau de mer a été introduite par Armstrong et al. en 1966 et plus tard appliquée en eau douce par Henriksen [Gjessing and Gjerdahl 1970]. On parle alors d'un phénomène de blanchiment, de réduction de la couleur de l'eau. Selon Gjessing and Gjerdahl (1970), 20% de la réduction de la couleur observée dans les lacs peut être causée par la photodégradation des substances humiques. Ce blanchiment est dû à la brisure des larges molécules organiques et des structures aromatiques en de plus petites unités de faible poids moléculaire tels les acides organiques, les sucres, et les acides aminés [Strome and Miller 1981]. On suggère donc que le rôle des UV sur le devenir des substances humiques ne devrait pas être négligé.

Ensuite, plusieurs études ont montré une diminution de l'absorbance à toutes les longueurs d'onde après une exposition aux UV [Chen et al. 1978; Strome and Miller 1981]. De plus, Strome and Miller (1981) constatent que le rapport de l'absorbance à 250/340 nm augmente avec la photolyse des SH. L'augmentation de ce rapport est principalement due à l'accroissement de la fraction des molécules de petites tailles. D'ailleurs, ce rapport a de nouveau été mentionné par De Haan (1993) qui, lui, constate aussi que le rapport 250/365 nm s'accroît. La mesure de l'absorbance ou le photoblanchiment de la MOD demeure le paramètre le plus rapide à déterminer.

Lors de la photolyse de la matière organique, on remarque également une perte de la fluorescence de 10 à 20 % [Kieber et al. 1990; Granéli et al. 1996a]. Les pertes d'absorbance et de fluorescence ne sont pas toujours accompagnées d'un changement de la concentration des substances humiques et par le fait même d'une perte de carbone organique dissous [Kouassi and Zika 1990; Zepp et al. 1995]. Ces fluctuations dans l'intensité de la fluorescence sont plutôt liées à un changement de poids moléculaire, c'est-à-dire à une transformation des substances humiques en des composés de faible poids moléculaire [Kieber et al. 1990]. Ces photoproduits sont des composés carbonyles tels la

formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l' $\alpha$ -céto-acide glyoxylate [Mopper and Stahovec 1986 ; Kieber et al. 1989, 1990 ; Mopper et al. 1991] ou encore des acides carboxyliques, l'oxalate, le formate, le succinate et l'acétate [Backlund 1992; Allard et al. 1994; Dahlén et al. 1996].

La photodécomposition des substances humiques a un effet potentiellement positif. En effet, la production bactérienne est stimulée par les composés carbonyles (composés plus labiles) nouvellement libérés dans le milieu par la photodégradation des composés réfractaires [Wetzel et al. 1995 ; Kieber et al. 1989 ; Lindell et al. 1995]. Ainsi, la photodégradation des substances humiques a un rôle écologique, une importance sur la chaîne alimentaire et par conséquent influence le cycle du carbone [Kieber et al. 1990]. Cependant, Lindell et al. (1996) ont également remarqué une inhibition de la production bactérienne par les UV due aux dommages cellulaires directs et possiblement à une photoproduction de substances inhibitrices (superoxyde, peroxyde d'hydrogène).

Par ailleurs, la photodégradation de la matière organique dans les eaux naturelles ne résulte pas seulement en un changement des propriétés optiques et de la production de composés à faibles poids moléculaires. Il y a également formation de gaz traces par les processus photochimiques, avec une perte potentielle vers l'atmosphère. On parle entre autres de la production de monoxyde de carbone (CO) [Mopper et al. 1991; Valentine and Zepp 1993] et de carbone inorganique dissous ou CID (CID est défini comme étant la somme de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_2^{-2}$  dissous) [Miller and Zepp 1992; Allard et al. 1994; Salonen and Vahätalo 1994; Granéli et al. 1996b]. Selon Miller and Zepp (1992), la production de  $\text{CO}_2$  représente 20 à 50% celle du CO, 1 à 2% de tous les autres produits et moins de 1% comme résultat de la photooxydation de la matière organique. Salonen and Vahätalo (1994) pensent que les mesures directes de production de CID pourraient être un outil très utile pour l'étude de la photolyse de la matière organique.

Enfin, on note la formation de radicaux libres comme le peroxyde d'hydrogène et le superoxyde [Cooper et al. 1989; Mopper and Zhou 1990]. Bushaw et al. (1996) constatent qu'il y a également production de composés riches en azote tel l'ammonium, la source

d'azote préférentielle des organismes aquatiques. De plus, la photodégradation de la matière organique peut libérer des nutriments essentiels tels le fer ou le phosphore, liés ou adsorbés à celle-ci, et stimuler la production primaire et la production secondaire bactérienne [Francko and Heath 1982; Stewart and Wetzel 1981].

#### 1.1.4 L'ion libre

Comme il a été mentionné précédemment, une des propriétés des substances humiques est leur capacité à complexer les métaux traces. En fait, les substances humiques contribuent à réguler la biodisponibilité et la toxicité des métaux [Perdue 1989]. Le terme complexation correspond à la formation d'un lien électrostatique ou covalent entre l'ion complexé et ou les atomes coordonnants du site de complexation [Buffle and De Vitre 1994]. Par ailleurs, la spéciation se définit comme la distinction entre les différentes formes possibles (espèces) d'un élément [Sigg et al. 1992].

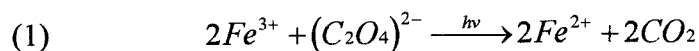
En effet, Morel (1983) observe la diminution de la toxicité du métal en présence d'agent chélatant. Ainsi, selon le modèle de l'ion libre (MIL), la réponse biologique à un métal serait en fonction de la concentration de l'ion métallique libre ( $M^{z+}$ ) plutôt que de la concentration totale des métaux dissous  $[M]_T$  ou de la concentration de métal complexé  $[ML]$  [Benedetti et al. 1996 ; Buffle and DeVitre 1994]. Des expériences menées en laboratoire, dans des milieux synthétiques (sans substances humiques) montrent que pour des métaux comme le Cu, le Cd et le Zn, et pour plusieurs organismes, la toxicité, la nutrition et la prise en charge des métaux traces sont premièrement en fonction de l'ion métallique libre [Campbell 1995]. Cependant, plusieurs expériences récentes ont rapporté quelques exceptions au MIL, c'est-à-dire que la réponse biologique à l'exposition de métaux varie en fonction de  $[ML]$  plutôt que  $[M^{z+}]$  [Campbell 1995; Buffle and DeVitre 1994]. On parle alors de la formation de complexes ternaires à la surface biologique [Wilkinson et al. 1990, 1993]. L'application du MIL en milieu naturel demeure donc incomplète.

De plus, il n'est pas évident que ce modèle s'applique à des systèmes contenant de la matière organique dissoute naturelle. La MOD est multifonctionnelle et son rôle ne se limite pas qu'à complexer les métaux en solution. Néanmoins, l'ion libre a une influence importante sur le milieu aquatique. Il importe donc de comprendre tous les phénomènes s'y rattachant.

## 1.2 Approche méthodologique

### 1.2.1 Actinométrie

La dose UV-B reçue par les échantillons lors des expositions est un paramètre essentiel dans cette étude. Pour ce faire, l'intensité de la lumière incidente a été déterminée à partir de quelques principes photochimiques et de la technique d'actinométrie développée par Hatchard et Parker en 1956 [Murov and Dekker 1973 ; Parker 1968]. Cette technique utilise comme photolyte le ferrioxalate de potassium ( $K_3Fe(C_2O_4)_3$ ). Exposé à une source lumineuse, l'ion ferrique ( $Fe^{3+}$ ) est réduit en ion ferreux ( $Fe^{2+}$ ). La réaction photochimique nette est la suivante:



On peut calculer la concentration molaire de  $Fe^{2+}$  produit via la formation d'un complexe orangé avec la phénanthroline et la détermination de l'absorbance de ce complexe à 510 nm:

$$(2) \quad c = \frac{A}{b\varepsilon}$$

où A = absorbance;

$\varepsilon$  = coefficient d'extinction (l/mol/cm);

c = concentration molaire (mol/l);

b = longueur optique (cm).

Par la suite, la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  produite est reliée à une intensité lumineuse. Pour ce faire, il est nécessaire d'introduire quelques principes fondamentaux de photochimie. D'abord, la loi de Grotthus-Draper, la première loi de la photochimie, stipule que seules les radiations qui sont absorbées par le système peuvent être efficaces dans la production d'un changement chimique. Ainsi, il est essentiel de connaître la quantité de lumière absorbée par celui-ci.

Pour décrire la lumière absorbée par le système ( $I_{a\lambda}^*$ ), on soustrait l'intensité de la lumière transmise à travers la cellule ( $I_{t\lambda}$ ) à celle entrant dans la cellule ( $I_{o\lambda}$ ):

$$(3) \quad I_{a\lambda}^* = I_{o\lambda} - I_{t\lambda}$$

Puis, en utilisant la loi de Beer-Lambert décrivant le taux d'absorption de la lumière d'un médium à une longueur d'onde donnée:

$$(4) \quad I_{t\lambda} = I_{o\lambda} \left( 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda [c])l} \right)$$

où  $\alpha_\lambda = \sigma_\lambda / 2,303 =$  coefficient d'atténuation du médium ( $\text{cm}^{-1}$ ),

$\epsilon_\lambda = \kappa_\lambda / 2,303 =$  absorption molaire ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),

$\sigma_\lambda$  et  $\kappa_\lambda$  étant des constantes de proportionnalité,

$[c] =$  concentration molaire du réactif,

$l =$  longueur de la cellule optique (cm),

et en l'intégrant à l'équation (3):

$$(5) \quad I_{a\lambda}^* = I_{o\lambda} - I_{o\lambda} \left( 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda [c])l} \right)$$

$$(6) \quad I_{a\lambda}^* = I_{o\lambda} \left( 1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda [c])l} \right)$$

on peut déterminer un facteur,  $F_{s\lambda}$ , correspondant à la fraction de la lumière absorbée par le système:

$$(7) \quad F_{s\lambda} = (I_{\alpha\lambda}^*/I_{o\lambda}) = (1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda [c])l})$$

Dans le calcul de l'intensité lumineuse, il faut également tenir compte d'un autre facteur correspondant à la fraction de la lumière absorbée par le réactif,  $F_{c\lambda}$ :

$$(8) \quad F_{c\lambda} = \epsilon_\lambda [c] / (\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda [c])$$

Par ailleurs, la loi de Stark-Einstein, la seconde loi de la photochimie, stipule que chaque molécule prenant part directement dans une réaction photochimique induit par la lumière, absorbe un quanta ou un photon de lumière. Pour exprimer la relation entre le nombre de molécules subissant la réaction et le nombre de photons absorbés, la notion de rendement quantique ( $\phi_\lambda$ ), à une longueur d'onde donnée, est introduite:

$$(9) \quad \phi_\lambda = \frac{\text{nombre de molécules qui photoréagissent}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

où le numérateur et le dénominateur réfèrent au même temps et aux mêmes unités de volume. Comme un Einstein correspond à une mole de photons, c'est-à-dire à  $6,023 \times 10^{23}$  photons, on a également l'équation suivante:

$$(10) \quad \phi_\lambda = \frac{\text{nombre de moles qui photoréagissent}}{\text{nombre de Einsteins absorbés}}$$

Le rendement quantique donne donc le nombre de molécules subissant une transformation chimique par photon de lumière absorbé. Dans cette étude, en connaissant le nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  produit et le rendement quantique (le rendement quantique utilisé ici est de 1,24 [Murov and Dekker 1973]), on peut déterminer la quantité de lumière absorbée.

Ainsi, en connaissant la quantité de lumière absorbée ( $I_{a\lambda}$ ), la surface irradiée (S), le volume (V) et en tenant compte des deux facteurs F, on peut calculer l'intensité de la lumière incidente à l'aide de l'équation (11):

$$(11) \quad I_{o\lambda} = \frac{I_{a\lambda}}{(S/V)F_{s\lambda}F_{c\lambda}}$$

Cependant, on peut négliger les deux facteurs F. En effet, selon l'équation 12, l'absorbance, A, est égale à:

$$(12) \quad A = (\alpha_{\lambda} + \epsilon_{\lambda} [c])l$$

Étant donné que l'actinomètre utilisé absorbe fortement la lumière, son absorbance est supérieure à deux. Le terme  $10^{-(\alpha_{\lambda} + \epsilon_{\lambda} [C])l}$  de l'équation (7) se retrouve donc nettement inférieur à 1, et  $F_{s\lambda}$  est alors égal à 1. De plus, puisque toute la lumière est essentiellement absorbée par le réactif, le terme  $\epsilon_{\lambda} [C]$  de l'équation (8) est nettement supérieur à  $\alpha_{\lambda}$  et  $F_{c\lambda}$  est alors égal à 1. On se retrouve donc avec l'équation finale suivante:

$$(13) \quad I_{o\lambda} = I_{a\lambda}(V/S)$$

Enfin, les facteurs F seront égales à 1 si les longueurs d'onde utilisées sont inférieures ou égales à 436 nm. Au-dessus de ces longueurs d'onde, il serait important de considérer ces facteurs car la valeur de ceux-ci sera significativement différente de 1. L'actinomètre ferrioxalate de potassium est normalement utilisé dans la gamme de 254-500 nm.

À noter que l'ion ferrique ne forme qu'un faible complexe avec la phénanthroline, lequel est transparent à 510 nm. De plus, la technique d'actinométrie permet de tenir compte de la géométrie du contenant utilisé lors des expositions. Enfin, elle est facile d'utilisation et rapide. Par contre, les temps de radiation sont très courts et par conséquent, il faut que



l'intensité des lampes soit constante dans le temps afin que les doses reçues soient facilement extrapolées à des périodes plus longues. Il faut également que l'expérimentation se déroule dans une pièce noire car l'actinomètre est sensible à la radiation visible.

### 1.3 Objectifs

Avec l'augmentation importante, dans les prochaines décennies, des UV-B gagnant la surface terrestre, il est essentiel de mieux comprendre tous les processus photochimiques qu'ils engendrent. Jusqu'à présent, peu d'études ont montré les conséquences biogéochimiques d'un accroissement des rayons UV-B sur les milieux aquatiques, particulièrement en ce qui concerne la biodisponibilité des métaux traces toxiques comme le cadmium.

Lors de la photodégradation des substances humiques par les UV-B, l'ion métallique complexé par celles-ci devrait être libéré. Ainsi, il y aurait une augmentation de l'ion libre et par conséquent une augmentation de sa biodisponibilité (figure 1.3). L'objectif principal de cette étude est donc de quantifier la courbe dose-réponse entre la dose UV-B et la formation de l'ion libre ( $\text{Cd}^{2+}$ ). De plus, on essayera de mettre en évidence la relation entre cette libération de l'ion métallique et la production de carbone inorganique dissous en fonction de la dose d'UV-B reçue par l'échantillon.

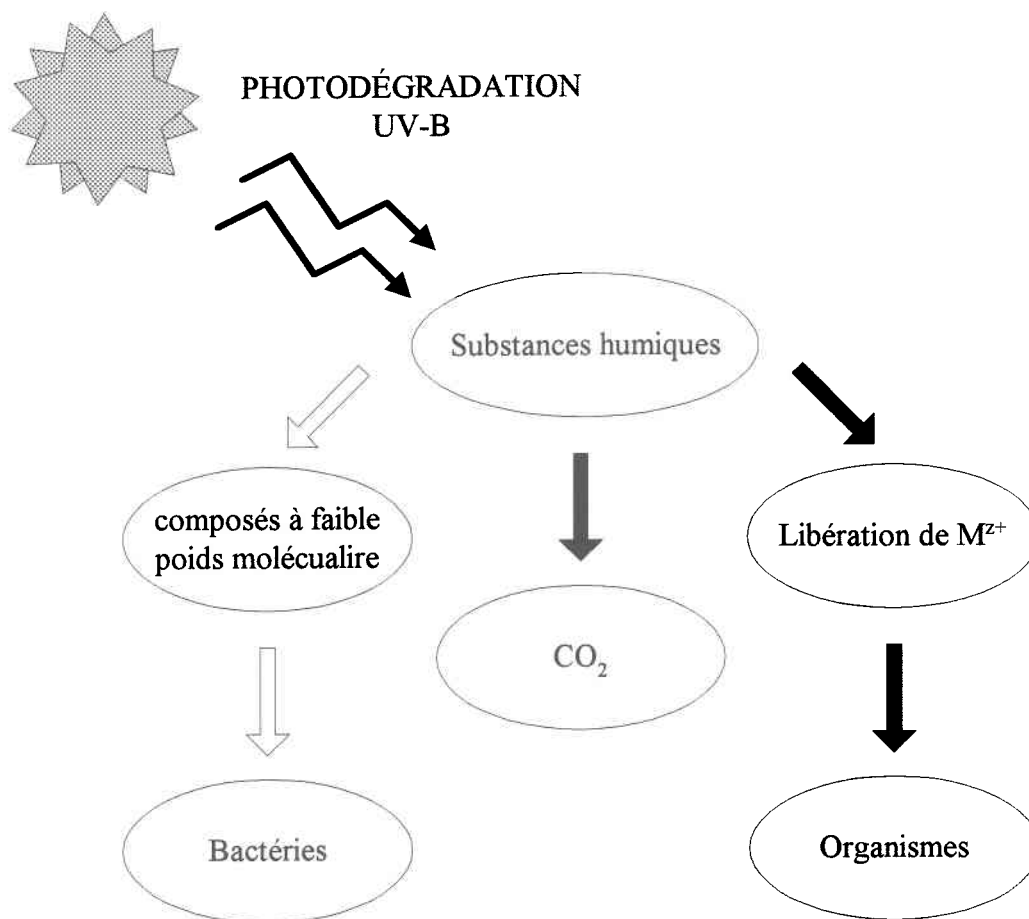


figure 1.3: Schéma de la photoxydation des substances humiques et de la formation de l'ion métallique libre

## 2.0 MATÉRIEL ET MÉTHODES

---

### 2.1 Eau ultrapure, produits et appareils

L'étude des métaux traces nécessite plusieurs précautions pour éviter toute contamination provenant de la vaisselle ou toute perte de métaux par adsorption sur la vaisselle. Ainsi, tous les contenants utilisés dans cette étude sont faits soit de polyéthylène haute densité (HDPE) ou de Téflon. Avant chaque utilisation, ils sont déposés au moins 24 heures dans un bain d'acide  $\text{HNO}_3$  10-15%, rincés sept fois avec de l'eau ultrapure et séchés sous une hotte à flux laminaire. L'eau ultrapure provient d'un système commercial (Barnstead) de purification pour usage analytique (résistivité  $\cong 18 \text{ mohms cm}^{-1}$ ). Il consiste en des résines échangeuses d'ions, des colonnes d'adsorption au charbon et des membranes filtrantes à 0,2  $\mu\text{m}$ . Quant aux produits utilisés tels l'acide nitrique (BDH *Aristar*), l'hydroxyde de sodium (BDH *Aristar*), le nitrate de sodium (BDH *Analar*) et autres, ils étaient tous de bonne qualité notamment pour leurs faibles concentrations en métaux traces. Lors de la méthode d'actinométrie, le réactif utilisé est la 1,10-phénanthroline monohydraté (ACS reagent, SIGMA).

La balance à plateau *Sartorius* ainsi que les pipettes *Pipetman* ou *Finnpipette* ont servi à mesurer les poids et les volumes respectivement lors de la préparation de solutions. Quant au pH-mètre utilisé, il s'agit d'un *Fisher Accumet modèle 805MP* et l'électrode combinée d'une *AccupHast*, également de *Fisher*. Des tampons de pH 4,00 et 7,00 (*Fisher*) ont servi à la calibration de celui-ci.

Le dosage des métaux traces a été fait au spectrophotomètre à absorption atomique au four graphique (*THGA graphite furnace SIMAA 6000 Perkin Elmer* ou *Varian SpectrAA 300*). Pour la calibration, les étalons de cadmium ont été faits à partir d'étalons 1000 ppm (*VWR*) et avaient la même matrice que les échantillons. Quant à l'analyse du carbone inorganique, elle a été faite par chromatographie en phase gazeuse (*GC Perkin Elmer Sigma 300 HWD chromatograph et intégrateur Shimadzu C-R3A*). Enfin, les mesures d'absorbance ont été faite à l'aide du spectrophotomètre UV-visible (*Varian DMS 200*).

