

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**CARACTÉRISATION ET DISTRIBUTION DES HYDROCARBURES
AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) PARTICULAIRES ET DISSOUS
DANS LE SAGUENAY (QUÉBEC, CANADA)**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
comme exigence partielle de la
Maîtrise ès Sciences (Océanographie)**

**PAR
ISABELLE DESBIENS**

Octobre, 2004

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

REMERCIEMENTS

Je tiens dans un premier temps à remercier mon directeur de recherche, le Dr Émilien Pelletier, pour son appui constant et ses précieux conseils tout au long de mes études dans son laboratoire. Je voudrais aussi remercier Alcan pour son support financier sous forme d'une bourse d'études dans le cadre du projet sur la séquestration des HAP, et aussi de m'avoir donné accès à leurs infrastructures. Je tiens aussi à remercier Pepsi-Cola Canada pour m'avoir gracieusement fourni des bidons en acier inoxydable. Bien entendu, je n'aurais pas pu me rendre aussi loin dans mes études sans le soutien de mes parents, qui m'ont toujours soutenue autant moralement que financièrement. Merci beaucoup au fonds d'étude Lapointe-Desbiens, grâce à vous je n'ai pas eu à manger de "Kraft Dinner".

Je remercie M. Ghislain Canuel et M. Richard St-Louis ainsi que toute l'équipe technique de l'ISMER pour leurs aides techniques, leur disponibilité et surtout pour leur patience.

Je remercie également l'équipage du *Coriolis II* pour son aide lors de mes campagnes d'échantillonnage dans le fjord du Saguenay et le fleuve Saint-Laurent.

Je voudrais aussi remercier Mickaël Barthe pour son aide précieuse lors des échantillonnages à la rivière Saguenay et je sais que je te dois beaucoup pour tout ce que tu as fait. Un gros merci à ma française préférée, Estelle Hutin, pour m'avoir aidée à effectuer mes statistiques avec autant de rapidité. Finalement, le dernier, mais non le moindre, merci à Antonio Curtosi de m'avoir fourni ses données pour les HAP particuliers dans l'estuaire du Saint-Laurent. Grâce à vous tous, j'ai sauvé énormément de temps.

RÉSUMÉ

L'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est largement répandue. Les HAP sont fortement présents dans l'environnement et leur formation peut être de sources naturelles (feu de forêts) et anthropiques (industries lourdes). En plus d'être des composés xénobiotiques organiques persistants des plus importants dans l'environnement estuarien et marin, les HAP sont aussi vus comme étant relativement nocifs compte tenu de leurs propriétés cancérigènes, tératogènes et mutagènes pour les organismes aquatiques et pour l'humain. Les HAP font partie d'une grande famille de composés organiques hydrophobes. Le partage des HAP entre le dissous et le particulaire est influencé en premier lieu par la solubilité de chaque HAP dans l'eau, les HAP de faible poids moléculaire y sont généralement plus solubles. De plus, la présence de substituants alkylés sur le noyau aromatique en diminue la solubilité.

Cette étude avait comme objectif général la caractérisation et la quantification des HAP particuliers et dissous présents dans la couche d'eau de surface de la rivière Saguenay. Nous voulions vérifier si les concentrations en amont de l'usine de transformation d'aluminium d'Alma étaient plus faibles et de nature différente de celles du reste de la rivière en aval. Nous avons étudié trois stations réparties sur la rivière Saguenay lors de quatre sessions d'échantillonnage. Les résultats ne montrent aucune différence significative dans le patron de composition entre l'amont (lac Saint-Jean) et l'aval

(Chicoutimi), pour les HAP de la phase particulaire. Néanmoins, les concentrations en HAP particulaires totaux moyens varient selon les saisons : 19,78 ng/L en mai 2003, 10,76 ng/L en juin 2003, 1,75 ng/L en août 2003 et 20,25 ng/L pour le mois de novembre 2003. Pour les HAP dissous, seulement les analyses pour le mois de novembre 2003 ont été effectuées, la concentration moyenne en HAP totaux y était de 34,34 ng/L. Le bilan massique des HAP de la rivière Saguenay a été calculé. Nous obtenons une charge de 606 kg/an pour les HAP particulaires et de 395 kg/an dans le cas des HAP dissous.