## 2.2 Choix du milieu

### 2.2.1 Milieu artificiel

La réalisation de cette étude s'est faite à partir de FRAQUIL, un milieu simple de culture d'algues représentant le milieu lacustre [Morel et al. 1975]. Ce choix a été fait car il est bien défini au niveau de sa composition chimique et de sa spéciation. La préparation de FRAQUIL a été effectuée à l'aide de six solutions stocks stériles ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) et de manière à obtenir une force ionique de 10 mM (tableau 1.1). Enfin, la concentration d'acide fulvique laurentien était de 6 mg/l (environ 2,6 mg C /l) et le pH de 6,7. Ce sont des conditions qui sont à la fois réalistes et représentatives de la force ionique et de la concentration en COD des lacs du Bouclier canadien. L'acide fulvique laurentien a été choisi en raison de sa disponibilité et de son utilisation lors du développement de la technique d'échange ionique Fortin (1996). Le fournisseur est *Ecolinc inc.* La densité de charge de l'acide fulvique laurentien est évaluée entre 5,8 et 11 meq/g pour un pH variant entre 5 et 10 et une force ionique de 0,2 M (Glaus et al. 1995). La concentration en cadmium totale était de 8,9 nM. L'ajout d'une telle concentration permet de ne pas excéder la capacité de complexation des acides fulviques, de demeurer dans des concentrations réalistes (ex : lacs exposés aux retombées atmosphériques en Abitibi; [Tessier et al. 1993]) et d'être facile à mesurer par la technique échangeuse d'ions. De plus, le cadmium a un effet toxique important sur la biologie [Borgmann et al. 1989; Borgmann et al. 1991; Bryan and Langston 1992].

Tableau 1.1 : Composition chimique du milieu FRAQUIL

Ion	Concentration (M)
Na	$8,29 \times 10^{-3}$
Mg	$1,50 \times 10^{-4}$
K	$2,00 \times 10^{-5}$
Ca	$2,50 \times 10^{-4}$
Cl	$5,01 \times 10^{-4}$
NO <sub>3</sub>	$8,10 \times 10^{-3}$
SO <sub>4</sub>	$1,50 \times 10^{-4}$
CO <sub>3</sub>	$1,50 \times 10^{-4}$
PO <sub>4</sub>	$1,00 \times 10^{-5}$

### 2.2.2 Milieux naturels

Dans cette étude, quelques expériences ont été réalisées avec des eaux naturelles. Ainsi, une partie de la calibration de la TEI a également été effectuée avec le lac St-Joseph situé dans la région de Québec (46°55'N, 71°40'O). Il s'agit d'un lac au pH de 6,7 et une concentration d'environ 2,9 mg C/l de COD. La concentration «naturelle» totale de cadmium dissous est très faible : 0,15 nM. Environ 40 litres d'eau de surface ont été échantillonnés dans des contenants de plastique de 20 et 10 litres et assez loin de la rive pour éviter de ramasser trop de débris grossier. Les contenants étaient préalablement lavés avec du méthanol, rincés cinq fois, puis lavés avec du HCL 10% et rincés sept fois pour enlever toute trace d'acide. Une fois rempli d'eau, les contenants étaient mis dans un sac noir pour être protégés de la lumière afin d'éviter toute réaction photochimique. Par la suite, l'eau était filtrée le plus rapidement possible pour éviter la dégradation bactérienne de la matière organique à l'aide d'un filtre Gelman Science Suporcap-100 0,2 µm stérile. Le filtre avait d'abord été lavé avec HCl 10% pour enlever toute trace d'impureté tels les métaux traces. Enfin, l'eau était conservée à l'obscurité dans une chambre à 4°C.

De plus, des expositions aux lampes artificielles et à la radiation naturelle ont été réalisées avec l'eau provenant du lac St-Joseph, du lac Tarbell et du lac Bousquet. Ce dernier est un lac de l'Abitibi (48°14'N, 78°34'O), de pH 6,4, une concentration en COD de 14,6 mg C/l et une concentration totale en cadmium dissous de 2,4 nM. Quant au lac Tarbell, il est situé dans la réserve de Port-Neuf (47°18'N, 72°27'O), possède un pH de 5,8 et une concentration en COD de 7,3 mg/l. Toutes les procédures d'échantillonnage, de filtration et de conservation étaient les mêmes que celles du lac St-Joseph.

Enfin, l'ajustement de la force ionique à 10 mM des milieux naturels, effectué après la période d'irradiation, s'est fait à l'aide de solutions ultrapures (*Alfa AESAR Puratronic*) de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{NaNO}_3$  de façon à obtenir les mêmes concentrations que celles du milieu FRAQUIL. L'ajout de cadmium a également été fait à différentes concentrations selon les expériences.

## 2.3 Contamination et exposition

Avant de procéder aux expériences, on laissait équilibrer les échantillons (milieux artificiels et naturels) pendant 24 heures à la température de la pièce et à l'atmosphère sous la hotte à flux laminaire. De plus, une nouvelle vérification du pH était faite avant chaque exposition. Ensuite, les expositions étaient effectuées à l'aide d'une lampe UV-B (FS20T12- UV-B médical lamp, USA). Afin de maintenir la température des échantillons constante durant les expositions, les expériences ont été réalisées dans un incubateur maintenant la température à environ 17°C. De plus, les échantillons étaient agités constamment à l'aide d'une plaque agitatrice (figure 2.1). Pour chaque échantillon exposé correspondait un échantillon témoin, c'est-à-dire qu'un échantillon d'un litre était séparé en deux parties de 500 ml, une pour le témoin et une pour l'exposé. Lors de l'exposition, il y avait donc un groupe exposé et un groupe témoin, ces derniers étant enveloppés dans du papier d'aluminium. Pour les mesures de l'ion libre, les expériences se faisaient avec des bouteilles de Téflon d'un litre tandis que

les mesures de CID avec des bouteilles de Téflon de 125 ml. La dose totale reçue par les échantillons a été mesurée pour chaque type de bouteille par actinométrie.

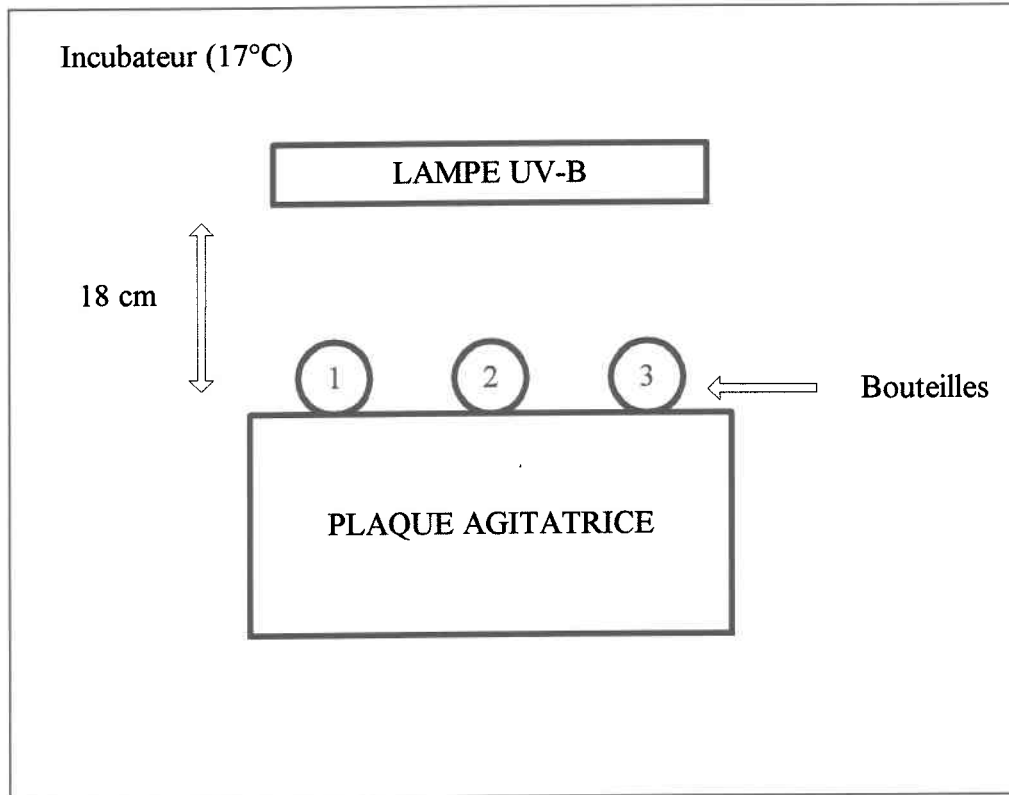


figure 2.1: Schéma de l'installation du matériel dans l'incubateur

Pour les expériences de libération de l'ion libre, une fois l'exposition terminée, les échantillons étaient placés à l'obscurité au moins 12 à 24 heures pour permettre une rééquilibration avant le dosage l'ion libre. Enfin, lors des manipulations avec les lampes UV, le port de lunette protectrice aux UV et des gants ont été utilisés pour éviter l'exposition inutile et dangereuse au manipulateur.

## 2.4 Actinométrie

La détermination de la dose UV-B totale reçue par les échantillons a été réalisée à l'aide de l'actinométrie, technique développée par Hatchard et Parker en 1956 [Murov and Dekker

1973 ; Parker 1968]. La procédure utilisée est celle modifiée à partir de Hatchard et Parker par Murov et Dekker (1973).

Tout d'abord, le coefficient d'extinction pour le complexe phénanthroline-ferreux a été déterminé comme décrit dans Murov et Dekker (1973). Puis, l'actinomètre a été préparée à partir d'une solution de sulfate de fer ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) (0,2 M) et d'oxalate de potassium ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) (1,2 M). Pour déterminer la concentration exacte en  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , une mesure de la concentration en fer a été réalisée par absorption atomique à la flamme ou par spectroscopie d'émission au plasma. Par la suite, une solution de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de 6 fois la molarité de celle de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  était faite. Le reste du protocole expérimental est identique à celui de Murov et Dekker (1973). Les mesures de production de  $\text{Fe}^{2+}$  ont été effectuées au 5 et 10 minutes.

Pour les bouteilles de Téflon de 1 litre destinées au mesure de l'ion libre, la dose UV-B a été déterminée à trois endroits sur la plaque agitatrice tandis que six endroits ont été faits pour les bouteilles de 125 ml destinées au dosage du CID.

Enfin, les intensités mesurées par actinométrie ont été comparées avec le spectre de la lampe UV-B ainsi que celui solaire. La lampe et ces spectres mesurés à l'aide d'un spectroradiomètre Optronics modèle 752 ont été fournis par Dr D.R.S. Lean (Département de biologie, Université d'Ottawa).

## 2.5 Dosage de l'ion libre

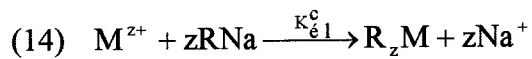
Il existe différentes méthodes pour déterminer la concentration de l'ion libre, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. Dans cette étude, la technique par échange ionique (TEI) en mode semi-automatique développée par Fortin (1996) a été privilégiée. Cette dernière utilise une résine échangeuse de cations. Elle est relativement sensible car elle permet de mesurer des concentrations de  $\text{Cd}^{2+}$  aussi faible que 64 pM. Selon Fortin (1996),



elle est rapide, sélective, et il n'y a aucun biais causé par l'adsorption de la matière organique sur la résine. Par contre, l'un des inconvénients est l'ajout d'un électrolyte qui pourrait modifier l'équilibre chimique et l'activité des différents ions. En fait, l'impact de la force ionique reste encore à être déterminé car il existe de nombreuses contradictions dans la littérature [Fukushima et al. 1994; Glaus et al. 1995]. Néanmoins, elle demeure la meilleure technique pour déterminer la concentration de  $\text{Cd}^{2+}$  en eau douce [Fortin 1996].

### 2.5.1 Principe théorique de la TEI

Le principe de la TEI est le suivant : à mesure que le métal  $\text{M}^{z+}$  se lie à la résine échangeuse d'ions (sous forme sodique  $\text{RNa}$ ), les contre-ions (ici le sodium) sont largués en solution  $[\text{zNa}^+]$  comme le montre la réaction (14):



La résine captera la quantité de métal proportionnelle à la concentration de métaux libres. À l'état stationnaire, le taux d'adsorption du métal est égal au taux de désorption. À ce moment-là, on récupère les métaux en lixiviant la résine avec de l'acide nitrique.

De cette équation (14), on peut identifier une constante d'équilibre  $K_{\text{é}1}^c$  conditionnelle à une force ionique et à un pH donné:

$$(15) \quad K_{\text{é}1}^c = \frac{[\text{R}_z\text{M}][\text{Na}^+]^z}{[\text{M}^{z+}][\text{RNa}]^z}$$

L'ajout d'un électrolyte tel le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) en forte concentration permet de garder les concentrations de Na constantes, en solution  $[\text{Na}^+]^z$  et sur la résine  $[\text{RNa}]^z$ . En fixant la force ionique et le pH, on peut alors regrouper ces éléments invariables sous une nouvelle constante nommée  $\lambda_{\text{o,i,pH}}$  exprimée en  $\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$ :

$$(16) \quad \lambda_{o,i,pH} = K_{\text{él}}^c \frac{[\text{RNa}]^z}{[\text{Na}^+]^z} = \frac{[\text{R}_z\text{M}]}{[\text{M}^{z+}]}$$

Cette constante représente le coefficient de distribution du métal entre la résine  $[\text{R}_z\text{M}]$  et la concentration de l'ion métallique libre en solution  $[\text{M}^{z+}]$ .

Une fois qu'on a lixivié la résine avec un volume d'acide (V), on mesure le contenu en métal de cet éluat  $[\text{M}_{\text{éluat}}]$ . Comme on connaît le poids exact de la résine ( $m_r$ ), il est possible de calculer  $[\text{R}_z\text{M}]$  à l'aide de l'équation (17):

$$(17) \quad [\text{R}_z\text{M}] = \frac{[\text{M}_{\text{éluat}}]V}{m_r}$$

Si on combine les équations 16 et 17, on obtient l'équation générale suivante :

$$(18) \quad [\text{M}^{z+}] = \frac{[\text{M}_{\text{éluat}}]V}{\lambda_{o,i,pH} m_r}$$

Afin de déterminer le coefficient de distribution, on utilise une série d'échantillons sans ligand pour lesquels la concentration en ion métallique libre est connue. Une fois le coefficient déterminé, on peut analyser des échantillons de concentration inconnue; le dosage de  $[\text{M}_{\text{éluat}}]$  permet de calculer  $[\text{M}^{z+}]$  à l'aide de la même équation.

Par ailleurs, la concentration des contre-ions (Na, Ca, Mg) est importante. En effet, ils empêchent le métal de saturer la colonne en provoquant une compétition pour les sites sur la résine, ce qui permet d'atteindre l'équilibre chimique plus rapidement. De plus, pour que l'équation (18) soit valide, il faut garder les concentrations des contre-ions, en solution et sur la résine, constantes. Pour ce faire, il faut que les concentrations de Na, Ca et de Mg sur la résine dominant sur les autres cations pour conserver une condition dite trace. En

d'autres termes, il faut que le métal trace à doser (ici le Cd) occupe moins de 1 % de tous les sites.

### **2.5.2 Modification de la TEI**

La TEI utilise une résine DOWEX 50W-X8, 50-100 mesh (Sigma). La procédure du prétraitement, la purification de la solution d'électrolyte  $\text{NaNO}_3$  et la construction de la colonne sont décrites dans Fortin (1996). Toutefois, quelques modifications ont été apportées à cette méthode afin de mieux l'adapter au milieu utilisé. Ainsi, la force ionique est passée de 200 mM à 10 mM. Pour ce faire, il a donc fallu déterminer un nouveau volume d'échantillon nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, et un nouveau coefficient de distribution.

Tout d'abord, le volume nécessaire à l'atteinte de l'état stationnaire et le coefficient de distribution ont été déterminés à l'aide d'une matrice sans ligand. Pour la détermination du volume nécessaire, il s'agit de passer un échantillon sans ligand ayant une concentration de métal connu et de récolter à la sortie de la colonne tous les 5 ml jusqu'à environ 40 ml puis tous les 20 ml jusqu'à 500 ml. On mesure par la suite la concentration en métal de tous les échantillons récoltés au four graphite. L'état stationnaire est l'endroit où la concentration en métal à la sortie de la colonne correspond à la concentration totale à l'entrée de celle-ci. Ensuite, pour déterminer le coefficient de distribution, on passe une série d'échantillons de concentration en métal connu. Une fois l'équilibre atteint, la colonne est rincée et éluee; en mesurant la concentration en métal de l'éluat, on peut déterminer le coefficient de distribution à l'aide de l'équation (17).

### **2.5.3 Méthodologie et montage expérimental**

La figure 2.2 montre le montage de la TEI en mode semi-automatique. Toute la procédure est décrite ci-dessous.

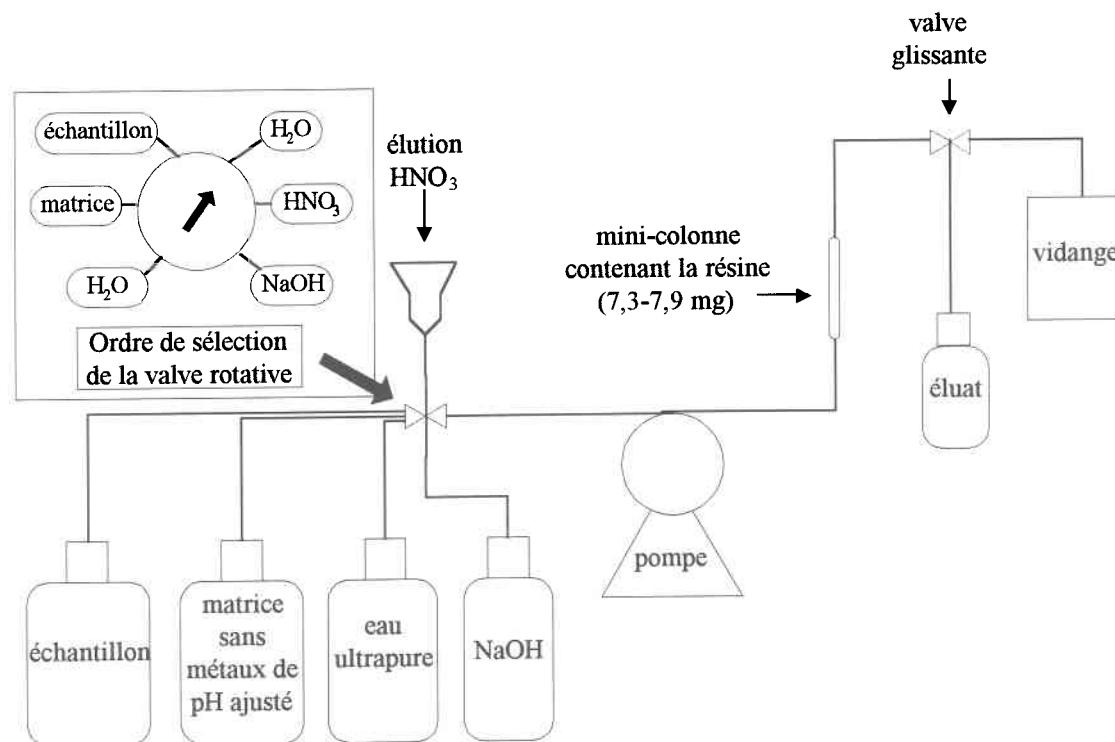


Figure 2.2: Schéma du montage de la TEI

Au début de la journée, une première élution est faite pour s'assurer que la résine ne retient pas de métaux (débit 0,5 ml/min, valve en position élution). Ensuite, on remet la valve en position normale et le débit à 5 ml/min et on passe de l'eau ultrapure pendant 4 minutes suivi de 5 minutes de NaOH pour la conversion de la résine à la forme sodique et encore 5 minutes d'eau pour permettre le lessivage. Pour rétablir le pH, on passe pendant 6 minutes une solution d'ions majeurs (FRAQUIL) de force ionique 10 mM mais sans Cd. Enfin, on passe le volume nécessaire d'échantillon pour atteindre l'équilibre. Dès le commencement du passage de l'échantillon, on suit le pH pour être certain qu'il est fixé à 6,7. Une fois terminé, on passe 5 secondes d'eau pour enlever de la résine toute trace de solution interstitielle dont la concentration en métaux pourrait causer un biais dans la mesure. On procède à l'élution avec 2.2 ml HNO<sub>3</sub> 1.5 M et en réduisant la pompe à un débit de 0,5 ml/min (valve en position élution). Puis le cycle recommence avec 4 minutes d'eau ultrapure et ainsi de suite.

L'analyse de l'éluat se faisait au four graphite. Les étalons et le blanc correspondaient à la même matrice que les échantillons c'est-à-dire 1.5 M HNO<sub>3</sub> et 180 mg/l de Ca, 40 mg/l de Mg et 20 mg/l de Na. De plus, des mesures de concentrations totales de Cd dans les échantillons ont été effectuées. Pour les paramètres du four consulter l'annexe 7.1.

## 2.6 Mesure de carbone inorganique dissous

L'analyse du carbone inorganique a été faite par chromatographie en phase gazeuse (GC) (INRS-EAU, 1997). Le principe de la méthode est simple. Lorsque les carbonates dissous de l'échantillon entre en contact avec l'acide chlorhydrique (HCl 50%), ceux-ci se retrouvent majoritairement sous la forme gazeuse. La concentration mesurée peut ensuite être reliée à la concentration dissoute initiale en tenant compte du volume des contenants, de l'échantillon, de l'acide ajouté et de la purge à l'air exempt de CO<sub>2</sub>.

Les analyses ont été réalisées dans des bouteilles en Téflon de 125 ml munis d'un septum Téflon/silicone (épaisseur 0,22 mm/2 mm). Les septums étaient préalablement placés dans de l'eau ultrapure ELGA pendant quelques jours puis séchés sous la hotte à flux laminaire. Des vérifications ont été faites pour s'assurer qu'il n'y ait aucune fuite ou contamination. De plus, les bouchons des bouteilles étaient recouverts de papier d'aluminium pour s'assurer qu'il n'y aurait pas de contamination venant de la dégradation des septums par les UV.

### 2.6.1 Méthodologie

En premier lieu, toutes les pesées effectuées dans la méthode ci-dessous, servent au calcul de la concentration de CID produit. Ainsi, avant de commencer, il faut peser les bouteilles vides. Puis, un volume de 100 ml d'échantillon est ajouté et les bouteilles sont pesées de nouveau. Ensuite, elles sont purgées pendant trois minutes avec un mélange d'oxygène et d'azote (Ultra-Pure Carrier) et repesées. Évidemment, à ce moment-là, il n'est plus question d'ouvrir la bouteille. On procède alors à l'exposition aux UV. Après l'exposition, un ajout de

800  $\mu\text{L}$  HCl 50% est effectué à travers le septum à l'aide d'une seringue de polypropylène de 2 ml et la bouteille est pesée encore une fois. Il faut bien agiter la bouteille et attendre au moins quatre heures avant de procéder à l'analyse du  $\text{CO}_2$  pour permettre à l'acide de faire passer complètement les carbonates sous la forme gazeuse. À la toute fin, une fois que les analyses sont terminées, une dernière pesée est effectuée. Il s'agit de peser les bouteilles pleines d'eau en faisant attention aux bulles d'air afin de déterminer le volume total des contenants par différence avec leur masse vide.

Au début de chaque journée, une solution mère de 100 mM de bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) est préparée à partir de laquelle tous les standards de la courbe de calibration (0 à 0,28 mM de  $\text{NaHCO}_3$ ) sont préparés. Les manipulations (pesées et purges) sont les mêmes pour les échantillons et les standards. Le blanc est fait d'eau ultrapure ELGA (concentration en COD  $<5 \mu\text{g/l}$ ). Avant l'injection dans le GC, la seringue à gaz de 0,5 ml est purgée avec de l'hélium au moins à trois reprises. Ensuite, on prend 0,5 ml d'hélium et on l'injecte dans la bouteille (à travers le septum), on tire de nouveau puis on vide et enfin, on prend de nouveau un volume d'air de 0,5 ml qu'on injecte le plus rapidement possible dans le GC pour éviter toute contamination. Toutes ces manipulations sont exécutées sans sortir de la bouteille. Avant chaque injection, la seringue d'injection est nettoyée avec une tige de métal pour empêcher l'obstruction causée par le septum du GC. Les manipulations sont les mêmes pour les standards et les échantillons. Pour les paramètres d'analyse et le mode préparatoire du GC, voir l'annexe 7.2.

## 2.7 Modèles mathématiques d'équilibre chimique

Les modèles mathématiques permettent de calculer, par itérations, les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. Il ne s'agit que d'entrer les concentrations totales de cations et d'anions choisis, le pH, le potentiel rédox, la température, la pression partielle de  $\text{CO}_2$  et les constantes de formation appropriées pour les complexes susceptibles de se former (avec leur différence d'enthalpie). D'ailleurs, toutes les constantes utilisées dans les deux logiciels qui suivent ont été vérifiées et modifiées si nécessaire en fonction des valeurs

retrouvées dans la base de données National Institute Standards and Technology (NIST) [Smith et al. 1993].

WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) développé par Tipping (1994) est un modèle permettant de calculer la spéciation chimique dans l'eau, les sédiments et le sol. Il permet donc de tenir compte des métaux traces associés aux phases solides (oxydes de fer), ainsi qu'aux phases dissoutes (substances humiques). Dans cette étude, il servira d'outil de validation pour les résultats obtenus au niveau de la spéciation du cadmium avant exposition aux UV. De plus, le modèle mathématique MINEQL+ (version 3.01, Schecher and McAvoy, 1994) a été utilisé afin de connaître la spéciation du cadmium dans le milieu FRAQUIL (sans substance humique) lors du calcul du coefficient de distribution entre le métal et la résine.

## 3.0 RÉSULTATS

### 3.1 Spectre de la lampe UV-B

L'utilisation de contenants en Téflon pour l'étude des métaux traces s'avère à la fois idéale pour éviter toute contamination ou adsorption et pour l'exposition aux ultraviolets. Comme le montre la figure 3.1, il y a bien sûr une atténuation par rapport au soleil, mais elle est comparable d'une longueur d'onde à l'autre.

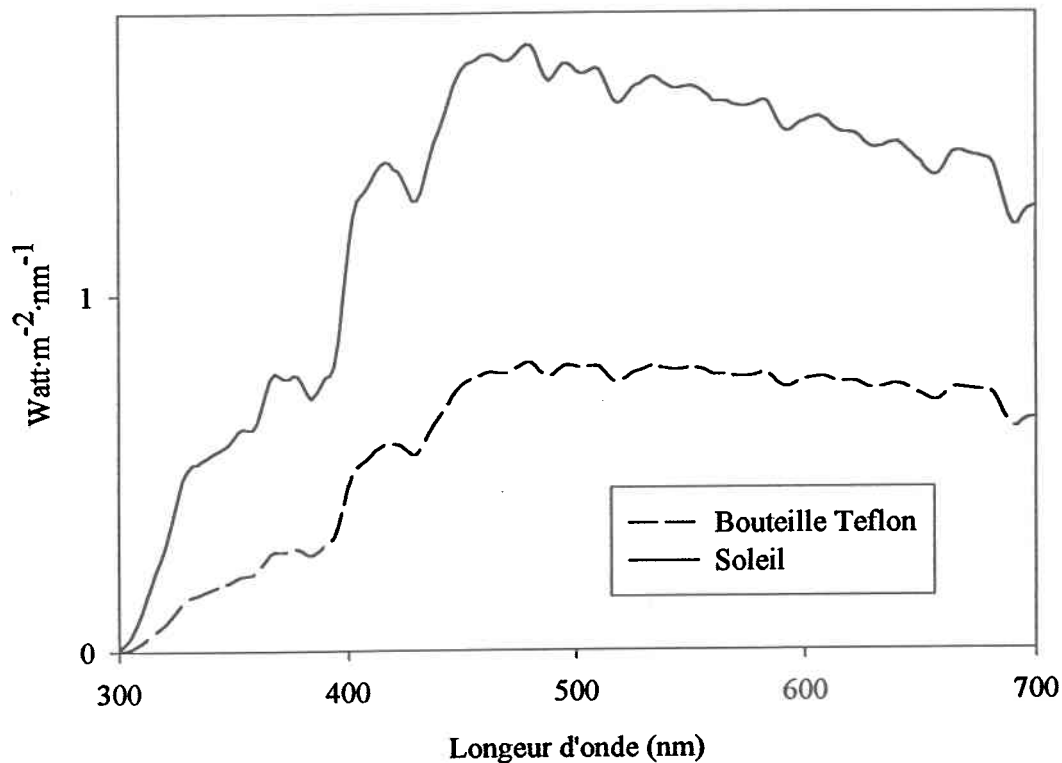
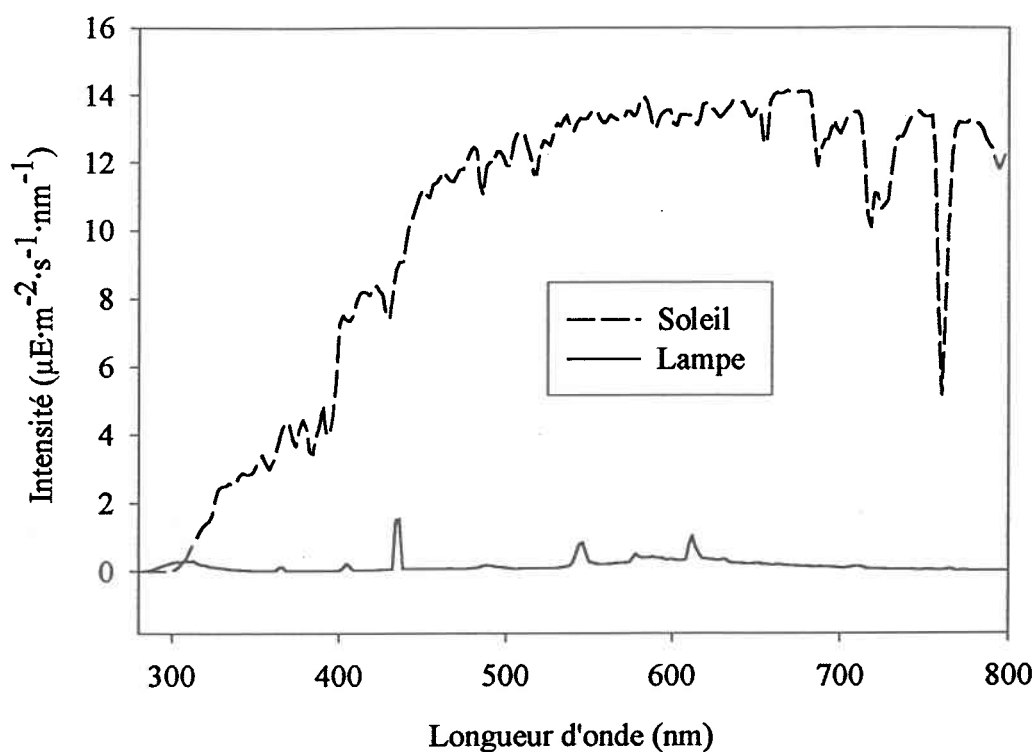


Figure 3.1: Profil du spectre solaire de 300 à 700 nm dans l'air et à l'intérieur d'une bouteille de Téflon.



Afin de s'assurer que la lampe utilisée était représentative du soleil, on a comparé les deux distributions spectrales. La figure 3.2.a) montre que la lampe possède de faibles pics dans la partie UV-A et PAR, ce qui confirme qu'elle n'émet que faiblement dans cette partie du spectre par rapport au soleil. En ce qui concerne la partie UV-B (figure 3.2.b), on constate que l'intensité de la lampe est plus importante que celle du soleil dans la partie inférieure à 306 nm. En fait, l'énergie UV-B émise par la lampe est d'environ 67% celle du soleil alors que pour l'UV-A et le PAR, elle n'est que de 1,6% et de 1,9% respectivement.

a) distribution spectrale de 300 à 800 nm



## b) distribution spectrale dans la partie UV-B

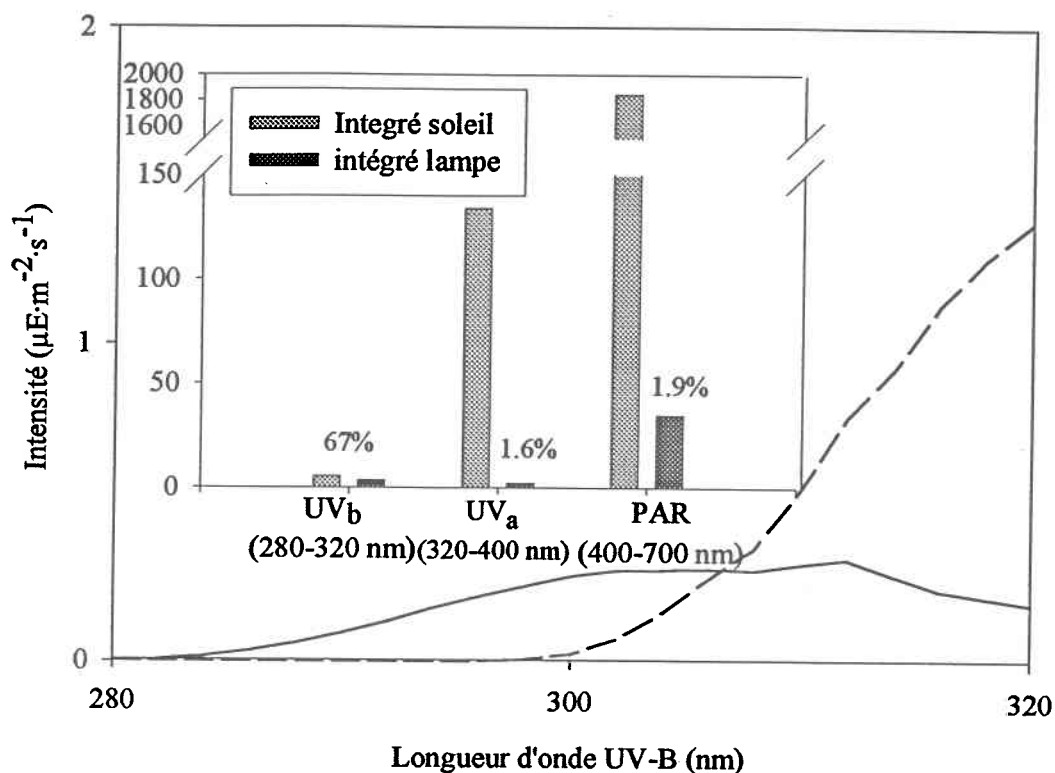


Figure 3.2 : Comparaison de la distribution spectrale de la lampe UV-B T20 et du soleil a) de 300 à 800 nm b) de 280 à 320 nm

### 3.2 Actinométrie

Dans un premier temps, il a fallu déterminer le coefficient d'extinction du complexe phénanthroline-ferreux. La figure 3.3 montre l'absorbance du complexe en fonction de la concentration en fer ferreux. La pente de cette droite donne le coefficient d'extinction du complexe, soit 8255.

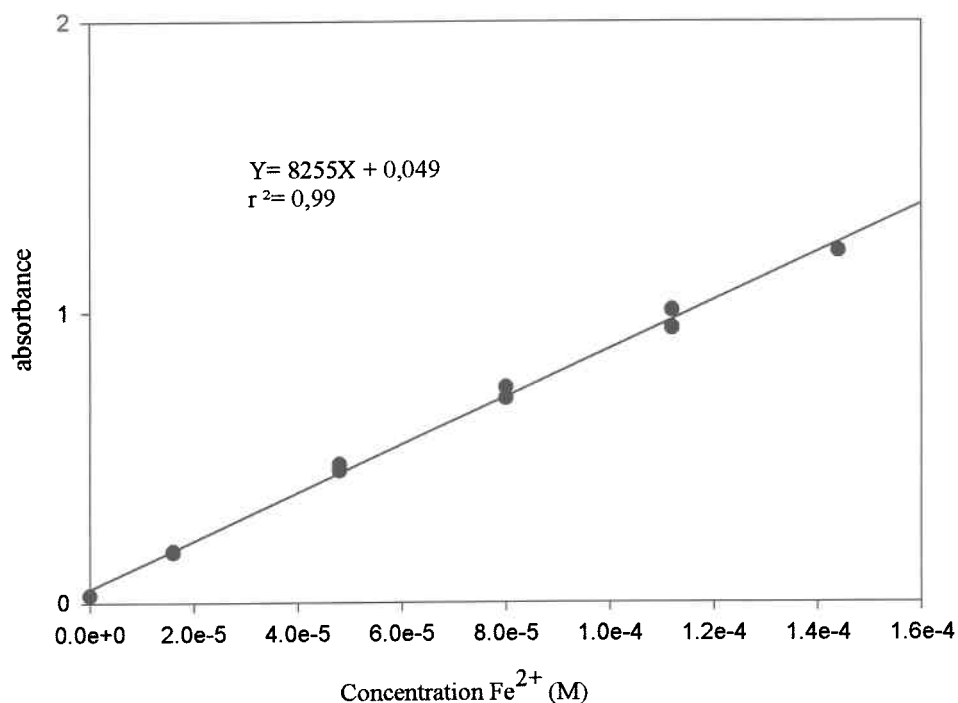


Figure 3.3: Absorbance du complexe phénanthroline-ferreux en fonction de la concentration de  $Fe^{2+}$

L'intensité de la lampe a été mesurée par actinométrie à trois endroits différents pour les expériences de l'ion libre et à six pour celles du carbone inorganique. Par la suite, ces mesures d'intensité ont été comparées avec l'intensité du soleil et de la lampe déterminées à l'aide d'un spectroradiomètre. Les résultats sont montrés au tableau 3.1 et 3.2. Étant donné que la technique d'actinométrie mesure l'intensité totale, la partie UV-B a été calculée à partir des résultats donnés par le spectroradiomètre Optronics. Selon les mesures de ce dernier, la partie UV-B représente environ 16,7% de l'énergie totale mesurée, la partie UV-A et le PAR représentant environ 9,7% et 73,4% respectivement. À noter que l'actinomètre ferrioxalate de potassium étant sensible uniquement aux longueurs d'onde de 254-577 nm, seule cette gamme a été utilisée pour le calcul de l'intensité du PAR mesurée par le radiomètre.

On constate encore une fois que les parties UV-A et PAR de la lampe sont négligeables par rapport à celles du soleil. De plus, l'intensité UV-B de la lampe à une distance de 18 cm n'est pas vraiment différente de celle mesurée à une distance de 1 cm. Par contre, elle représente 58% celle du soleil.

Tableau 3.1 : Intensité totale et UV-B mesurées à différents endroits sur la plaque agitatrice et pour les différents types de contenants utilisés à l'aide de l'actinométrie.

Type de bouteilles	position	Intensité totale ( $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ )	Intensité UV-B ( $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ )
Téflon 1L	1	17,4	2,9
Téflon 1L	2	19,2	3,2
Téflon 1L	3	20,3	3,4
Téflon 125 ml	1	19,2	3,2
Téflon 125 ml	2	22,6	3,8
Téflon 125 ml	3	23,3	3,9
Téflon 125 ml	4	23,5	3,9
Téflon 125 ml	5	22,6	3,8
Téflon 125 ml	6	18,9	3,2

Tableau 3.2 : Comparaison de l'intensité du PAR, des UV-A et des UV-B entre le soleil (midi solaire) et la lampe FS20T12 UV-B à une distance de 1 cm mesurées à l'aide d'un spectroradiomètre Optronics ainsi qu'à une distance de 18 cm mesurées à l'aide de l'actinométrie (au centre de la lampe).

	PAR ( $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ )	UV-A ( $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ )	UV-B ( $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ )	Total ( $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ )
Soleil	1014	134	5,5	1154
Lampe (1 cm)	16,3	2,2	3,7	22,2
Lampe (18 cm)	14,1	1,9	3,2	19,2

## **3.3 Milieu artificiel**

### **3.3.1 Calibration de la technique échangeuse d'ions**

La technique échangeuse d'ions a été modifiée afin de pouvoir l'adapter à des milieux ressemblant davantage aux milieux naturels. La figure 3.4 montre le volume nécessaire pour atteindre l'état stationnaire à une force ionique de 10 mM mais avec des concentrations différentes en Ca et Mg. Les faibles concentrations de Ca et Mg correspondent, en fait, aux concentrations naturelles du lac St-Joseph tandis que les plus fortes, au milieu FRAQUIL. À faible concentration, on peut voir qu'il y a toujours du métal qui se lie à la résine. Les conditions traces ne sont pas respectées et avec le temps, les métaux auraient probablement saturés la résine. De plus, il est difficile d'utiliser cette courbe puisqu'il faudrait toujours s'assurer que le même volume est passé dans la colonne pour chaque échantillon. Les faibles concentrations s'avèrent donc insuffisantes pour atteindre rapidement l'état stationnaire. Par contre, à fortes concentrations, l'état stationnaire est atteint à 200 ml, c'est-à-dire qu'il y a autant d'adsorption du métal sur la résine que de désorption. C'est donc à ces concentrations de Ca et Mg que les expériences ont été réalisées.