Un autre de nos objectifs était d'obtenir de nouvelles données sur la charge totale des HAP du fleuve Saint-Laurent à Québec au printemps pour la comparer avec les données déjà disponibles de 1996. Nous obtenons respectivement 6 t/an pour 1996 et 17 t/an en 2003. Ces données indiquent une amplification apparente de la contamination en HAP particulaires dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de Québec sur une période de sept ans.

Nous semblons trouver plus de HAP lourds et moins de légers dans la rivière Saguenay que dans le Saint-Laurent. Cette observation vient appuyer notre deuxième hypothèse qui proposait que la composition des hydrocarbures aromatiques du fleuve Saint-Laurent devait être de nature plus pétrogénique (raffinerie + transport maritime) que celle de la rivière Saguenay (forte concentration industrielle). Enfin notons que la concentration en HAP totaux dans le fjord nous indique que le fjord du Saguenay n'influence pas directement la contamination en HAP particulaires dans la couche d'eau de surface de l'estuaire maritime du Saint-Laurent et en aval de l'embouchure du fjord.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-------------|
| REMERCIEMENTS | ii |
| RÉSUMÉ | iii |
| TABLE DES MATIÈRES | v |
| LISTE DES TABLEAUX | viii |
| LISTE DES FIGURES | x |
| CHAPITRE I..... | 1 |
| 1. INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 <i>Introduction aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....</i> | <i>1</i> |
| 1.1.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)..... | 1 |
| 1.2 <i>Les HAP dans l'environnement.....</i> | <i>4</i> |
| 1.2.1 Formation des HAP..... | 4 |
| 1.2.2 Les HAP dans le biote..... | 5 |
| 1.3 <i>Le milieu aquatique (HAP dissous et particulaires) et le sédiment</i> | <i>6</i> |
| 1.3.1 HAP dissous..... | 6 |
| 1.3.2 HAP particulaires..... | 10 |
| 1.3.3 HAP dans le sédiment | 12 |
| 1.4 <i>La rivière et le fjord du Saguenay.....</i> | <i>17</i> |
| 1.4.1 Les caractéristiques physiques du Saguenay..... | 17 |
| 1.4.2 La rivière Saguenay..... | 21 |
| 1.4.3 Le fjord du Saguenay | 22 |
| 1.4.4 Matière particulaire en suspension et sédimentation (MPS) | 24 |
| 1.5 <i>Pollution dans le Saguenay.....</i> | <i>25</i> |
| 1.5.1 Historique de la pollution dans le Saguenay | 25 |
| 1.5.2 Les sources actuelles de pollution dans le Saguenay | 28 |
| 1.6 <i>Hypothèses et objectifs de l'étude.....</i> | <i>29</i> |
| CHAPITRE II | 31 |
| 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES | 31 |
| 2.1 <i>Sites d'échantillonnage.....</i> | <i>31</i> |
| 2.1.1 Estuaire et fleuve du Saint-Laurent (Québec, Canada) | 31 |
| 2.1.2 Rivière Saguenay (Québec, Canada)..... | 34 |
| 2.1.3 Fjord du Saguenay | 37 |
| 2.2 <i>Analyses</i> | <i>39</i> |
| 2.2.1 HAP particulaires | 39 |
| 2.2.2 Taux de récupération des HAP particulaires..... | 40 |
| 2.2.3 HAP dissous..... | 44 |