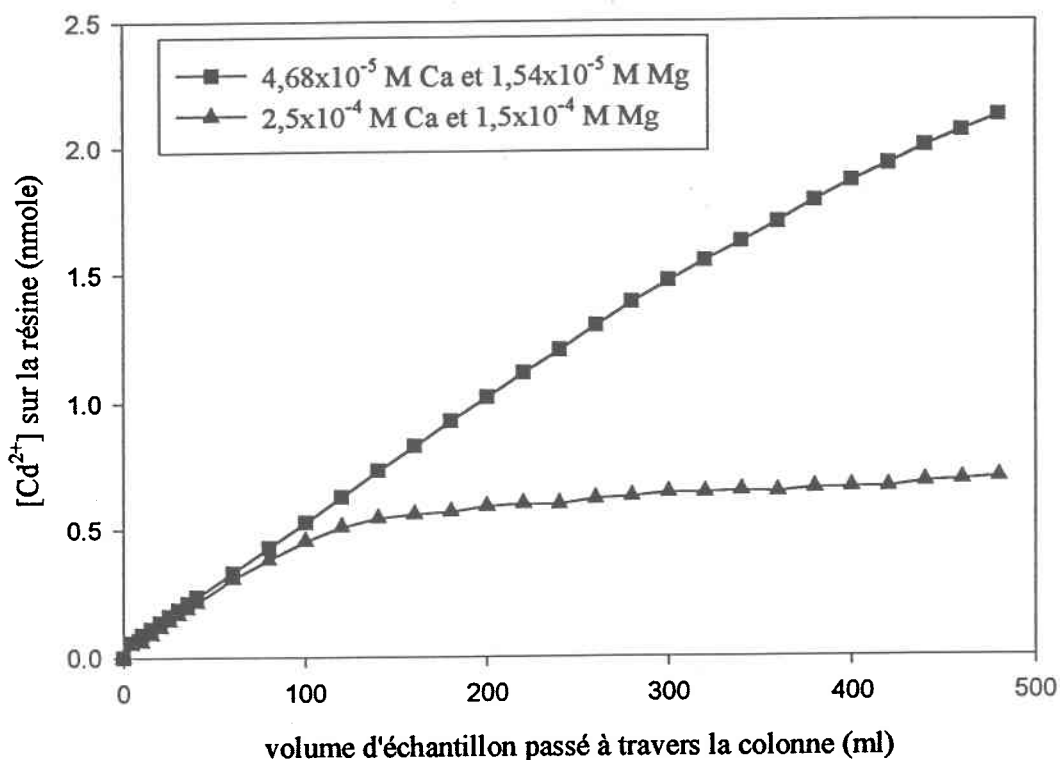


Figure 3.4 : Profil d'atteinte de l'état stationnaire entre le Cd et la résine en fonction du volume avec ou sans ajout de Ca et Mg (force ionique 10 mM) pour le lac St-Joseph.

Le coefficient de distribution a été évalué à partir du milieu FRAQUIL (force ionique de 10 mM et un pH de 6,7). Afin de calculer le coefficient de distribution, on doit connaître la concentration de cadmium libre. Celle-ci est calculée par MINEQL+ étant donné que la concentration d'ion libre est différente de celle du Cd nominal en raison de la présence entre autre des espèces tel CdCl<sup>+</sup> (tableau 3.3). Il y a 92% du cadmium qui se trouvent sous forme Cd<sup>2+</sup>. La moyenne des valeurs mesurées pour le coefficient de distribution et l'erreur-type sont présentés dans le tableau 3.4. Les valeurs ayant servi à calculer les moyennes ont été reproduites en annexes (section 7.3.2). De plus, le tableau 3.4 compare les coefficients

de distribution obtenus dans cette présente étude avec ceux obtenus dans Fortin (1996). On remarque que celui-ci s'est accru d'environ un facteur 6,5 avec la diminution de la force ionique de 200 mM à 10 mM.

Tableau 3.3 : Répartition des espèces de cadmium dans le milieu FRAQUIL selon MINEQL+ et en présence d'acides fulviques (6 mg/l) selon WHAM (n.d.: non déterminé)

espèces de Cd	MINEQL+ (%)	WHAM (%)
Cd <sup>2+</sup>	92	81
Cd-ac.fulviques	0	15
CdHCO <sub>3</sub>	1	n.d.
CdCl <sup>+</sup>	3	3
CdSO <sub>4</sub> (aq)	2	2
CdNO <sub>3</sub>	2	n.d.

Tableau 3.4 : Comparaison des coefficients de distribution du cadmium obtenus dans cette présente étude avec la TEI pour une force ionique de 10 mM avec le milieu FRAQUIL (n=9) et ceux obtenus par Fortin (1996) pour une force ionique de 200 mM à différents pH.

Références	pH	$\lambda_o^{Cd}$ (l·g <sup>-1</sup> )
Résultats de la présente étude avec FRAQUIL	6,7	4,18 ± 0,05
Fortin (1996)	4,5	0,36 ± 0,02
	5,5	0,44 ± 0,02
	7,0	0,70 ± 0,06

### 3.3.2 Mesure de l'ion libre

Le tableau 3.5 montre le pourcentage de cadmium sous forme libre,  $\text{Cd}^{2+}$ , en fonction de la dose UV-B reçue. Selon WHAM, la concentration  $\text{Cd}^{2+}$  devrait être de 81 % soit 7,2 nM dans le milieu FRAQUIL en présence de 6 mg/l d'acides fulviques (tableau 3.3). Les mesures par la TEI indiquent plutôt que la concentration d'ion  $\text{Cd}^{2+}$  est de 66%, soit 5,9 nM. Au cours de l'exposition, on remarque que le pourcentage d'ion libre augmente, passant de 66% à 89%.

Tableau 3.5 : Pourcentage de cadmium libre avant et après exposition mesuré à l'aide de la TEI

Dose UV-B (mE / m <sup>2</sup> )	[Cd <sup>2+</sup> ] mesurée par TEI (nM)	[ion libre] (%)
témoin	5,85 ± 0,37	66
33,2	6,40 ± 0,15	72
68,8	6,88 ± 0,09	77
77,6	7,19 ± 0,01	81
187	7,52 ± 0,03	85
336	7,51 ± 0,10	84
586	7,95 ± 0,28	89

La figure 3.5 montre la libération de l'ion libre en fonction de la dose UV-B cumulative reçue. Dans le premier abscisse, la dose est exprimée en mE/m<sup>2</sup> tandis que dans le deuxième, il s'agit de sa correspondance en jour. Ici, une journée est l'équivalent à 120 mE/m<sup>2</sup>, c'est-à-dire à une journée ensoleillée et sans nuage du mois de juillet. La dose UV-B est calculée à partir de l'intensité mesurée par actinométrie et le temps d'exposition. Chaque type de symbole représente une expérience distincte et chaque point est une moyenne de deux mesures. L'incertitude correspond à la différence absolue de ces mesures. La libération de l'ion libre est calculée en soustrayant la concentration d'ion libre mesurée à la fin de l'exposition de celle du témoin. Toutes ces valeurs ont été reproduites en annexe (section 7.3.2). De plus, la ligne pointillée sur le graphique correspond à libération



maximale de  $\text{Cd}^{2+}$ , c'est-à-dire jusqu'à l'atteinte de 92% d'ion libre, concentration calculée par MINEQL+ dans un milieu sans matière organique.

Dans la première partie de la courbe (entre 0 et 200  $\text{mE/m}^2$ ), l'ion libre augmente rapidement pour atteindre un plateau dans la deuxième partie, soit à une dose d'environ 380  $\text{mE/m}^2$  ou 3,2 jours d'exposition. L'ion libre augmente d'environ 2 nM. Les données ont été ensuite ajustées à l'aide d'une relation exponentielle saturante ( $Y = a(1 - \exp^{-bx})$ ) où Y représente la variation de la concentration de l'ion libre et X, la dose UV-B. L'équation ainsi que les statistiques de celles-ci sont présentées dans le tableau 3.6. L'algorithme d'ajustement non-linéaire Marquardt-Levenberg a été utilisé. Enfin, les résidus sont également montrés dans l'encadré de la figure 3.5.

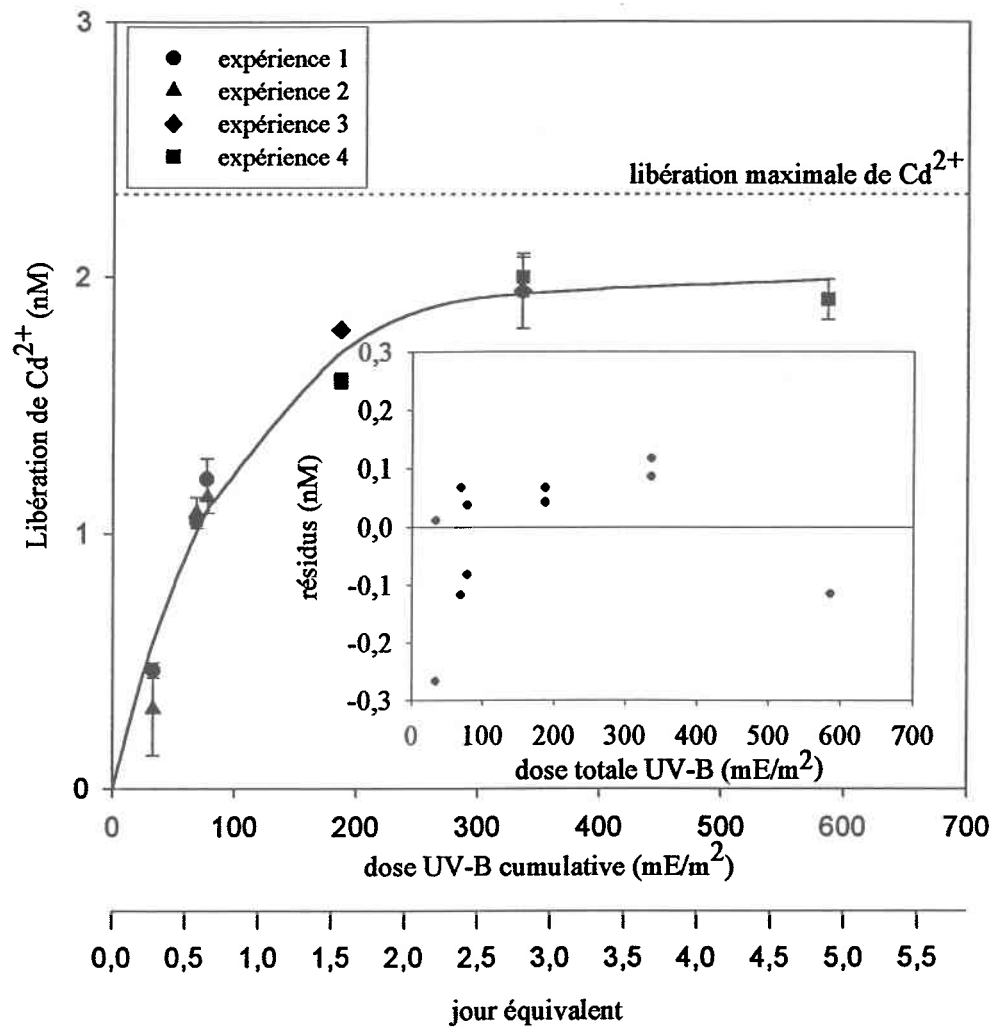


Figure 3.5 : Augmentation de Cd<sup>2+</sup> en fonction de la dose UV-B cumulative reçue par l'échantillon

Tableau 3.6: Paramètres de la relation exponentielle saturante entre la dose UV-B reçue et la libération de l'ion libre.

équation:  $Y = 2,0[1 - \exp^{(-0,019X)}]$   $r^2=0,95$

paramètre	erreur-type
a	0,08
b	0,002
<b>moyenne des carrés des résidus</b>	0,37

### 3.2.3 Mesure de carbone inorganique

Le dosage de CID s'est avéré difficile lors des premières expériences. En effet, un phénomène d'implosion se produisait dans les bouteilles créant parfois un biais au niveau du volume d'air. Il y avait probablement une limitation de l'oxygène dans les bouteilles étant donné que celui-ci était évacué par les purges à l'hélium et que la photolyse des substances humiques consomment de l'oxygène. Pour remédier à ce problème, les purges ont été réalisées à l'aide d'air constitué d'azote, d'oxygène et exempt de CO<sub>2</sub>. Le phénomène d'implosion a alors disparu.

La figure 3.6 montre la production de CID en fonction de la dose cumulative reçue par l'échantillon. Chaque symbole correspond à des expériences différentes. Les expériences 3 et 5 n'apparaissent pas sur le graphique en raison de divers problèmes survenus lors de l'analyse (seringue obstruée, implosion etc.). Les points noirs et blancs correspondent aux purges d'hélium et d'air respectivement. Tout comme la figure précédente, la dose est exprimée en mE/m<sup>2</sup> dans le premier abscisse et en jour dans le deuxième. L'ordonnée à gauche correspond à la production de CID tandis que celle à droite montre l'équivalence en perte de COD. La production de CID est calculée à partir de la différence entre les

---

concentrations de départ et celles finales. Les valeurs des concentrations sont reproduites en annexes (section 7.3.3).

La production de CID semble linéaire malgré la variabilité de quelques points. L'équation de cette droite est  $y = 0,141X + 3,319$  avec un  $r^2$  de 0,81, ce qui indique une production de CID de  $0,14 \mu\text{M}/\text{mE}/\text{m}^2$ . Les quatre points aux doses 500 et 675  $\text{mE}/\text{m}^2$  n'ont pas été inclus dans la régression linéaire en raison de fuites évidentes. En effet, il y a une diminution de la concentration en  $\text{CO}_2$ , correspondant à une perte d'environ 20  $\mu\text{M}$  et 50  $\mu\text{M}$  de CID respectivement comparativement aux valeurs attendues de la droite. Les causes de ces fuites sont discutées plus loin (voir discussion, section 4.3.2).

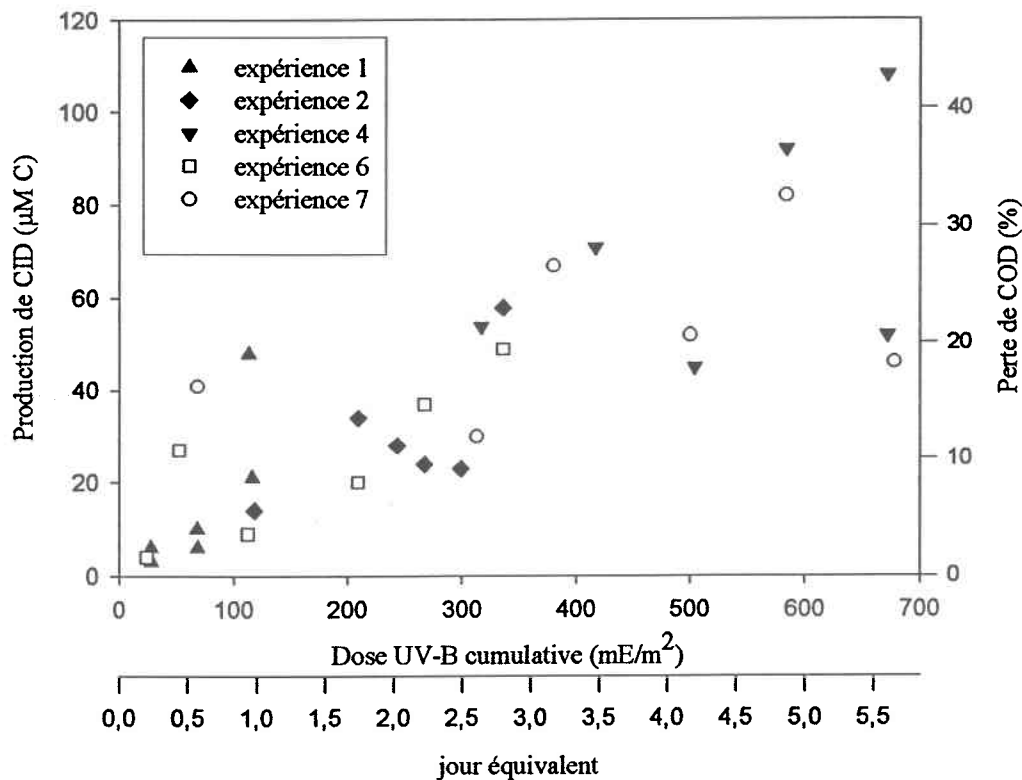


Figure 3.6: Production de carbone inorganique en fonction de la dose UV-B cumulative reçue par l'échantillon

Enfin, si l'on compare la figure 3.5 et 3.6 on peut voir que la libération complète de  $\text{Cd}^{2+}$ , soit après deux jours et demi d'exposition, correspond à une production d'environ  $50 \mu\text{M}$  de CID ou une perte théorique en COD de 23%.

### 3.4 Milieux naturels

Quelques expériences ont également été réalisées avec des milieux naturels, soit le lac St-Joseph, le lac Tarbell et le lac Bousquet. Cependant, seules des mesures de l'ion libre ont été effectuées. Tout d'abord, un coefficient de distribution a de nouveau été déterminé. Pour ce faire, les eaux du lac St-Joseph et du lac Tarbell étaient exposées pendant sept heures à une lampe UV de 500 watt afin de dégrader la matière organique. Une mesure de carbone organique était effectuée pour s'assurer de la destruction complète de celle-ci. La moyenne des valeurs mesurées pour le coefficient de distribution et l'erreur-type sont présentés dans le tableau 3.7. Les valeurs ayant servi à calculer les moyennes ont été reproduites en annexes (section 7.3.4). Le coefficient de distribution est de 4,89 et de 4,62 pour le lac St-Joseph (pH 6,7) et le lac Tarbell (pH 5,8) respectivement. À noter que le coefficient déterminé avec le lac St-Joseph (4,89) est différent de celui déterminé avec le milieu FRAQUIL (4,18) et ce, pour un même pH, soit 6,7 (tableau 3.4 et 3.7). Par contre, la force ionique est différente pour les deux milieux. Dans le cas du lac Bousquet, le coefficient de distribution n'a pas été déterminé. Par conséquent, la valeur utilisée, soit 0,7, a été tirée de Fortin (1996).

Tableau 3.7 : Coefficients de distribution à différents pH et à différentes forces ioniques pour le calcul de l'ion libre

Lac	pH	force ionique (mM)	coefficient de distribution
St-Joseph	6,7	11,6	4,89 ± 0,06
Tarbell	5,8	10,0	4,62 ± 0,08
Bousquet	7,0	200	0,70 <sup>a</sup> ± 0,02

a : valeur tirée de Fortin (1996)

Ensuite, des expériences ont été réalisées avec le lac Bousquet (pH 7,0) à une force ionique de 200 mM ainsi qu'à différentes concentrations totales de cadmium (tableau 3.8). L'ajustement de la force ionique s'effectuait après la période d'irradiation. Toutes les données ont été reproduites en annexes (section 7.3.4). Les échantillons étaient exposés au

soleil. Les doses reçues par ceux-ci ont été calculées à partir d'un spectroradiomètre Brewer localisé à l'aéroport de Dorval à Montréal. Par temps clair (i.e. sans nuages), il est possible d'utiliser les doses mesurées par un spectroradiomètre dans un rayon de 300 à 400 km [Kerr 1998]. La dose 0 correspond en fait à la moyenne de trois mesures du témoin qui a été protégé par du papier d'aluminium durant la durée de l'exposition. Quant à la concentration de  $\text{Cd}^{2+}$ , elle est une moyenne de deux mesures d'un échantillon exposé. L'incertitude correspond à la différence absolue de ces mesures. Rappelons que le témoin et l'exposé proviennent d'un même échantillon séparé en deux après une période d'équilibration de 24 heures. On peut remarquer que pour toutes les concentrations, il y a une diminution de la concentration de  $\text{Cd}^{2+}$  avec la dose, exceptées aux concentrations 178 et 890 nM où il y a une faible augmentation dans un cas et pas de changement dans l'autre. De plus, le tableau 3.8 montre les résultats obtenus avec le lac St-Joseph (pH 7,0) à une force ionique de 200 mM. L'ajustement de la force ionique s'effectuait après la période d'irradiation. Cette fois-ci, les expériences ont été réalisées à l'aide de la lampe UV-B. On constate qu'il y a une faible diminution puis une faible augmentation de la concentration de l'ion libre avec la dose. À noter que l'eau du lac St-Joseph avait été échantillonnée au mois de juin. Par la suite, d'autres expériences ont été effectuées mais avec de l'eau échantillonnée au mois de novembre. Comme le montre le tableau 3.9, il y avait peu ou pas de complexation de cadmium avec la matière organique autant dans les témoins que dans les bouteilles exposées (environ 98% d'ion libre). Aucun résultat n'a pu être tiré des expositions aux UV-B. Toutes les données brutes ont été reproduites en annexes (section 7.3.4).

Tableau 3.8 : Expériences avec le lac Bousquet et le lac St-Joseph à 200 mM de force ionique (eau échantillonnée en juin)

Lac	dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )	Cd total (nM)	[Cd <sup>2+</sup> ] (nM)	% d'ion libre
Bousquet	0	2.37	0.77 ± 0.06	32.5
	indéterminée	2.37	0.58 ± 0.02	24.5
	0	8.90	1.79 ± 0.04	20.0
	8.84	8.90	0.49 ± 0.06	5.47
	0	89	26.9 ± 0.12	30.2
	9.57	89	19.1 ± 0.76	21.5
	0	178	53.8 ± 1.53	30.2
	9.57	178	63.1 ± 0.67	35.4
	0	890	385 ± 10.6	43.3
	9.57	890	391 ± 2.654	43.9
St-Joseph	0	8,90	3,37 ± 0,38	37,9
	70,2	8,90	3,04 ± 0,04	34,0
	288	8,90	3,60 ± 0,13	40,4

Tableau 3.9: Expérience avec le lac St-Joseph à une force ionique de 10 mM (eau échantillonnée en novembre)

dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )	Cd total (nM)	[Cd <sup>2+</sup> ] (nM)	% d'ion libre
0	8,69	8,54 ± 0,56	98
23,1	8,42	8,14 ± 0,03	97
0	8,48	7,85 ± 0,14	93
52,4	8,43	8,88 ± 0,05	100
0	9,08	9,11 ± 0,05	100
122	8,50	9,23 ± 0,00	100



D'autres expériences à l'aide de la lampe UV-B ont été réalisées avec le lac Tarbell à pH 5,8 et 6,7 ainsi qu'à une force ionique de 10 mM (tableau 3.10 et 3.11). L'ajustement de la force ionique s'effectuait après la période d'irradiation. Toutes les données brutes ont été reproduites en annexes (section 7.3.4). La concentration de  $\text{Cd}^{2+}$  correspond à la moyenne de deux mesures et l'incertitude, à la différence absolue. À pH 5,8, seulement 10% du cadmium était complexé contrairement à WHAM, qui en prédit 22%. De plus, il n'y a pas eu vraiment de changement dans la concentration en ion libre entre les témoins et les exposés. Cette même expérience a été refaite mais cette fois-ci à un pH de 6,7. Toutefois, un problème avec le coefficient de distribution empêche le calcul de la concentration de l'ion libre. En effet, indépendamment des milieux utilisés lors de la détermination du coefficient de distribution, celui-ci devrait augmenter avec le pH. Ce qui n'est pas le cas pour les résultats obtenus dans cette présente étude. En fait, le coefficient à pH 6,7 déterminé avec FRAQUIL est plus faible (4,18) que celui à pH 5,8 (4,62), déterminé avec le lac Tarbell (tableau 3.4 et 3.7). Par contre, de façon qualitative, on a remarqué une différence de 11% de  $\text{Cd}^{2+}$  après une dose de 187 mE/m<sup>2</sup> (tableau 3.11).

Tableau 3.10 : Expérience avec le lac Tarbell à pH 5,8

dose (mE/m <sup>2</sup> )	[Cd <sup>2+</sup> ] (nM)	augmentation de Cd <sup>2+</sup> (%)
0	7.79 ± 0.00	--
21.39	7.97 ± 0.07	2
0	7.65 ± 0.09	--
71.80	7.85 ± 0.21	2
0	7.72 ± 0.05	--
221	8.04 ± 0.38	3

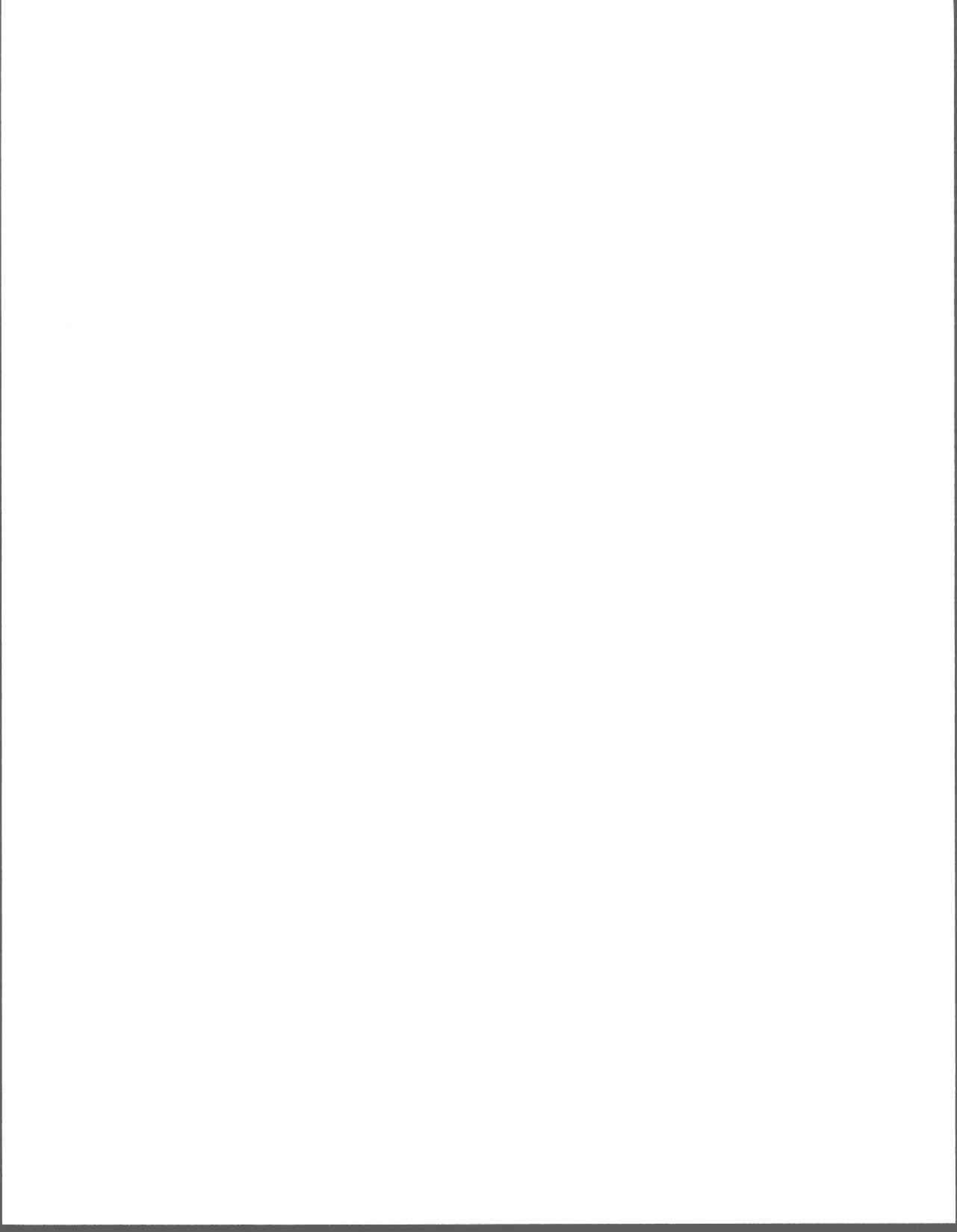
Tableau 3.11: Expérience avec le lac Tarbell à un pH de 6,7

dose (mE/m <sup>2</sup> )	augmentation de Cd <sup>2+</sup> (%)
0	0
33,20	0
77,21	2
187,01	11

Enfin, le tableau 3.12 montre les pourcentages de Cd<sup>2+</sup> obtenus par la TEI pour les différents milieux naturels et ceux prédits par WHAM pour ces mêmes milieux. Dans le cas du lac Bousquet, WHAM prédit 23% d'ions libres comparativement aux résultats montrant qu'il y a 32% d'ions libres (mesure effectuée à la concentration "naturelle" i.e. sans ajout de Cd). Pour le lac St-Joseph, WHAM prédit 79% d'ions libres tandis que les résultats varient selon la période d'échantillonnage de l'eau et la force ionique, soit 38 % pour juin (force ionique de 200 mM) et 93-100% pour novembre (force ionique 10 mM). Enfin, pour le lac Tarbell, WHAM prédit 78% d'ions libres à pH 5,8 et 69% à pH 6,7. Quant aux résultats, il y aurait 87% d'ions libres à pH 5,8. Finalement, comme mentionné auparavant, la concentration en ions libres à pH 6,7 n'a pu être déterminée pour le lac Tarbell.

Tableau 3.12: Comparaison du pourcentage de Cd<sup>2+</sup> obtenu dans les différents milieux naturels avec ceux prédits par WHAM.

Milieux naturels	pH	force ionique (mM)	[ Cd <sup>2+</sup> ] mesurée par TEI (%)	[ Cd <sup>2+</sup> ] prédite par WHAM (%)
Bousquet	7,0	200	33	23
St-Joseph				
-juin	6,7	200	38	79
-novembre	6,7	10	93-100	79
Tarbell	5,8	10	87	78
	6,7	10	?	69



## 4.0 DISCUSSION

---

### 4.1 Dose UV-B

Dans le cadre de cette étude, le respect des doses UV-B solaires est un aspect important. Il existe de nombreux travaux dans lesquelles la dose n'est pas prise en compte ou encore est beaucoup trop élevée. De plus, l'impact des UV-B dépend non seulement de la dose totale reçue par les échantillons mais aussi des longueurs d'onde impliquées et du temps d'irradiation. En effet, une dose reçue sur un court laps de temps peut avoir des conséquences différentes que cette même dose échelonnée sur une plus longue période [Smith 1989]. C'est pourquoi, il a fallu s'assurer des longueurs d'onde impliquées et de l'intensité incidente de la lampe.

La distribution spectrale de la lampe montre qu'elle possède une énergie UV-B comparable à celle du soleil (67%) et que les parties UV-A et PAR sont négligeables. Les processus photochimiques observés lors des expérimentations seraient donc reliés principalement aux effets des UV-B. Par ailleurs, la partie de la distribution spectrale de la lampe inférieure à 306 nm est supérieure à celle du soleil. Cela s'explique par le fait que cette partie du spectre solaire doit être fortement absorbée dans l'atmosphère par la couche d'ozone, ce qui n'est évidemment pas le cas pour la lampe. Les longueurs d'onde impliquées dans le cas des traitements avec la lampe diffèrent donc de ceux réalisés avec le soleil.

Quant aux valeurs d'intensité mesurées par la technique d'actinométrie, il semble qu'elles soient assez réalistes. En effet, elles sont similaires à celles mesurées par le spectroradiomètre. La légère différence est probablement due à la distance à laquelle les mesures ont été effectuées (1 et 18 cm). En somme, les doses reçues par les échantillons sont similaires à celles du soleil au midi solaire et respectent donc les conditions dites naturelles.

## 4.2 Méthodologie

### 4.2.1 Calibration de la technique échangeuse d'ions

À l'origine, la mesure de l'ion libre par la technique d'échange ionique était réalisée à une force ionique de 200 mM [Fortin 1996]. Pour se rapprocher des conditions naturelles des lacs et des rivières du Bouclier canadien, la méthode a été modifiée pour une force ionique inférieure, soit de 10 mM. Ce choix arbitraire résulte d'expériences en laboratoire avec le milieu FRAQUIL [Fortin, 1997]. Cependant, il existe des limites à diminuer la force ionique. En effet, la diminution de la concentration en électrolytes oblige à travailler à des concentrations en Cd faibles afin que la concentration des contre-ions sur la résine soient supérieures à celle du métal sur la résine (respect des conditions de trace).

Un aspect important de cette technique, c'est le rôle joué par la force ionique et plus particulièrement par les contre-ions Ca et Mg. En plus du rôle important de l'ion Na dans l'atteinte rapide de l'état stationnaire entre la résine et le métal, tel que mentionné dans Fortin (1996), les ions Ca et Mg seraient également essentiels. En effet, même à une force ionique de 10 mM de NaNO<sub>3</sub>, il n'y a pas d'atteinte de l'état stationnaire à des faibles concentrations de Ca et Mg (figure 3.4). Du moins, il aurait fallu un trop grand volume d'échantillon (plus de 500 ml) et de temps d'analyse pour atteindre celui-ci. Comme le débit de la colonne est de 5 ml/min, plus le volume est grand plus le temps d'analyse est long. Par contre, l'ajout de calcium et de magnésium aux concentrations équivalentes à celles du milieu FRAQUIL s'est avéré suffisant pour atteindre l'état stationnaire plus rapidement, soit à un volume de 200 ml. Ce volume est acceptable autant au niveau de l'échantillon que du temps d'analyse.

Par ailleurs, il est difficile d'évaluer l'impact de l'ajout de telles concentrations de calcium et de magnésium sur la spéciation du cadmium. La littérature est contradictoire à ce sujet. Selon l'étude de Fukushima et al. (1994), l'impact pourrait être considéré comme minime. Dans une autre étude, il est suggéré que la compétition entre le Ca<sup>2+</sup> et le Cd (II) pour les sites de complexation n'est pas très efficace [Cao et al. 1995]. Par contre, Glaus et al.

(1995) indique une complexation du cadmium par les acides fulviques moindre à une force ionique élevée.

Quant au coefficient de distribution, il devrait théoriquement augmenter avec la diminution de la force ionique (équation 6). En effet, en abaissant la force ionique, on diminue les termes  $[Na^+]^z$  et  $[RNa]^z$ . L'effet de compétition pour les sites sur la résine se trouve ainsi réduit et plus d'ions  $Cd^{2+}$  peuvent se fixer sur la résine. Le terme  $[RzM]$  est donc augmenté. Si l'on compare les résultats du coefficient de distribution avec ceux déterminés par Fortin (1996), on constate qu'effectivement la valeur de celui-ci est accrue d'environ un facteur 6,5.

Les expériences de détermination du volume nécessaire à l'atteinte de l'état stationnaire et du coefficient de distribution ont été réalisées, entre autre, avec le lac St-Joseph. Mais en raison de sa complexité (ex : présence de substances humiques) et de la disponibilité de l'eau, il s'est avéré préférable de travailler avec un milieu mieux défini pour la suite des expériences, soit le milieu FRAQUIL.

#### **4.2.2 Mesure de carbone inorganique**

Certaines expériences ont dues être éliminées car le volume d'air était biaisé par l'implosion des bouteilles. Cela était probablement lié à la consommation de l'oxygène lors de la photolyse de la matière organique [Miles and Brezonik 1981]. L'utilisation de l'air sans  $CO_2$  comme gaz de purge est donc à conseiller pour éviter ces phénomènes d'implosion.

## 4.3 Milieu artificiel

### 4.3.1 L'ion libre

En premier lieu, les concentrations de  $\text{Cd}^{2+}$  mesurées par TEI dans les échantillons témoins (tableau 3.4) diffèrent de celles calculées par le logiciel WHAM (tableau 3.3). Cependant, il en est de même pour les résultats de Fortin (1996) à pH 7. Selon ce dernier, WHAM sous-estimerait la complexation du  $\text{Cd}^{2+}$  par l'acide fulvique. Il semblerait que le modèle ne tiendrait pas compte du déploiement de la molécule d'acide fulvique à mesure que ces sites s'ionisent et se repoussent mutuellement, rendant plus accessible certains sites à un pH élevé [Schnitzer 1978].

Il n'existe pas vraiment d'étude mettant en relation les métaux traces et la photooxydation des substances humiques. Cela est peut-être relié à la difficulté de mesurer l'ion métallique en faible concentration et en présence de matière organique. Par conséquent, l'objectif principal de cette étude était de quantifier la courbe dose UV-B versus la production de l'ion libre. Comme on s'y attendait, les résultats montrent que l'exposition des acides fulviques aux UV-B libère l'ion métallique suivant une relation mathématique exponentielle saturante, c'est-à-dire qu'elle se fait rapidement au début et atteint un plateau après trois jours d'exposition. En fait, ce plateau correspond presque à la concentration totale de Cd. Il faudrait donc près de deux jours et demie d'exposition solaire pour libérer tout le cadmium lié aux acides fulviques.

Il est difficile de dire s'il en serait de même pour le milieu naturel. Dans cette présente étude, le milieu est simple puisqu'il ne contient que des acides fulviques. Un lac est plus complexe en raison, entre autre, de la présence des acides humiques et des mouvements d'advection. Des analyses préliminaires effectuées avec le lac Bousquet montrent une diminution de l'ion libre avec l'exposition aux radiations solaires (tableau 3.8). Cette différence s'explique peut-être par la présence de photocomposés plus complexants formés à partir des substances humiques du lac Bousquet. Une autre hypothèse pourrait également

expliquer cette diminution de l'ion libre. Durant la période de rééquilibrage, après l'exposition aux UV-B, la réoxydation du Fe(II) en Fe(III) capterait le  $\text{Cd}^{2+}$  libéré lors de la photooxydation de la matière organique. En effet, à cause de leur propriété adsorbante, les hydroxocomplexes de fer peuvent adsorber les ions métalliques. De plus, ce mécanisme est très probable dans les eaux très humiques tel le lac Bousquet. Il faut aussi préciser que les mesures d'ions libres ont été effectuées à une force ionique plus élevée soit 200 mM. Enfin, les échantillons étaient exposés au soleil plutôt qu'à une source artificielle. Et comme le montre la figure 3.2b, les longueurs d'onde impliquées pour le soleil et la lampe diffèrent. En effet, la lampe possède une intensité supérieure à celle du soleil pour les longueurs d'onde inférieures à 306 nm. Ces longueurs d'ondes, probablement très faibles dans le cas de l'exposition solaire avec le lac Bousquet, ont peut-être joué un rôle important dans la dégradation des acides fulviques et la libération de l'ion libre avec le milieu artificiel. Il faudra donc réaliser de nouvelles expériences avec un milieu naturel afin de vérifier ces différents résultats.

### 4.3.2 Carbone inorganique

Selon les résultats obtenus dans cette étude, la production de CID semble linéaire avec la dose, malgré la variabilité de quelques points. En effet, dans la figure 3.7, la droite est brisée à deux reprises par une perte de CID, soit à la dose 500 et 675 mE/m<sup>2</sup> et ce, pour deux expériences différentes. Pour que ce phénomène se produise, il faut qu'il y ait eu une fuite du contenant ou une réaction de consommation de CO<sub>2</sub>. L'hypothèse d'une consommation est peu probable car le milieu est stérile et la fixation de CO<sub>2</sub> est une réaction endogénique, requérant beaucoup d'énergie (i.e. la photosynthèse). Reste l'hypothèse de la fuite. Bien que le Téflon soit faiblement perméable aux gaz, il est possible qu'à long terme, la perte de gaz soit importante. De plus, l'exposition répétée aux UV altère peut-être le Téflon, ce qui augmenterait sa perméabilité d'autant plus que certaines bouteilles utilisées étaient plus vieilles que d'autres. La perméabilité du Téflon pourrait donc expliquer la variabilité des résultats pour les mesures de carbone inorganique. Toutefois, cette hypothèse n'est pas appuyée par la littérature ou par des tests expérimentaux.



Une linéarité a également été observée dans les travaux de Salonen et Vahätalo (1994) où la minéralisation de la MOD semble être linéaire avec le temps. Selon eux, cela indique une diminution relativement lente de la MOD labile. De plus, De Haan (1993) avait obtenu une relation linéaire entre la décroissance de la DOC et la dose cumulative.

Ensuite, Granéli et al. (1996b) ont procédé à des mesures de CID in situ à différentes profondeurs dans plusieurs lacs (COD 3,9-19,4 mg/l). Les échantillons étaient exposés aux radiations UV-A, UV-B et PAR. La dose UV-B était évaluée à 4 KJ/m<sup>2</sup>. La production de CID à la surface (0 m) variait entre 86-410 mg C/m<sup>3</sup>/jour pour les différents lacs. La production maximale de CID correspond à une décroissance théorique de 1,7-3% du contenu initial de COD. Dans le cas de cette présente étude, les résultats montrent une production d'environ 17 µM/jour ou 204 mg C/m<sup>3</sup>/jour correspondant à une perte de 8% de COD. La dose UV-B cumulative pour une journée est de 120 mE/m<sup>2</sup> ou 32 KJ/m<sup>2</sup>. Dans une autre étude, on mesure un taux de production de CID de 5 µg/l/heure [Lindell 1996]. Il s'agit d'un lac naturel (COD 5,5 mg/l) et d'une exposition à l'aide d'une lampe artificielle avec une intensité UV-B de 1.91 W/m<sup>2</sup>. Les présents résultats sont de nouveau plus élevés soient 12,5 µg/L/heure avec une intensité de 1.46 W/m<sup>2</sup>. Ces différences pourraient s'expliquer par le fait que les acides fulviques sont des composés plus labiles que les acides humiques que l'on retrouve dans un lac. De plus, dans cette présente étude, il ne faut pas oublier que l'intensité est équivalente au midi solaire où l'intensité du soleil est à son maximum. Il s'agit donc d'une exposition prolongée à cette intensité. Cela diffère bien entendu d'une dose pour une journée normale comme l'on peut retrouver dans l'étude de Lindell (1996) où les doses y sont calculées en tenant compte de la latitude, de la saison et de la période de la journée. En somme, la production de CID serait en fonction de la dose reçue par les échantillons et de la nature de la COD présente.

### 4.3.3 Libération du cadmium versus production de CID

La littérature sur la photochimie des substances humiques aquatiques est relativement récente. Les processus impliqués, les photoproduits et l'altération structurale sont diverses et complexes. En fait, il n'existe que très peu de travaux sur les taux de libération des métaux traces ou concernant la production de CID. C'est pourquoi, un des objectifs de cette étude était d'essayer d'établir une relation entre la libération de cadmium et la production de carbone inorganique.

La photolyse de la matière organique peut se présenter sous deux types de courbe cinétique. D'abord, elle peut être linéaire en fonction de la dose. Ce cas est possible lorsqu'il n'y a que des composés ou des parties labiles dans le milieu. Ensuite, elle peut être exponentielle croissante avec atteinte d'un plateau. À ce moment-là, il s'agirait plutôt d'une photodégradation rapide des composés ou parties labiles puis des parties plus réfractaires par la suite.