| | | |
|---|---|------------|
| 2.2.4 | Méthode chromatographique..... | 48 |
| 2.2.5 | Analyse élémentaire..... | 50 |
| CHAPITRE III..... | | 51 |
| 3. | RÉSULTATS..... | 51 |
| 3.1 | <i>Extractions des HAP dissous dans les eaux de la rivière Saguenay.....</i> | <i>51</i> |
| 3.1.1 | HAP dissous. Automne 2003..... | 53 |
| 3.2 | <i>Extractions des HAP particulaires dans les eaux de la rivière Saguenay.....</i> | <i>55</i> |
| 3.2.1 | Expression des concentrations..... | 55 |
| 3.2.2 | HAP particulaires. Hiver 2002-2003..... | 57 |
| 3.2.3 | HAP particulaires. Printemps 2003..... | 59 |
| 3.2.4 | HAP particulaires. Été 2003..... | 61 |
| 3.2.5 | HAP particulaires. Automne 2003..... | 63 |
| 3.3 | <i>Extractions des HAP particulaires dans les eaux du fjord du Saguenay.....</i> | <i>65</i> |
| 3.3.1 | Échantillonnage 2001-2003..... | 65 |
| 3.4 | <i>Bilan de masse.....</i> | <i>67</i> |
| 3.4.1 | Apport en HAP par la rivière Saguenay..... | 67 |
| 3.5 | <i>Coefficient de partage HAP dissous/particulaire (valeur de terrain).....</i> | <i>70</i> |
| 3.5.1 | Calcul des coefficients de partage (K_{ps})..... | 70 |
| 3.5.2 | Estimation de la concentration en HAP dissous dans la rivière Saguenay..... | 72 |
| 3.5.3 | Comparaison entre les concentrations en HAP dissous analysées et estimées avec le K_{ps} pour le mois de novembre 2003..... | 73 |
| 3.6 | <i>Analyse élémentaire.....</i> | <i>75</i> |
| CHAPITRE IV..... | | 77 |
| 4. | DISCUSSION..... | 77 |
| 4.1 | <i>Faisabilité de la méthode d'extraction pour les HAP dissous.....</i> | <i>77</i> |
| 4.2 | <i>Comparaison entre les concentrations en HAP dissous analysées et estimées avec le K_{ps} pour le mois de novembre 2003.....</i> | <i>79</i> |
| 4.3 | <i>Suivi temporel et spatiale des HAP particulaires dans la rivière Saguenay.....</i> | <i>81</i> |
| 4.3.1 | Selon les saisons..... | 81 |
| 4.3.2 | Selon les stations..... | 83 |
| 4.4 | <i>Comparaison des HAP particulaires du Saguenay et du système Saint-Laurent.....</i> | <i>83</i> |
| 4.5 | <i>HAP particulaires de la rivière Saguenay comparés aux concentrations trouvées dans d'autres systèmes hydriques.....</i> | <i>92</i> |
| CHAPITRE V..... | | 95 |
| 5. | CONCLUSION..... | 95 |
| 5.1 | <i>Perspective pour les études à venir.....</i> | <i>98</i> |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | | 100 |
| ANNEXE A : Protocole de nettoyage des bidons en acier inoxydable et du matériel d'analyse..... | | 106 |