Par conséquent, il est donc impossible d'établir une relation linéaire entre la libération de cadmium et la production de carbone inorganique puisqu'il ne possède pas le même type de courbe cinétique en fonction de la dose UV reçue. Effectivement, la première est exponentielle tandis que la deuxième est linéaire. Par contre, cela suggère que ces deux phénomènes mettent en jeu des groupements fonctionnels différents. En effet, Miles et Brezonik (1981) propose que le CO<sub>2</sub> provienne de l'oxydation des groupements carboxyliques attachés aux unités structurales humiques (groupements carboxyliques aliphatiques) plutôt qu'à l'oxydation de grandes structures aromatiques conduisant à la production de CO<sub>2</sub> [Lindell et al. 1995]. La réaction de décarboxylation proposée est la suivante:



Quant aux sites de complexation des métaux, la littérature suggère que les groupements carboxyliques aromatiques des substances humiques soient les plus importants sites de

liaison pour le cadmium. Ce qui est en accord avec les résultats qui indiquent que les groupements fonctionnels en jeu pour la complexation du cadmium et la décarboxylation soient différents. Toutefois, les fortes concentrations de métal utilisées dans la littérature lors de la détermination des sites de liaisons du Cd ne sont pas représentatives des concentrations retrouvées dans le milieu naturel et dans cette étude. En utilisant des concentrations aussi élevées, les sites préférentiels sont rapidement saturés et le Cd se lie aux groupements « moins attractifs » soient les groupements carboxyliques [Christman and Gjessing 1983]. Tandis qu'à faible concentration comme dans cette étude, les groupements tels les thiols dont l'affinité pour le cadmium est grande, contrôlèrent la complexation des métaux. Néanmoins, il y aurait différents sites de liaison mis en jeu dans la complexation du cadmium et la décarboxylation, expliquant par conséquent les deux courbes cinétiques différentes.

Finalement, même si on ne peut relier ces deux paramètres, il est possible de dire que seulement une faible photooxydation des acides fulviques est nécessaire, soit une production de CID d'environ 50  $\mu\text{M}$  ou une perte théorique de 23% de COD, pour libérer presque la totalité du cadmium.

#### **4.4 Milieux naturels**

Les résultats des coefficients de distribution déterminés avec les milieux naturels sont incertains. Tout d'abord, le coefficient devrait diminuer avec le pH. C'est d'ailleurs ce que l'on remarque entre celui déterminé à pH 6,7 (4,89) pour le lac St-Joseph et celui à pH 5,8 (4,62) pour le lac Tarbell (tableau 3.8). Par contre, lorsqu'on les compare avec le coefficient déterminé avec le milieu FRAQUIL à pH 6,7 (4,18), il y a un problème. En effet, le coefficient du lac Tarbell à pH 5,8 est plus élevé que celui de FRAQUIL à pH 6,7. Ensuite, l'écart entre celui du lac St-Joseph et le milieu FRAQUIL à pH 6,7 s'expliquerait par la différence de force ionique (tableau 3.4 et 3.8). En effet, dans le cas du lac St-Joseph, le coefficient de distribution a été évalué à une force ionique de 11,6 mM tandis que celui avec

FRAQUIL à une force ionique de 10 mM. Cependant, le problème avec celui déterminé avec le lac Tarbell à pH 5,8 demeure toujours. Il faudrait donc procéder à d'autres expériences pour vérifier ces hypothèses et vérifier les coefficients de distribution obtenus ici.

Dans le cas des mesures de l'ion libre, les différents résultats avec le milieu naturel soulèvent beaucoup de questions. Comme mentionné auparavant, les résultats avec le lac Bousquet, contrairement à ceux obtenus avec FRAQUIL, montrent une diminution de l'ion libre sauf aux concentrations plus élevées. Dans le cas du lac St-Joseph, le pourcentage de complexation semblent être différent entre l'eau échantillonnée au mois de juin (tableau 3.8) et celle au mois de novembre (tableau 3.9), en plus d'être également différent de celui prédit par WHAM (78%  $\text{Cd}^{2+}$ ). Au cours de la saison estivale, la photodégradation de la matière organique modifierait-elle la capacité de celle-ci à complexer les métaux? Même si différentes forces ioniques ont été utilisés lors du dosage de l'ion libre (200 mM et 10 mM), les changements dans le pourcentage d'ion libre ne devraient pas changer, à condition que la force ionique n'influence pas la complexation de l'ion libre par la matière organique. Dans le cas contraire, cela pourrait expliquer la différence entre les deux périodes d'échantillonnage. Quant au lac Tarbell, le pourcentage de complexation est plus faible que celui que l'on pourrait s'attendre étant donné la présence d'une concentration élevée en substances humiques (14 mg/l). Est-ce que non seulement la concentration mais la nature de la matière organique jouerait un rôle dans la capacité de complexation des métaux? Le plus faible pH du lac Tarbell entraînerait-il une compétition pour les sites de liaison?

Enfin, il est difficile de comparer et de discuter des résultats obtenus pour le pourcentage d'ions libres et de ceux prédits par WHAM (tableau 3.12). Le problème avec le coefficient de distribution empêche d'être certain de la fiabilité de la valeur mesurée pour  $\text{Cd}^{2+}$ . Dans le cas du lac Bousquet, WHAM sous-estime la concentration de l'ion libre. En ce qui concerne les résultats avec le lac St-Joseph, pour le mois de juin, le pourcentage d'ions libres est plus bas que celui prédit par WHAM tandis que pour le mois de novembre, il est plus haut. Finalement, WHAM sous-estime le pourcentage d'ions libres pour le lac Tarbell à pH 5,8.

## 4.5 Recommandations et perspectives

Avec les résultats de cette étude, il est difficile d'évaluer les véritables impacts de l'augmentation du métal libre par la photolyse de la matière organique sur l'environnement. Avant de suggérer que ce phénomène est important en milieu naturel, de nouveaux essais devront être réalisés. En effet, la procédure expérimentale et les méthodes d'analyse, bien qu'elles se rapprochent du milieu naturel, sont imparfaites. En effet, la technique échangeuse d'ions est la meilleure méthode pour mesurer l'ion libre en condition trace et en présence de matière organique. Toutefois, l'impact de la force ionique sur la spéciation des métaux reste imprécis. De plus, pour éliminer la variabilité dans les mesures de carbone inorganique, il faudrait les effectuer dans des tubes en quartz pour éviter une perte possible de gaz par diffusion à travers le contenant. Idéalement, il faudrait que les deux paramètres (ion libre et CID) soient effectués dans les mêmes contenants. Enfin, les expériences pourraient être effectuées à l'aide de la radiation solaire naturelle. Cependant, comme l'intensité solaire peut varier selon l'heure de la journée ou les conditions climatiques, il serait important de suivre l'intensité solaire durant l'exposition pour connaître la dose exacte reçue par les échantillons.

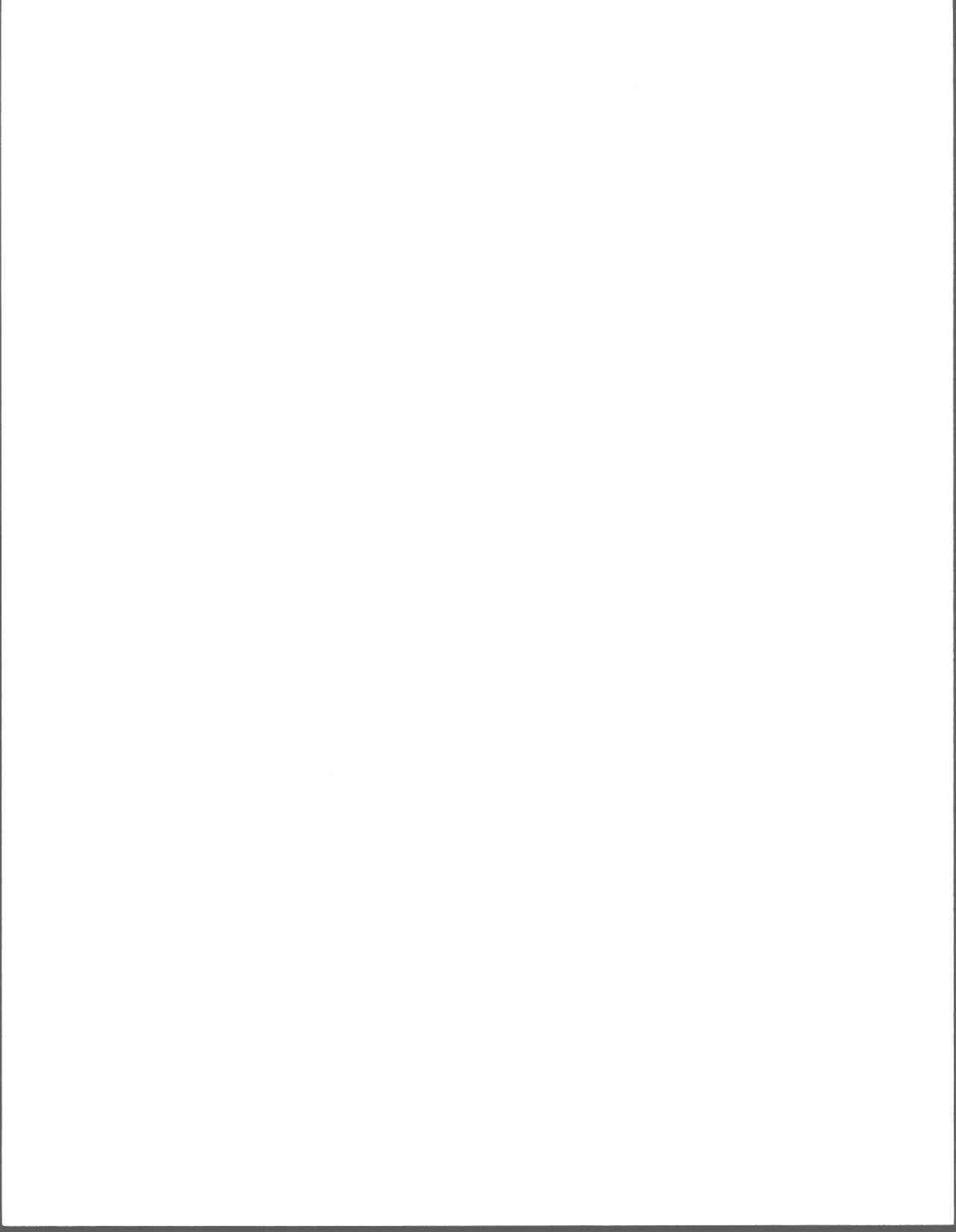
Par ailleurs, de nombreuses questions demeurent sur le devenir de l'ion métallique. Les résultats ont permis de quantifier la courbe dose-réponse entre la formation de l'ion libre et la dose UV-B. Toutefois, en milieu naturel, il n'est pas certain que cette même courbe serait observée. Dans cette présente étude, le milieu est plus ou moins statique. C'est-à-dire qu'il y a une certaine agitation de l'eau mais il n'y a pas de renouvellement de la matière organique comme l'on retrouve dans le milieu naturel. Le brassage de l'épilimnion ou encore les mouvements d'advection pourraient faire en sorte que l'ion libre libéré par la photolyse serait immédiatement recomplexé par l'apport de nouvelle matière organique.

Toutefois, si comme le suggère les résultats, la libération de cadmium sous la forme  $\text{Cd}^{2+}$  se fait relativement rapidement, les UV-B pourraient avoir un impact réel sur la complexation du cadmium par la matière organique. Si l'on suit le modèle de l'ion libre, la réponse

biologique à un métal est proportionnelle à l'activité de l'ion libre plutôt qu'à celle des métaux totaux. Dans l'optique où il se produit cette même libération de l'ion libre en milieu naturel, la disponibilité de l'ion métallique pourrait être augmentée pour les organismes aquatiques. Cependant, il est certain que d'autres expériences en milieu naturel devront être réalisées pour valider les résultats obtenus. Il serait également intéressant une fois la cinétique connue de les refaire en présence d'organismes et de suivre la bioaccumulation des métaux et cela pour différents types de métaux traces.

Malgré toutes les incertitudes qui demeurent en raison des difficultés expérimentales (ex : doses trop élevées) et des connaissances restreintes, il y a une évidence, et non une certitude, que les UV-B causent un stress important aux organismes aquatiques [Smith 1989]. Les effets directs sont nombreux et peuvent affecter tous les niveaux de la chaîne alimentaire des bactéries en passant par le plancton jusqu'aux poissons [Häder and Worrest 1990]. Mais, il existe également des effets indirects comme les processus photochimiques qui doivent être considérés.

Si dans les prochaines années l'amincissement de la couche d'ozone se poursuit, l'augmentation de l'ion libre par la photodégradation de la matière organique dans les milieux aquatiques pourrait devenir de plus en plus préoccupante. En outre, si l'on combine ce problème à d'autres changements environnementaux tel l'acidification des lacs, qui entraîne la précipitation de la matière organique dissoute [Yan et al. 1996; Schindler et al. 1996], le stress subi par les organismes seraient possiblement de plus en plus important. L'écosystème a une capacité tampon pour tolérer le stress. Mais lorsque le stress excède le seuil de capacité, il est souvent trop tard pour réagir.



## 5. CONCLUSION

---

Cette étude portait sur l'impact des radiations UV-B sur la libération du cadmium complexé par la matière organique. Lors de la photooxydation des substances humiques, les UV-B libèreraient le cadmium complexé sous sa forme libre,  $\text{Cd}^{2+}$ . Le principal objectif était donc de quantifier la courbe dose-réponse entre la dose UV-B reçue par les échantillons et cette libération de l'ion libre. De plus, la photooxydation de la matière organique a été suivie en mesurant la production de carbone inorganique. Cela a permis de vérifier s'il y avait une relation entre la libération de cadmium et la production de carbone inorganique.

### 5.1 Méthodologie

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une lampe UV-B. L'intensité de celle-ci a été calculée à l'aide de la technique d'actinométrie. Les mesures d'intensité se sont révélées comparables à celles du soleil (figure 3.2 et tableau 3.2).

Par ailleurs, le dosage de l'ion libre a été effectué par la technique d'échange ionique développée par Fortin (1996). Cette dernière a été cependant modifiée pour la rapprocher davantage du milieu naturel. Ainsi, elle a été calibrée pour le cadmium à un pH de 6,7 et la force ionique est passée de 200 mM à 10 mM. Un nouveau volume d'échantillon nécessaire pour atteindre l'état stationnaire ainsi qu'un nouveau coefficient de distribution ont été déterminés ( figure 3.4 et tableau 3.4). De plus, il a été suggéré que les contre-ions Ca et Mg seraient également importants dans l'atteinte de l'état stationnaire.



## 5.2 Production de l'ion métallique et de carbone inorganique

La photooxydation des acides fulviques par la radiation UV-B a libéré le cadmium complexé. Ainsi, les résultats ont montré une augmentation de celui-ci en fonction de la dose reçue. La cinétique de libération de l'ion libre correspond, en fait, à une courbe exponentielle saturante indiquant une photooxydation rapide des parties labiles puis des parties plus réfractaires par la suite (figure 3.5). L'équation de la courbe est la suivante:  $\Delta[\text{Cd}^{2+}] = 2,0 [1 - \exp^{(-0,019 \text{dose UV-B})}]$ . De plus, la production de  $\text{Cd}^{2+}$  s'est faite relativement rapidement, c'est-à-dire à l'intérieur de deux jours et demie.

Quant à la cinétique de production de carbone inorganique, celle-ci semble linéaire indiquant la lente photooxydation de composés labiles (figure 3.6). L'équation de la courbe est la suivante:  $\text{CID} = 0,141 \text{dose UV-B} + 3,319$ . Les résultats sont comparables avec le peu de littérature existante. La différence avec certaines études pourrait s'expliquer par l'utilisation de doses et de composés de labilité variée. De plus, la variabilité des résultats est peut-être due à la perméabilité du Téflon aux gaz. C'est pourquoi il est fortement recommandé d'effectuer ce genre de mesures dans des tubes en quartz.

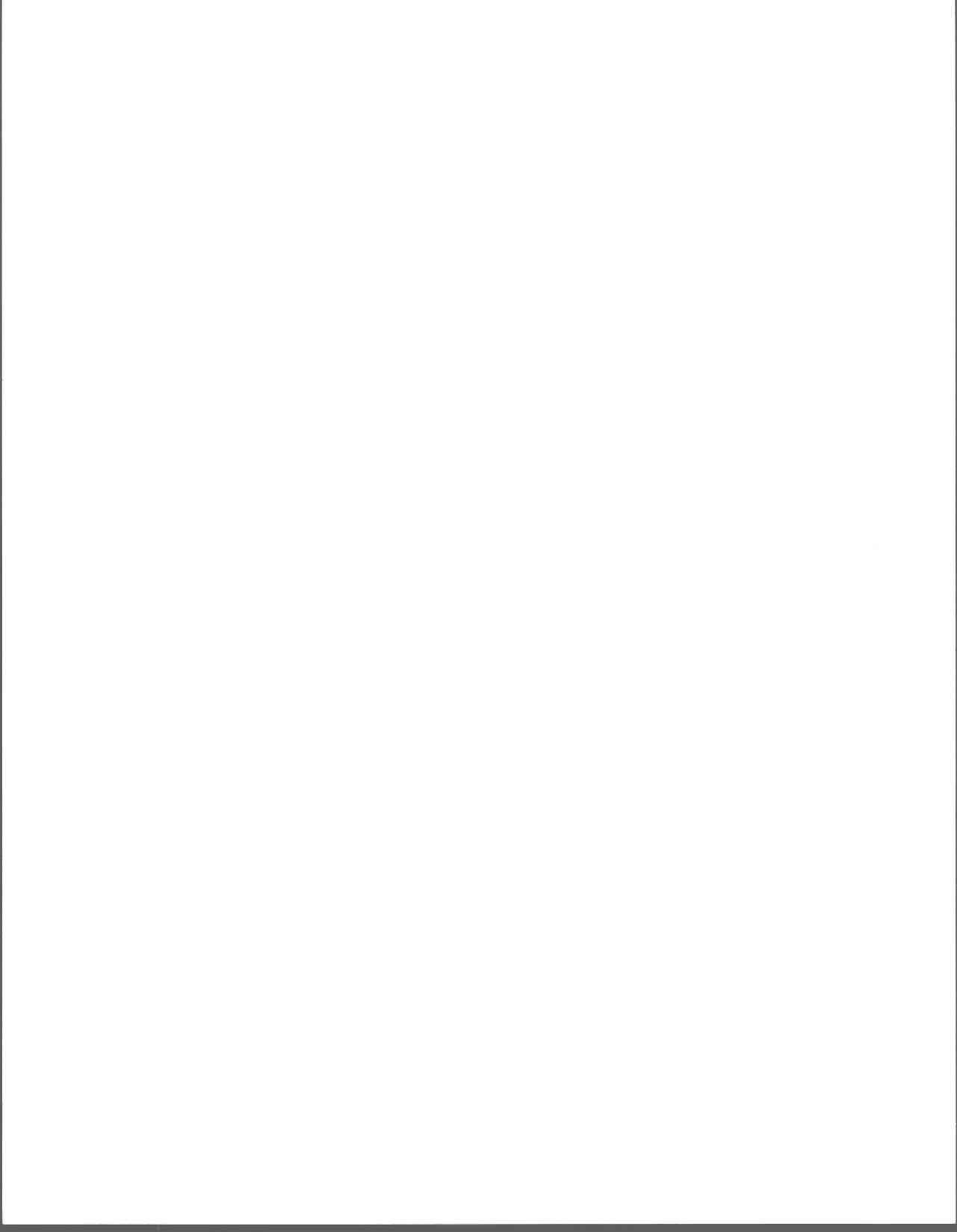
La mise en évidence de la relation entre la libération de l'ion métallique et la production de carbone inorganique s'est donc révélé impossible en raison de la différence entre les deux courbes cinétiques. Cela indique cependant que les groupements fonctionnels mis en jeu dans ces deux réactions sont différents. En effet, la production de carbone inorganique proviendrait de la décarboxylation des groupements carboxyliques aliphatiques des acides fulviques. Dans le cas de la libération de  $\text{Cd}^{2+}$ , il s'agirait plutôt des groupements carboxyliques aromatiques ou des groupements thiols.

Les résultats avec le milieu naturel soulèvent beaucoup de questions. La force ionique élevée utilisée pour la TEI, la nature de la matière organique ainsi que la variabilité de sa

---

capacité de complexation des métaux au cours de la saison estivale, en raison de la photooxydation, devraient tous être des facteurs à considérer dans l'avenir.

Enfin, cette étude ne permet pas d'évaluer l'impact de l'augmentation de l'ion métallique due à la photooxydation des substances humiques dans le milieu aquatique naturel. Cependant, si le phénomène existe vraiment, il pourrait devenir de plus en plus préoccupant dans les années à venir avec la disparition continue de la couche d'ozone.