| | |
|--|------------|
| ANNEXE B: Technique de nettoyage de la résine XAD-2 | 109 |
| ANNEXE C : Courbes de calibration GC/MS/MS..... | 114 |
| ANNEXE D : Extraction des HAP dissous novembre 2003 | 116 |
| ANNEXE E : Extraction des HAP particulaires, rivière Saguenay 2003..... | 118 |
| ANNEXE F : Extraction des HAP particulaires, fjord du Saguenay 2001 et 2003..... | 123 |
| ANNEXE G : Charge en matière particulaire en suspension dans la rivière Saguenay calculée à partir des volumes d'eau filtrés..... | 128 |
| ANNEXE H : Apport des HAP en kg/an pour l'année 2003 par la rivière Saguenay | 130 |
| ANNEXE I : Estimation des HAP dissous de la rivière Saguenay selon les K_{ps} | 132 |
| ANNEXE J : Extraction des HAP dans les sédiments de surface du fjord du Saguenay. 2001-2002 | 135 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Tableau synthèse des principales propriétés physico-chimiques des HAP étudiés (Mackay et al., 1991) | 7 |
| Tableau 2 : Concentrations de Σ HAP à Cornwall, Carillon et Québec (Cossa et al., 1997).. | 9 |
| Tableau 3 : Tableau explicatif des mécanismes de séquestration | 16 |
| Tableau 4 : Coordonnées des stations échantillonnées à une profondeur de deux mètres pour les HAP particuliers et dissous dans l'estuaire et le fleuve Saint-Laurent..... | 32 |
| Tableau 5 : Coordonnées des stations échantillonnées pour les HAP particuliers et dissous dans la rivière Saguenay..... | 35 |
| Tableau 6 : Segmentation de la méthode SIM | 49 |
| Tableau 7 : Taux de récupération des surrogates deutérés dans les échantillons de HAP dissous..... | 52 |
| Tableau 8 : Matière particulaire en suspension recueillie sur les filtres et regroupements effectués | 56 |
| Tableau 9 : Débits totaux moyens de la rivière Saguenay turbinés à la sortie du Lac Saint-Jean (LSJ) et sur la rivière Saguenay au niveau des barrages de Chute-à-Caron (CCC) et centrale Shipshaw (CSH) (Source : Alcan, Canada)..... | 69 |
| Tableau 10 : Coefficients de partage HAP dissous/particulaire (K_{ps}). Valeurs de terrain (calculées à partir des valeurs tirées de Cossa <i>et al.</i> 1997) pour les principaux HAP du Saint-Laurent..... | 71 |
| Tableau 11 : HAP totaux dissous estimés selon leur K_{ps} | 73 |
| Tableau 12 : Concentrations en HAP dissous analysées et calculées selon le K_{ps} pour le mois de novembre 2003 | 74 |
| Tableau 13 : Analyse du ratio C/N pour les filtres échantillonnés dans la rivière Saguenay en 2003 | 76 |
| Tableau 14 : Comparaison entre la rivière Saguenay (Québec, Canada) et d'autres systèmes hydriques | 94 |

LISTE DES TABLEAUX DES ANNEXES

| | |
|--|-----|
| Tableau D-1 : Concentrations des HAP dissous de la rivière Saguenay, novembre 2003. | 117 |
| Tableau E-1 : Concentrations des HAP particuliers de la rivière Saguenay, mai 2003 ... | 119 |
| Tableau E-2 : Concentrations des HAP particuliers de la rivière Saguenay, juin 2003... | 120 |
| Tableau E-3 : Concentrations des HAP particuliers de la rivière Saguenay, août 2003 .. | 121 |
| Tableau E-4 : Concentrations des HAP particuliers de la rivière Saguenay, novembre 2003 | 122 |
| Tableau F-1 : Concentrations des HAP particuliers du fjord du Saguenay, mai 2001..... | 124 |
| Tableau F-2 : Concentrations des HAP particuliers du fjord du Saguenay, mai 2001..... | 125 |
| Tableau F-3 : Concentrations des HAP particuliers du fjord du Saguenay, mai 2001..... | 126 |
| Tableau F-4 : Concentrations des HAP particuliers du fjord du Saguenay, juin 2003 | 127 |
| Tableau G-1 : Charge en matières particulières en suspension dans la rivière Saguenay calculée à partir des volumes d'eau filtrés | 129 |
| Tableau H-1 : Concentrations moyennes des HAP particuliers en fonction du débit annuel de la rivière Saguenay | 131 |
| Tableau I-1 : Estimation des HAP dissous de la rivière Saguenay à la station Évacuateur #7 Alcan (Station A) | 133 |
| Tableau I-2 : Estimation des HAP dissous de la rivière Saguenay à la station du Pont Dam 2 à Shipshaw (Station B)..... | 133 |
| Tableau I-3 : Estimation des HAP dissous de la rivière Saguenay à la station du Pont Sainte-Anne à Chicoutimi (Station C) | 134 |
| Tableau J-1 : Concentrations des HAP dans la carotte sédimentaire du fjord du Saguenay; station 9, année 2002 | 136 |
| Tableau J-2 : Concentrations des HAP dans la carotte sédimentaire du fjord du Saguenay; station 5, année 2002 | 137 |
| Tableau J-3 : Concentrations des HAP dans la carotte sédimentaire du fjord du Saguenay; station 13, année 2002 | 138 |
| Tableau J-4 : Concentrations des HAP dans la carotte sédimentaire du fjord du Saguenay; station 16, année 2001 et station 30, année 2002..... | 139 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Structure chimique des HAP parentaux les plus communs..... | 3 |
| Figure 2 : Modèle conceptuel du domaine du géosorbant. (Luthy <i>et al.</i> , 1997)..... | 15 |
| Figure 3 : Bassin versant du Saguenay – Lac-Saint-Jean (Fortin et Pelletier, 1995)..... | 18 |
| Figure 4 : Le Saguenay, émissaire du lac Saint-Jean et affluent du fleuve Saint-Laurent (Fortin et Pelletier, 1995)..... | 20 |
| Figure 5 : Carte d'échantillonnage au printemps 2003..... | 32 |
| Figure 6 : Carte d'échantillonnage de la rivière Saguenay (tiré de Fortin et Pelletier, 1995) | 35 |
| Figure 7 : Stations échantillonnées en 2001 dans le fjord du Saguenay à bord de l' <i>Alcide C.</i> <i>Horth</i> | 38 |
| Figure 8 : Représentation schématique du protocole d'extraction des HAP particuliers... | 43 |
| Figure 9 : Montage pour l'extraction des HAP dissous..... | 45 |
| Figure 10: Représentation schématique du protocole d'extraction des HAP dissous..... | 47 |
| Figure 11 : Programmation du four du GC/MS/MS..... | 49 |
| Figure 12 : Distribution des HAP dissous selon trois stations de la rivière Saguenay les 24- 25 novembre 2003..... | 54 |
| Figure 13 : Distribution des HAP particuliers selon trois stations de la rivière Saguenay le 12 mai 2003..... | 58 |
| Figure 14 : Distribution des HAP particuliers selon trois stations de la rivière Saguenay le 6 juin 2003..... | 60 |
| Figure 15 : Distribution des HAP particuliers selon trois stations de la rivière Saguenay le 21 août 2003..... | 62 |
| Figure 16 : Distribution des HAP particuliers selon trois stations de la rivière Saguenay les 24-25 novembre 2003..... | 64 |
| Figure 17 : Distribution des HAP particuliers dans le fjord du Saguenay. Mai 2001 et juin 2003 (EGL03-6)..... | 66 |
| Figure 18 : Concentrations moyennes pour les 10 premiers HAP particuliers de la rivière Saguenay selon les quatre saisons échantillonnées..... | 82 |
| Figure 19 : HAP particuliers en transit dans les eaux de la rivière, comparés aux HAP dans le premier cm de sédiment du Fjord..... | 85 |
| Figure 20 : HAP particuliers moyens de la rivière Saguenay (2003) et du fjord du Saguenay (2001 et 2003)..... | 87 |
| Figure 21 : HAP particuliers au niveau de Québec dans la couche d'eau de surface..... | 89 |
| Figure 22: HAP particuliers à la station du fjord (station FJO) comparé aux station L5 et E7 de l'estuaire maritime du Saint-Laurent en amont de l'embouchure du fjord du Saguenay..... | 91 |