## 6. BIBLIOGRAPHIE

---

1. Allard, B., H. Borén, C. Petterson et G. Zhang. (1994). Degradation of humic substances by UV irradiation. *Environ. Int.*, 20(1): 97-101
2. Armstrong, F. A. J., P. M. Williams et J. D. H. Strickland. (1966). Photooxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation, analytical and other applications. *Nature*, 211: 481-483
3. Backlund, P. (1992). Degradation of aquatic humus material by ultraviolet light. *Chemosphere*, 25(12): 1869-1878
4. Benedetti, M. F., W. H. Van Riemsdijk, L. K. Koopal, D. G. Kinniburgh, D. C. Gooddy et C. J. Milne. (1996). Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(14): 2503-2513
5. Borgmann, U., K. M. Ralph et W. P. Norwood. (1989). Toxicity test procedures for *Hyalella azteca*, and chronic toxicity of cadmium and pentachlorophenol to *H. azteca*, *Gammarus fasciatus* and *Daphnia magna*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 18:756-764
6. Borgmann, U., W. P. Norwood et I. M. Babirad. (1991). Relationship between chronic toxicity and bioaccumulation of cadmium in *Hyalella azteca*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 48: 1055-1060
7. Bryan, G.W. et W.J. Langston. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Pollut.*, 76: 89-131
8. Buffle, J. (1988). *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. Chichester, Ellis Horwood, 692 p.
9. Buffle, J. et R. R. De Vitre. (1994). *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*. Boca Raton, CRC Press, 385 p.
10. Bushaw, K. L., R. G. Zepp, A. T. Matthew, Schulz-Janders D., R. A. Bourbonniere, R. E. Hodson, W. L. Miller, D. A. Bronk et M. A. Moran. (1996). Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic organic matter. *Nature*, 381: 404-407
11. Campbell, P. G. C. (1995). Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the Free-ion Activity Model. Dans A. Tessier et D. R. Turner (éds), *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. New-York, John Wiley & Sons, pp. 45-102
12. Cao, Y., M. Conklin et E. Betterton. (1995). Competitive complexation of trace metals with dissolved humic acid. *Environmental Health Perspectives*, 103(1): 29-32

13. Chen, Y., S. U. Khan et M. Schnitzer. (1978). Ultraviolet irradiation of dilute fulvic acid solutions. *Soil, Sci. Soc. of Am. J.*, 42: 292-296
14. Christman, R. F. et E. T. Gjessing. (1983). *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Ann Arbor Science, 538 p.
15. Cooper, W. J., D. R. S. Lean et J. H. Cary. (1989). Spatial and temporal patterns of hydrogen peroxide in lake waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 46: 1227-1231
16. Cooper, W. J., R. G. Zika, R. G. Petasne et J. M. C. Plane. (1988). Photochemical formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in natural waters exposed to sunlight. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1156-1160
17. Dahlén, J., S. Bertilsson et C. Pettersson. (1996). Effects of UV-A irradiation on dissolved organic matter in humic surface waters. *Environ. Int.*, 22(5): 501-506
18. De Haan, H. (1993). Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water. *Limnol. Oceanogr.*, 38(5): 1072-1076
19. Fortin, C. (1997). Communication personnelle à R. Néron.
20. Fortin, C. (1996). Méthode analytique de mesure de l'ion métallique (Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) par échange ionique. [mémoire de maîtrise], INRS-EAU, Université du Québec, t-207, 107 p.
21. Francko, D. A. et R. T. Heath. (1982). UV-sensitive complex phosphorus: association with dissolved humic material and iron in a bog lake. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 564-569
22. Frederick, J. E. (1993). Ultraviolet sunlight reaching the earth's surface: a review of recent research. *Photochem. Photobiol.*, 57: 175-178
23. Frimmel, F. H. (1994). Photochemical aspects related to humic substances. *Environ. Int.*, 20(3): 373-385
24. Fukushima, M., S. Tanaka et M. Taga. (1994). Effect of ionic strength on complexing equilibrium between copper(II) and humic acid. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 56(3): 229-237
25. Gjessing, E. T. et T.C. Gjerdahl. (1970). Influence of Ultraviolet radiation on aquatic humus. *Vatten*, 26: 144-145
26. Glaus, M. A., W. Hummel et L. R. Vanloon. (1995). Equilibrium dialysis-ligand exchange: Adaptation of the method for determination of conditional stability constants of radionuclide fulvic acid complexes. *Anal. Chim. Acta*, 303: 321-331

27. Granéli, W., M. Lindell, B. Marcal de Faria et F. de Assis Esteves. (1996a). Photoproduction of dissolved inorganic carbon in temperate and tropical lakes: Dependence on wavelength band and dissolved organic carbon concentration. Dans Lindell, M. (1996). Effects of sunlight on organic matter and bacteria in lakes. [Thèse de doctorat]: Lund University, Suède, pp. 91-109
28. Granéli, W., M. Lindell et L. Tranvik. (1996b). Photo-oxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content. *Limnol. Oceanogr.*, 41(4): 698-706
29. Häder, D.-P. et R. C. Worrest. (1991). Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on aquatic ecosystems. *Photochem. Photobiol.*, 53: 717-725
30. Herndl, G. J., A. Brugger, S. Hager, E. Kaiser, I. Obernosterer, B. Reitner et D. Slezak. (1997). Role of ultraviolet-B radiation on bacterioplankton and the availability of dissolved organic matter. *Plant Ecology*, 128(1-2): 42-51
31. Holm-Hansen, O., D. Lubin et E. W. Helbling. (1993). Ultraviolet radiation and its effects on organisms in aquatic environments. Dans A. R. Young et al. Environment UV Photobiology. New-York, Plenum Press, pp. 379-419
32. Il'in, N.P. et D.S. Orlov. (1979). The principle and methods of photochemical studies of humic substances. *Agrokhimiya*, 3:120-129
33. INRS-eau. (1997). Carbone inorganique dissous dans les eaux interstitielles par chromatographie en phase gazeuse. Méthode CID 313.1. Sainte-Foy, Université du Québec. 9 p.
34. Karentz, D., M. L. Bothwell, R. B. Coffin, A. Hanson, G. J. Herndl, S. S. Kilham, M. P. Lesser, M. Lindell, R. E. Moeller, D. P. Morris, P. J. Neale, R. W. Sanders, C. S. Weiler et R. G. Wetzel. (1994). Impact of UV-B radiation on pelagic freshwater ecosystems: Report of working group on bacteria and phytoplankton. *Arch. Hydrobiol. Beih, Ergebn. Limnol.* 43: 31-69
35. Kerr, J.B. (1998). Communication personnelle à J.C. Auclair
36. Kerr, J. B. et C. T. McElroy. (1993). Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion. *Science*, 262: 1032-1034
37. Kieber, D. J., J. McDaniel et K. Mopper. (1989). Photochemical source of biological substrates in sea water: Implications for carbon cycling. *Nature*, 341: 637-639
38. Kieber, R. B., X. Zhou et K. Mopper. (1990). Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr.*, 35(7): 1503-1515

39. Kouassi, A. M. et R. G. Zika. (1990). Light-induced alteration of the photophysical properties of dissolved organic matter in seawater. Part 1: Photoreversible properties of natural water fluorescence. *Neth. J. Sea Res.*, 27(1): 25-32
40. Kulovaara, M. (1996). Light-induced degradation of aquatic humic substances by simulated sunlight. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 62(2): 85-95
41. Kulovaara, M., N. Corin, P. Backlund et J. Tervo. (1996). Impact of UV254-radiation on aquatic humic substances. *Chemosphere*, 33(5): 783-790.
42. Lindell, M. (1996). Effets of sunlight on organic matter and bacteria in lakes. [Thèse de doctorat]: Lund University, Suède, pp. 9-42
43. Lindell, M. J., W. Granéli et L. J. Tranvik. (1995). Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 40(1): 195-199
44. Lindell, M., H. W. Granéli et S. Bertilsson. (1996). Potential photodegradation of dissolved organic matter in lakes of contrasting humic content: Seasonal effects (manuscript). Dans: Lindell, M. (1996). Effects of sunlight on organic matter and bacteria in lakes. [Thèse de doctorat]: Lund University, Suède, pp. 13-133
45. Madronich, S., R. L. McKenzie, M. M. Caldwell et L. O. Bjorn. (1995). Changes in ultraviolet radiation reaching the earth's surface. *Ambio*, 24(3): 143-152
46. Miles, C. J. et P. L. Brezonik. (1981). Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle. *Environ. Sci. Technol.*, 15(9): 1089-1095
47. Miller, W. L. et R.G. Zepp. (1992). Photochemical carbon cycling in aquatic environments: formation of atmospheric carbon dioxide and carbon monoxide. *ACS Division of Environmental Chemistry*, 203<sup>rd</sup> National Meeting, San Francisco, CA, 32(1): 158-160
48. Miller, W. L. et M. A. Moran. (1997). Interaction of photochemical and microbial processes in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment. *Limnol. Oceanogr.*, 42(6): 1317-1324
49. Mopper, K. et W. L. Stahovec. (1986). Sources and sinks of low molecular weight organic carbonyl compounds in seawater. *Marine Chemistry*, 19: 305-321
50. Mopper, K. et X. Zhou. (1990). Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. *Science*, 250: 661-664
51. Mopper, K., X. Zhou, R. J. Kieber, D. Kieber, R. J. Sikorski et R. D. Jones. (1991). Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, 353: 60-62

52. Morel, F. M. M. (1983). *Principles of Aquatic Chemistry*. Wiley International, Toronto, 446p.
53. Morel, F. M. M., J. C. Westall, J. G. Rueter et J. P. Chaplick. (1975). Description of the algal growth media "Aquil" et "Fraquil". *Depart. Civil Eng.*, Mass. Inst. Technol., Technical Note No. 16, pp.1-33
54. Morris, D. P. et B. R. Hargreaves. (1997). The role of photochemical degradation of dissolved organic carbon in regulating the UV transparency of three lakes on the Pocono Plateau. *Limnol. Oceanogr.*, 42(2): 239-249
55. Murov, S. L. et M. Dekker. (1973). *Potassium ferrioxalate actinometry. Handbook of photochemistry*. New-York, Basel, pp. 119-123
56. Palenik, B., N. M. Price et F. M. M. Morel. (1991). Potential effects of UV-B on the chemical environment of marine organisms: A review. *Environ. Pollution*, 70: 117-130
57. Parker, C. A. (1968). *Photoluminescence of solutions*. Amsterdam, Elsevier Publishing Company, pp. 208-214
58. Perdue, E. M. (1989). Effects of humic substances on metal speciation. Dans: *Aquatic Humic Substances: Influence on fate treatment of pollutants*. Vol. 219. Washington, D.C., Amer. Chem. Soc., pp. 281-295, ACS Advances in Chemistry Series.
59. Salonen, K. et A. Vähätalo. (1994). Photochemical mineralisation of dissolved organic matter in lake Skjervatjern. *Environ. Int.*, 20(3): 307-312
60. Schecher, W. D. et D. McAvoy. (1994). *MINEQL+: A Chemical Equilibrium Program for Personal Computers* (version 3.01). Hallowell, Maine, Environmental Research Software. 107 p.
61. Schindler, D. W., P. J. Curtis, B. R. Parker et M. P. Stainton. (1996). Consequence of climate warming and lake acidification for UV-B penetration in North American boreal lakes. *Nature*, 379: 705-708
62. Schnitzer, M. (1978). Humic substance: chemistry and reactions. Dans M. Schnitzer et S. U. Khan. *Soil Organic Matter*. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing, pp. 1-64
63. Schulten, H. R. et M. Schnitzer. (1993). A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, 80: 29-30
64. Scully, N. M. et D. R. S. Lean. (1994). The attenuation of ultraviolet radiation in temperate lakes. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 43: 135-144
65. Sigg L., W. Stumm et P. Behra. (1992). *Chimie des milieux aquatiques*. Paris, Masson, pp. 181-206



66. Smith, R. C. (1989). Ozone, middle ultraviolet radiation and the aquatic environment. *Photochem. Photobiol.*, 50(4): 459-468
67. Smith, R.M., A.E. Martell et R.J. Motekaitis. (1993). *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database* (Version 1.0) [NIST Standard Reference Database 46]. Gaithersburg (MD): U.S. Department of Commerce, 33p.
68. Stewart, A. J. et R. G. Wetzel. (1981). Dissolved humic materials: Photodegradation, sediment effects, and reactivity with phosphate and calcium carbonate precipitation. *Arch. Fur Hybrobiol.*, 92(3): 265-286
69. Strome, D. J. et M. C. Miller. (1981). Photolytic changes in dissolved humic substances. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 20: 1248-1254
70. Tessier, A., Y. Couillard, P. G. C. Campbell et J. C. Auclair. (1993). Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and Cd concentrations in the freshwater bivalve *Anadonta grandis*. *Limnol. Oceanogr.*, 38(1): 1-17
71. Thurman, E. M. (1985). *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Boston, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 497 p.
72. Tipping, E. (1994). WHAM-A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences*, 20(6): 973-1023.
73. Valentine, R. L. et R. G. Zepp. (1993). Formation of carbon monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic carbon in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 409-412
74. Vincent, W. F. et S. Roy. (1993). Solar ultraviolet-B radiation and aquatic primary production: damage, protection, and recovery. *Environ. Rev.*, 1: 1-12
75. Wardle, D. J., J. J. B Kerr, C. T. McElroy et D. R. Francis. (1997). La science de l'ozone: Perspectives canadiennes sur la couche d'ozone. Downsview: Service de l'environnement atmosphérique, Environnement Canada.
76. Weiner, E. R. et M. C. Goldberg. (1985). Aquatic photochemistry: selected topics from current research. *Toxicol. Environ. Chem.*, 9:327-339
77. Wetzel, R. G. (1990). Land-water interfaces: Metabolic and limnological regulators. *Int. Ver. Ther. Angew. Limnol. Verh.*, 24: 6-24
78. Wetzel, R. G., P. G. Hatcher et T. S. Bianchi. (1995). Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnol. Oceanogr.*, 40(8): 1369-1380

79. Whipple, G.C. (1914). Soil stripping microscopy of drinking water. Dans G.C. Whipple (éd), *The microscopy of drinking water*. New-York, John Wiley & Sons, pp. 218-245
80. Wilkinson, K.J., P.G.C. Campbell et P. Couture. (1990). Effect of fluoride complexation on aluminum toxicity towards juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 47: 1446-1452
81. Wilkinson, K.J., P.M. Bertsch, C.H. Jagoe et P.G.C. Campbell. (1993). Surface complexation of aluminum on isolated fish gill cells. *Environ. Sci. Technol.*, 27(6): 1132-1138
82. Williamson, C. E. (1995). What role does UV-B radiation play in freshwater ecosystems? *Limnol. Oceanogr.*, 40(2): 386-392
83. Yan, N. D., N. M. Scully, D. R. S. Lean et P. J. Dillon. (1996). Increased UV-B penetration in a lake owing to drought-induced acidification. *Nature*, 381: 141-143
84. Zafiriou, O.C., J. Jousot-Dubien, R.G. Zepp et R.G. Zika. (1984). Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18(12): 358A-371A
85. Zepp, R. G. (1988). Environmental photoprocesses involving naturel organic matter. Dans: Frimmel F.H. et R.F. Christman. Humic substances and their role in the environment. New-York, John Wiley & Sons, pp. 193-214
86. Zepp, R. G., T. V. Callaghan et D. J. Erickson. (1995). Effects of increased solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles. *Ambio*, 24(3): 181-187
87. Zuo, Y. G. et R. D. Jones. (1997). Photochemistry of natural dissolved organic matter in lake and wetland waters - Production of carbon monoxide. *Water Research*, 31(4): 850-858

## 7. ANNEXES

---

### 7.1 Paramètres pour le dosage du cadmium par four graphite à absorption atomique

Le dosage du cadmium total et de l'éluat ont été effectués par four au graphite à l'aide de deux appareils soit le *Varian spectrAA 300* et le *Perkin Elmer SIMAA 6000* respectivement. Les fortes concentrations de Ca et de Mg de l'éluat causaient trop d'importants bruits de fond chez le Varian. Par contre, ce dernier était beaucoup plus rapide pour l'analyse du cadmium total. Les paramètres principaux du dosage du cadmium par ces deux appareils sont indiqués aux tableaux 7.1 et 7.2. Pour le Varian, les concentrations ont été mesurées par hauteur de pic tandis que pour le Perkin Elmer, elles ont été mesurées par l'aire du pic. Tous les échantillons sont mesurés deux fois et une moyenne est calculée. Les courbes de calibration sont vérifiées à l'aide d'échantillons certifiés. Enfin, le modificateur utilisé pour les deux méthodes est d'un mélange de Pd 0,1% (m/v) avec  $Mg(NO_3)_2$  0,06% (m/v) dans  $HNO_3$  0,2%.

Tableau 7.1 : Paramètres du four pour le dosage de l'éluat par l'appareil Varian SpectrAA

300

étape	température (°C)	temps (s)
1	95	5
2	150	60
3	500	10
4	500	5
5	500	2
6	1900	0,8
7	1900	2
8	2000	2

Tableau 7.2 : Paramètres du four pour le dosage de l'éluat par l'appareil Perkin Elmer SimAA 6000 .

étape	température (°C)	temps d'élévation (s)	temps de maintenance(s)
1	110	1	30
2	130	15	30
3	500	10	20
4	1650	0	5
5	2450	1	3

N.B :température d'injection : 20°C

## 7.2 Paramètres du dosage du carbone inorganique (CID) par chromatographie en phase gazeuse (GC)

Avant de commencer, le septum est changé car celui-ci est conçu pour un maximum d'une vingtaine d'injections. La colonne en place est la PORAPAK Q80/100 mesh de dimension 6pi X 0.25 po O.D. La pression de l'hélium est à 60 psi et le débit 35 ml/minute. Les paramètres spécifiques sont indiqués au tableau 7.3.

Tableau 7.3 : Paramètres pour le dosage du CID par GC

Paramètres	Réglage
balance	4
échelle	x1
atténuation	16
température du four (°C):	
palier 1	40
palier 2	40
palier 3	40
température du détecteur (°C):	40
température de l'injecteur (°C):	40

## 7.3 Résultats brutes

### 7.3.1 Actinométrie

Tableau 7.4 : Coefficient d'extinction du complexe phénanthroline-ferreux

concentration du complexe (M)	absorbance
0	0,03
1,60E-05	0,17
1,60E-05	0,18
4,80E-05	0,46
1,12E-04	0,98
1,44E-04	1,21

Tableau 7.5 : Intensité de la lampe mesurée par actinométrie pour les bouteilles d'un litre

échantillon	temps	absorbance	Intensité mol/L/sec	Intensité $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$
blanc	0	0,019		
posi 1	5	0,181	5,28E-07	17,6
posi 1	10	0,335	5,14E-07	17,2
posi 2	5	0,198	5,83E-07	19,5
posi 2	10	0,37	5,71E-07	19,1
posi 3	5	0,201	5,93E-07	19,8
posi 3	10	0,401	6,22E-07	20,8

Tableau 7.6 : Intensité de la lampe mesurée par actinométrie pour les bouteilles de 125 ml

échantillon	temps	absorbance	Intensité mol/L/sec	Intensité $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$
blanc 1	0	0,026		
posi 1	5	0,251	7,33E-07	19,8
posi 1	10	0,45	6,90E-07	18,7
blanc 2	0	0,024		
posi 2	5	0,287	8,56E-07	23,2
posi 2	10	0,526	8,17E-07	22,1
blanc 3	0	0,024		
posi 3	5	0,287	8,56E-07	23,2
posi 3	10	0,557	8,68E-07	23,5
blanc 4	0	0,023		
posi 4	5	0,302	9,09E-07	24,6
posi 4	10	0,533	8,30E-07	22,5
blanc 5	0	0,024		
posi 5	5	0,285	8,50E-07	23,0
posi 5	10	0,53	8,24E-07	22,3
blanc 6	0	0,022		
posi 6	5	0,244	7,23E-07	19,6
posi 6	10	0,436	6,74E-07	18,2

### 7.3.2 Dosage de l'ion libre

Tableau 7.7 : Coefficient de distribution à pH 6,7 pour le cadmium avec FRAQUIL

Échantillon	$m_r$	$[Cd^{2+}]_{nom}$ (nM)	élution (g)	élution (ml)	$[R-Cd]_{mes}$ (nM)	$\lambda^{Cd}$ (l/g)
0,3 A	7,29	1,84	2,31	2,20	25,4	4,17
0,3 B	7,29	1,84	2,34	2,23	24,8	4,13
0,3 C	7,29	1,84	2,33	2,22	24,8	4,10
0,6 A	7,29	4,74	2,33	2,22	64,1	4,10
0,6 B	7,29	4,74	2,32	2,21	65,3	4,18
0,6 C	7,29	4,74	2,32	2,21	64,3	4,11
1,0 A	7,29	7,03	2,33	2,22	102	4,44
1,0 B	7,29	7,03	2,33	2,22	101	4,38
1,0 C	7,29	7,03	2,32	2,21	104	4,48
test 2-a	7,29	7,36	2,35	2,24	101	4,23
test 2-b	7,29	7,36	2,34	2,23	94,8	3,94
test 1-a	7,791	7,57	2,36	2,25	105	4,01
test 1-b	7,791	7,57	2,32	2,21	110	4,12

Tableau 7.8 : Concentration de Cd<sup>2+</sup> en fonction de la dose UV-B reçue avec le milieu FRAQUIL.

Échantillon	dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )	m <sub>r</sub> (mg)	élution (g)	élution (ml)	[R-Cd] <sub>mes</sub> (nM)	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>mes</sub> (nM)
témoin 1-a	0	7,29	2,35	2,24	85,8	5,89
témoin 1-b	0	7,29	2,36	2,25	88,0	6,07
posi 1-a	77,2	7,29	2,35	2,24	106	7,29
posi 1-b	77,2	7,29	2,36	2,24	103	7,08
témoin 2-a	0	7,29	2,01	1,92	102	5,97
témoin 2-b	0	7,29	2,34	2,23	85,8	5,88
posi 2-a	68,8	7,29	2,35	2,23	101	6,95
posi 2-b	68,8	7,29	2,36	2,25	101	7,00
témoin 3-a	0	7,29	2,36	2,25	89,3	6,17
témoin 3-b	0	7,29	2,37	2,26	86,6	6,00
posi 3-a	33,2	7,29	2,36	2,25	94,4	6,51
posi 3-b	33,2	7,29	2,36	2,25	95,5	6,58
témoin 4-a	0	7,29	2,34	2,22	89,0	6,07
témoin 4-b	0	7,29	2,32	2,21	88,5	6,00
posi 4-a	77,6	7,29	2,35	2,24	105	7,24
posi 4-b	77,6	7,29	2,34	2,22	104	7,12
témoin 5-a	0	7,29	2,52	2,40	78,6	5,79
témoin 5-b	0	7,29	2,36	2,24	81,8	5,63
posi 5-a	68,8	7,29	2,35	2,23	98,1	6,73
posi 5-b	68,8	7,29	2,33	2,22	101	6,86
témoin 6-a	0	7,29	2,35	2,23	89,3	6,12
témoin 6-b	0	7,29	2,37	2,25	83,3	5,76
posi 6-a	33,2	7,29	2,34	2,23	91,3	6,25
posi 6-b	33,2	7,29	2,36	2,25	90,7	6,26
témoin 7-a	0	7,29	2,49	2,37	71,1	5,52 <sup>a</sup>
témoin 7-b	0	7,29	2,34	2,22	68,1	4,97
posi 7-a	187	7,29	2,33	2,22	93,0	6,76
posi 7-b	187	7,29	1,82	1,73	94,8	5,38 <sup>a</sup>
témoin 8-a	0	7,29	2,34	2,22	74,6	5,45
témoin 8-b	0	7,29	2,34	2,23	75,2	5,50
posi 8-a	336	7,29	2,31	2,20	101	7,27
posi 8-b	336	7,29	2,32	2,21	104	7,57



témoin 9-a	0	7,29	2,33	2,22	84,7	6,17
témoin 9-b	0	7,29	2,32	2,21	87,1	6,31
posi 9-a	586	7,29	2,31	2,20	105	7,58
posi 9-b	586	7,29	2,31	2,20	107	7,75
témoin 10-a	0	7,29	2,34	2,23	80,5	5,89
témoin 10-b	0	7,29	2,35	2,24	81,3	5,97
posi 10-a	187	7,29	2,33	2,22	103	7,50
posi 10-b	187	7,29	2,34	2,23	103	7,55
témoin 11-a	0	7,29	2,34	2,22	79,1	5,77
témoin 11-b	0	7,29	2,34	2,23	74,7	5,46
posi 11-a	336	7,29	2,33	2,21	104	7,52
posi 11-b	336	7,29	2,33	2,22	106	7,69
témoin 12-a	0	7,29	2,32	2,21	88,9	6,44
témoin 12-b	0	7,29	2,34	2,22	85,0	6,20
posi 12-a	586	7,29	2,32	2,21	115	8,31
posi 12-b	586	7,29	2,31	2,20	113	8,15

a : valeur rejetée, problème durant TEI

### 7.3.3 Dosage du carbone inorganique

Tableau 7.9 : Production de CID en fonction de la dose UV-B reçue.

Échantillon	volume d'étalon <sup>(1)</sup>	volume d'air <sup>(2)</sup>	facteur de dilution <sup>(3)</sup>	surface d'intégration du C.I.D mesurée.	surface d'intégration du C.I.D. corrigée	production CID(μM)	dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )
témoin 1.1	99,7	37,5	0,376	7277	2737	116	0
témoin 1.1	100	37,4	0,373	6797	2537	109	0
ech1.3	100	37,6	0,375	7588	2846	119	27,9
ech1.4	100	37,5	0,375	7350	2754	116	28,2
ech1.2	100	37,6	0,375	7907	2967	123	68,1
ech1.6	100	36,6	0,365	7763	2830	119	68,5
ech1.1	100	35,3	0,352	9464	3334	134	116
ech1.5	100	36,9	0,368	11897	4384	161	113
témoin 2.1	99,9	37,2	0,372	7697	2866	170	0
témoin 2.2	101	36,6	0,364	7328	2664	158	0
ech2.6	100	36,7	0,367	8180	3001	178	118
ech2.1	100	35,3	0,353	9482	3344	198	209
ech2.3	99,5	38,1	0,383	8462	3243	192	243
ech2.5	99,9	37,2	0,373	8514	3172	188	267
ech2.4	101	36,9	0,367	8591	3151	187	299
ech2.2	100	37,3	0,371	10165	3772	222	336
témoin 3.1 <sup>a</sup>	99,5	36,0	0,362	5333	1928	114	0
témoin 3.2 <sup>a</sup>	99,5	37,9	0,381	5356	2039	112	0
ech3.1 <sup>a</sup>	99,5	37,6	0,378	6040	2282	135	24,1
ech3.2 <sup>a</sup>	99,9	37,9	0,379	6109	2318	137	52,6
ech3.3 <sup>a</sup>	99,5	38,3	0,385	6709	2586	154	99,7
ech3.6 <sup>a</sup>	99,5	37,5	0,376	6961	2619	156	209
ech3.5 <sup>a</sup>	99,5	37,7	0,379	6707	2540	151	267
ech3.4 <sup>a</sup>	99,4	38,1	0,383	7877	3018	179	336
témoin 4.1 <sup>a</sup>	99,5	35,8	0,359	10747	3863	267	0
témoin 4.2 <sup>a</sup>	99,6	37,8	0,380	11664	4427	307	0
ech4.6	99,6	37,1	0,373	8651	3224	218	317
ech4.1	99,6	37,4	0,376	9235	3468	235	417
ech4.2	99,5	38,2	0,384	8085	3103	209	504
ech4.3	99,7	38,2	0,383	9809	3762	256	584
ech4.5	99,6	37,9	0,380	8413	3198	216	672
ech4.4	99,5	38,1	0,383	10297	3944	272	672

témoin 5.1 <sup>a</sup>	99,3	33,4	0,336	6260	2103	132	0
témoin 5.2 <sup>a</sup>	99,1	30,5	0,308	6026	1856	114	0
ech5.1 <sup>a</sup>	99,3	33,6	0,339	6942	2353	151	21,8
ech5.2 <sup>a</sup>	99,1	38,8	0,391	6572	2572	167	52,6
ech5.3 <sup>a</sup>	99,3	29,2	0,294	6121	1799	110	72,7
ech5.6 <sup>a</sup>	99,2	28,4	0,286	9213	2638	173	209
ech5.5 <sup>a</sup>	99,3	37,8	0,381	6978	2659	174	267
ech5.4 <sup>a</sup>	99,3	38,0	0,383	7953	3046	204	336
témoin 6.1 <sup>b</sup>	99,3	38,0	0,383	4580	1753	94	0
témoin 6.2 <sup>b</sup>	99,2	30,8	0,311	5465	1698	92	0
ech6.1 <sup>b</sup>	99,2	34,1	0,344	5244	1802	97	24,1
ech6.2 <sup>b</sup>	99,3	38,8	0,391	5687	2222	120	52,6
ech6.3 <sup>b</sup>	99,3	29,3	0,295	6413	1892	102	112
ech6.6 <sup>b</sup>	99,2	28,6	0,288	7222	2083	112	209
ech6.5 <sup>b</sup>	99,3	38,1	0,384	6303	2420	130	267
ech6.4 <sup>b</sup>	99,3	38,4	0,387	6847	2650	142	336
témoin 7.1 <sup>b</sup>	99,6	37,7	0,378	5367	2031	106	0
témoin 7.2 <sup>b</sup>	99,5	30,5	0,306	6077	1860	96	0
ech7.2 <sup>b</sup>	99,6	38,5	0,386	6960	2689	142	68,5
ech7.6 <sup>b</sup>	99,5	28,3	0,285	8755	2492	131	313
ech7.5 <sup>b</sup>	99,4	38,0	0,382	8247	3151	168	380
ech7.1 <sup>b</sup>	99,6	33,8	0,339	8537	2895	153	500
ech7.4 <sup>b</sup>	99,5	38,2	0,384	8888	3412	183	584
ech7.3 <sup>b</sup>	99,6	29,1	0,292	9509	2775	147	678

(1) Volume d'étalon = Volume après la purge - volume vide

(2) Volume d'air = Volume plein - volume après ajout d'acide

(3) Facteur de dilution = volume d'air / volume d'étalon

a : résultats rejetés ; problèmes lors de l'analyse (implosion des bouteilles ou seringue bouchée)

b : purge avec de l'air (oxygène et azote), autres purges avec de l'hélium.

Pour chaque groupe d'expérience, une courbe de calibration a été effectuée. Le tableau 7.9 est un exemple de résultats obtenus pour une calibration.

Tableau 7.10 Exemple de courbe de calibration pour les mesures de CID par GC

Étalon	volume d'étalon	volume d'air	facteur de dilution	surface d'intégration du C.I.D.	surface d'intégration du C.I.D. corrigée
blanc-1	101	37,5	0,372	0	0
0.07 mM	101	32,3	0,321	4019	1289
0.14 mM	101	37,3	0,371	7311	2710
0.28 mM	101	36,7	0,365	13603	4963

### 7.3.4 Autres expériences

Tableau 7.11 Coefficient de distribution à un pH de 6,7 pour le cadmium avec le lac St-Joseph (force ionique 11,6 mM)

Échantillon	pH	$m_r$ (mg)	$[Cd^{2+}]_{nom}$ (nM)	élution (g)	élution (ml)	$[R-Cd]_{mes}$ (nM)	$\lambda^{Cd}$ (l/g)
no 1	6,7	7,79	2,46	--	2,19	42,7	4,88
no 4	6,7	7,79	2,46	2,15	2,07	45,4	4,70
no 5	6,7	7,79	2,46	2,34	2,25	42,7	4,81
no 6	6,7	7,79	2,46	2,34	2,25	40,9	4,61
no 7	6,7	7,79	4,78	2,30	2,21	83,6	4,76
no 8	6,7	7,79	4,78	2,30	2,21	85,4	4,87
no 9	6,7	7,79	4,78	2,27	2,18	88,1	4,95
no 10	6,7	7,79	12,4	2,33	2,24	228	5,07
no 11	6,7	7,79	12,4	2,33	2,24	235	5,23
no 12	6,7	7,79	12,4	2,28	2,20	228	4,98

Tableau 7.12: Coefficient de distribution à un pH de 5,8 pour le cadmium avec le lac Tarbell (force ionique 10 mM)

Échantillon	pH	m <sub>r</sub>	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>nom</sub> (nM)	élution (g)	élution (ml)	[R-Cd] <sub>mes</sub> (nM)	λ <sup>Cd</sup> (l/g)
0.3 A	5,8	7,32	2,87	2,32	2,21	41,7	4,40
0.3 B	5,8	7,32	2,87	2,34	2,23	41,7	4,44
0.3 C	5,8	7,32	2,87	2,37	2,26	40,5	4,36
0.6 A	5,8	7,32	5,13	2,30	2,19	75,1	4,37
0.6 B	5,8	7,32	5,13	2,33	2,22	77,0	4,55
0.6 C	5,8	7,32	5,13	2,32	2,21	80,9	4,76
1.0 A	5,8	7,32	7,73	2,35	2,24	124	4,91
1.0 B	5,8	7,32	7,73	2,35	2,23	124	4,91
1.0 C	5,8	7,32	7,73	2,34	2,22	123	4,86

Tableau 7.13 : Dosage de l'ion libre avec la TEI à une force ionique de 200 mM, un pH de 7,0 et un coefficient de distribution de 0,7 pour le lac Bousquet.

Échantillon	dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )	m <sub>r</sub> (mg)	élution (g)	élution (ml)	[Cd] <sub>tot</sub> (nM)	[R-Cd] <sub>mes</sub> (nM)	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>mes</sub> (nM)	moyenne
TB8.1	0	7,35	1,88	1,81	2,37	2,42	0,85	0,77±0,06 <sup>b</sup>
TB8.2	0	7,35	2,12	2,04	2,37	1,83	0,72	
TB8.3	0	7,35	2,08	2,00	2,37	1,96	0,76	
EXPB8.2	2,55 <sup>a</sup>	7,35	2,08	2,00	2,37	1,55	0,60	0,58±0,02
EXPB8.3	2,55 <sup>a</sup>	7,35	2,08	2,00	2,37	1,46	0,56	
TB13.1	0	7,35	2,16	2,08	8,96	4,43	1,78	1,79±0,10
TB13.2	0	7,35	2,15	2,07	8,96	4,25	1,70	
TB13.3	0	7,35	2,17	2,09	8,96	4,69	1,89	
EXPB13.2	8,84	7,35	2,08	2,00	8,96	1,09	0,43	0,49±0,06
EXPB13.3	8,84	7,35	2,08	2,00	8,96	1,39	0,55	
TB18.1	0	7,35	2,18	2,09	89	66,7	27,0	26,9±0,1
TB18.2	0	7,35	2,08	1,99	89	69,4	26,7	

EXPB18.1	9,57	7,35	2,13	2,05	89	45,5	18,1	19,1±0,9
EXPB18.2	9,57	7,35	2,15	2,06	89	49,1	19,6	
EXPB18.3	9,57	7,35	2,14	2,06	89	49,4	19,6	
TB20.1	9,57	7,35	2,15	2,06	178	133	53,2	53,8±2,3
TB20.2	9,57	7,35	2,13	2,04	178	142	56,2	
TB20.3	9,57	7,35	2,09	2,01	178	133	51,8	
EXPB20.2	9,57	7,35	2,14	2,06	178	160	63,7	63,1±0,7
EXPB20.3	9,57	7,35	2,10	2,02	178	160	62,4	
TB22.1	9,57	7,35	2,16	2,08	890	987	395	385±11
TB22.2	9,57	7,35	2,13	2,05	890	987	374	
TB22.3	9,57	7,35	2,13	2,05	890	979	386	
EXPB22.1	9,57	7,35	2,18	2,09	890	979	396	391±5
EXPB22.2	9,57	7,35	2,14	2,05	890	943	391	
EXPB22.3	9,57	7,35	2,12	2,04	890	979	387	

a : incomplet : données manquantes

b :  $[Cd^{2+}]$  calculée par WHAM est de 0,56 nM

Tableau 7.14 : Dosage de l'ion libre avec la TEI à une force ionique de 200 mM, un pH de 7,0 et un coefficient de distribution de 0,7 pour le lac St-Joseph (échantillonné le 18/06/97).

Échantillon	dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )	m <sub>r</sub> (mg)	élution (g)	élution (ml)	[Cd] <sub>tot</sub> (nM)	[R-Cd] <sub>mes</sub> (nM)	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>mes</sub> (nM)	moyenne
T1.1	0	7,79	2,35	2,26	8,9	7,38	3,05	3,37±0,38
T1.2	0	7,79	2,26	2,17	8,9	10,2	4,05	
T1.3	0	7,79	2,25	2,16	8,9	7,92	3,12	
T2.1	0	7,79	2,27	2,18	8,9	8,27	3,29	
T2.2	0	7,79	2,24	2,16	8,9	9,07	3,57	
T2.3	0	7,79	2,25	2,16	8,9	7,92	3,12	
3.1	70,2	7,79	2,25	2,16	8,9	7,83	3,08	
3.2	70,2	7,79	2,27	2,18	8,9	7,65	3,04	
3.3	70,2	7,79	2,22	2,13	8,9	7,74	3,01	
1.1	288	7,79	2,25	2,16	8,9	8,81	3,47	3,60±0,13
1.2	288	7,79	2,26	2,17	8,9	9,07	3,59	
1.3	288	7,79	2,28	2,19	8,9	9,34	3,73	

Tableau 7.15 : Dosage de l'ion libre avec ou sans exposition aux UV-B pour le lac St-Joseph à une force ionique de 10mM, à un pH de 6,7 et un coefficient de distribution de 4,8

Échantillon	dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )	m <sub>r</sub> (mg)	élution (g)	élution (ml)	[Cd] <sub>tot</sub> (nM)	[R-Cd] <sub>mes</sub> (nM)	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>mes</sub> (nM)	moyenne
témoin2H-a	0	7,79	2,39	2,30	8,69	147	9,10	8,54±0,56
témoin2H-b	0	7,79	2,59	2,49	8,69	119	7,98	
expo2H-a	23,1	7,79	2,40	2,31	8,42	132	8,23	8,20±0,03
expo2H-b	23,1	7,79	2,41	2,32	8,42	131	8,17	
témoin5H-a	0	7,79	2,39	2,30	8,48	125	7,76	7,90±0,14
témoin5H-b	0	7,79	2,38	2,29	8,48	130	8,04	
expo5H-a	52,4	7,79	2,38	2,28	8,43	146	8,99	8,94±0,05
expo5H-b	52,4	7,79	2,39	2,30	8,43	144	8,89	
témoin10Ha	0	7,79	2,40	2,31	9,08	148	9,23	9,17±0,05
témoin10Hb	0	7,79	2,38	2,29	9,08	148	9,12	
expo10H-a	122	7,79	2,40	2,31	8,50	150	9,29	9,30±0,00
expo10H-b	122	7,79	2,41	2,32	8,50	149	9,30	

Tableau 7.16 : Dosage de l'ion libre avec ou sans exposition aux UV-B pour le lac Tarbell à une force ionique de 10mM, à un pH de 5,8 et un coefficient de distribution de 4,62

Échantillon	dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )	m <sub>r</sub> (mg)	élution (g)	élution (ml)	[Cd] <sub>tot</sub> (nM)	[R-Cd] <sub>mes</sub> (nM)	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>mes</sub> (nM)	moyenne
témoin 1-a	0	7,32	2,36	2,25	8,9	115	7,67	7,72±0,05
témoin 1-b	0	7,32	2,38	2,27	8,9	116	7,77	
posi 1-a	221	7,32	2,46	2,34	8,9	122	8,43	8,04±0,38
posi 1-b	221	7,32	2,35	2,24	8,9	116	7,66	
témoin 2-a	0	7,32	2,36	2,25	8,9	117	7,79	7,79±0,00
témoin 2-b	0	7,32	2,36	2,24	8,9	117	7,80	
posi 2-a	31,4	7,32	2,34	2,23	8,9	122	8,04	7,97±0,07
posi 2-b	31,4	7,32	2,37	2,26	8,9	118	7,90	
témoin 3-a	0	7,32	2,35	2,23	8,9	114	7,55	7,65±0,09
témoin 3-b	0	7,32	2,34	2,22	8,9	118	7,74	
posi 3-a	71,8	7,32	2,33	2,22	8,9	117	7,64	7,85±0,21
posi 3-b	71,8	7,32	2,37	2,25	8,9	121	8,06	



Tableau 7.17 : Dosage de l'ion libre avec ou sans exposition aux UV-B pour le lac Tarbell à une force ionique de 10mM, à un pH de 6,7 (absence du calcul de  $[Cd^{2+}]$  en raison du problème avec le coefficient de distribution)

Echantillon	dose UV-B (mE/m <sup>2</sup> )	m <sub>r</sub> (mg)	élution (g)	élution (ml)	[Cd] <sub>tot</sub> (nM)	[R-Cd] <sub>mes</sub> (nM)	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>mes</sub> (nM)
témoin 1-a	0	7,35	2,35	2,24	8,9	120	?
témoin 1-b	0	7,35	2,32	2,21	8,9	103	?
posi 1-a	33,2	7,35	2,33	2,22	8,9	119	?
posi 1-b	33,2	7,35	2,36	2,25	8,9	120	?
témoin 2-a	0	7,35	2,35	2,24	8,9	123	?
témoin 2-b	0	7,35	2,34	2,23	8,9	120	?
posi 2-a	77,2	7,35	2,36	2,24	8,9	124	?
posi 2-b	77,2	7,35	2,35	2,23	8,9	123	?
témoin 3-a	0	7,35	2,33	2,22	8,9	113	?
témoin 3-b	0	7,35	2,35	2,23	8,9	119	?
posi 3-a	187	7,35	2,36	2,25	8,9	130	?
posi 3-b	187	7,35	2,37	2,25	8,9	130	?