CHAPITRE I

1. INTRODUCTION

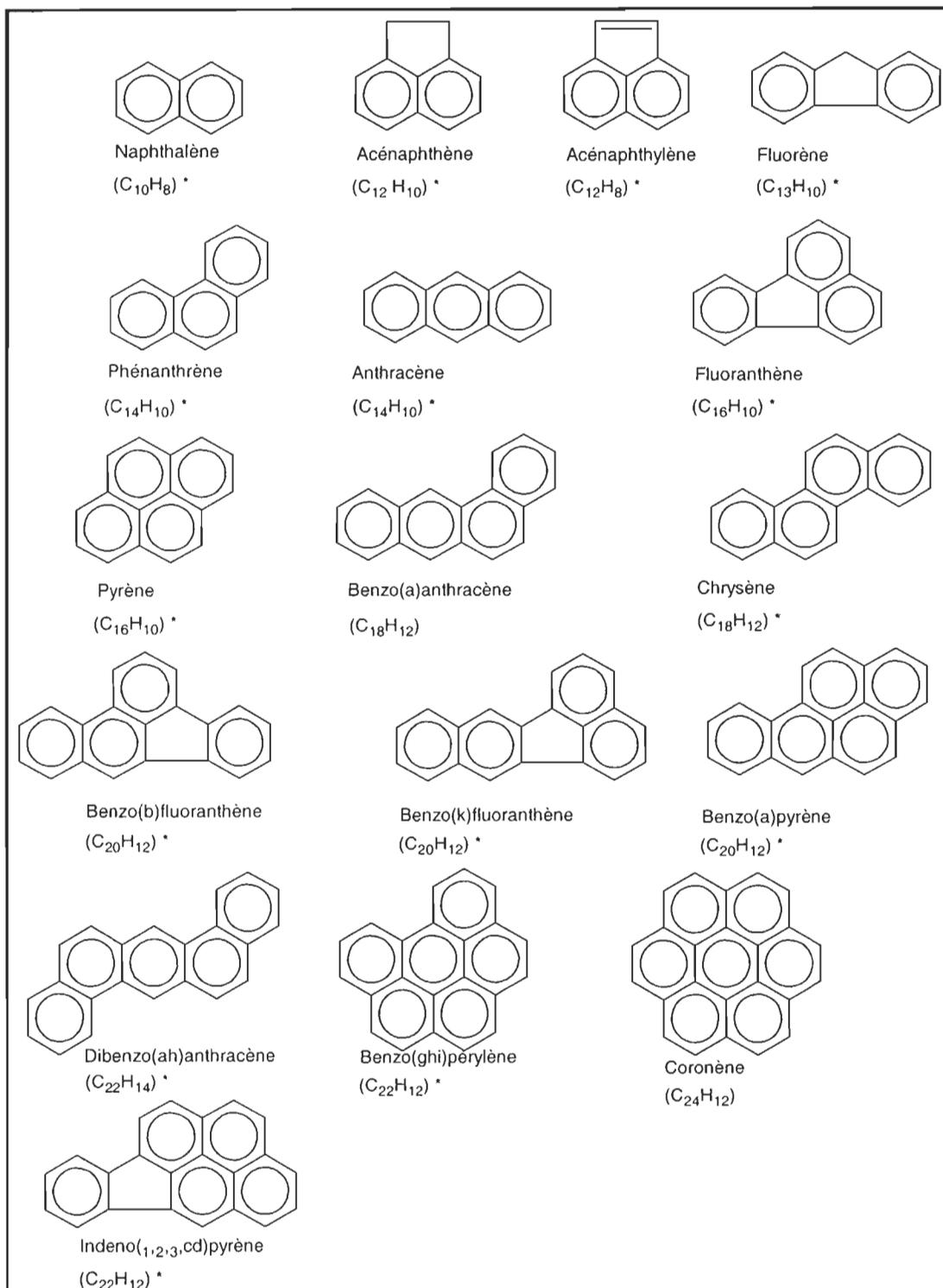
1.1 Introduction aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

1.1.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) forment une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure moléculaire comprend de deux à plus de sept cycles aromatiques fusionnés, chacun composé de cinq ou six atomes de carbone (figure 1). La famille des HAP comprend environ une centaine de substances, différentes entre elles par le nombre d'anneaux et leur position respective. Ces composés vont du naphthalène ($C_{10}H_8$) au coronène ($C_{24}H_{12}$); les composés avec de l'azote, du soufre ou encore de l'oxygène sont souvent inclus dans la classification des composés aromatiques polycycliques (Albers, 1994) en plus des composés avec des substitutions alkylées.

Les HAP peuvent être subdivisés en deux groupes: les HAP à masse moléculaire faible, formés de moins de quatre anneaux, et ceux à masse moléculaire élevée, qui ont donc quatre anneaux et plus. Les HAP à masse moléculaire faible sont principalement d'origine pétrogénique, présentent souvent des substitutions alkylées et sont relativement solubles dans l'eau. On les retrouve principalement dans le groupe des HAP dissous. Dans

le cas des HAP à masse moléculaire élevée, on peut dire qu'ils sont généralement très peu solubles dans l'eau. Ils ont alors une forte tendance à se fixer à la surface des particules en suspension dans l'air et dans l'eau. Ces hydrocarbures proviennent dans la plupart des cas de la combustion incomplète de matières organiques. On les retrouvera majoritairement dans la classe des HAP particulaires.



* HAP d'intérêts prioritaires

Figure 1 : Structure chimique des HAP parentaux les plus communs

1.2 Les HAP dans l'environnement

1.2.1 Formation des HAP

Les HAP sont largement répandus dans l'environnement et leur formation peut être de sources naturelles (ex. pérylène) et anthropiques (ex. phénanthrène). Les sources naturelles incluent les feux de forêts, d'herbage et l'activité volcanique (McElroy et *al.*, 1989). Il existe cependant d'autres sources de production des HAP qui sont plus localisées et provenant de l'activité anthropique. Citons les effluents industriels et urbains, les déchets d'incinération, les accidents pétroliers (le pétrole brut contient de 0,2 à 7 % de HAP) (Barthe, 2002), la combustion incomplète de matières fossiles (chauffage des résidences, transports), l'incinération des ordures, la production d'asphalte, la fusion réductrice de l'alumine pour la production d'aluminium, le craquage catalytique du pétrole brut ainsi que la liquéfaction et la gazéification du charbon. Les HAP peuvent aussi être formés à travers des millénaires par dégradation de produits naturels dans les dérivés du charbon et du pétrole.

Les HAP peuvent être retirés de l'atmosphère par voie chimique (oxydation et photodécomposition), biologique ou par voie physique par dépôt sec ou humide et par échanges gazeux. Cependant, les hydrocarbures lourds s'évaporent et se dégradent plus lentement que les hydrocarbures légers (Lee et Ryan, 1983; Readman *et al.*, 1987; Ouellet, 1990).

1.2.2 Les HAP dans le biote

En plus d'être des composés xénobiotiques organiques persistants des plus importants dans l'environnement estuarien et marin, les HAP sont aussi vus comme étant relativement nocifs compte tenu de leurs propriétés cancérigènes, tératogènes et/ou mutagènes (Logimer, 1987) pour les organismes aquatiques et pour l'humain. Les concentrations en HAP répertoriées dans les organismes sont très variables, allant de 0,01 à 5000 µg/kg de poids sec, et diffèrent selon les milieux. C'est dans les zones recevant des décharges chroniques d'hydrocarbures que l'on retrouve les plus grandes concentrations en HAP dans les organismes (McElroy et *al.*, 1989). Les organismes benthiques peuvent être exposés de manière continue aux HAP surtout dans les zones recevant des charges importantes en polluants, du fait que les HAP ont tendance à s'accumuler dans le sédiment. Cependant, à cause des phénomènes de séquestration dans le sédiment, les HAP adsorbés sur les particules ont une faible biodisponibilité pour les organismes marins ce qui en réduit leur toxicité potentielle (Neff, 1979; Eisler, 1987; Kennish, 1997).

Pour les organismes marins, il y a accroissement de la toxicité aiguë des HAP avec l'augmentation de leur masse moléculaire jusqu'à un maximum de 202 u.m.a (composés fluoranthène et pyrène). Les composés de masse moléculaire plus importante sont en général moins toxiques, ceci étant dû à un déclin de leur solubilité, ce qui implique une diminution des concentrations dans la phase aqueuse. Cependant, même à des concentrations très faibles, ces HAP de masse moléculaire plus élevée peuvent engendrer

des effets sublétaux comme l'inhibition de la croissance, le développement cellulaire anormal, la prédisposition à des maladies chroniques, le dérèglement de la reproduction et une durée de vie réduite (Kennish, 1997). Dans les études portant sur les HAP présents dans les organismes aquatiques, le benzo(a)pyrène (BaP) est le composé sur lequel le plus de données ont été répertoriées (Neff, 1979; den Besten *et al.*, 1992; Kennish, 1992; McElroy et Kleinow, 1992, Michel *et al.*, 1994), puisqu'il est associé à une plus forte toxicité que d'autre HAP.

1.3 Le milieu aquatique (HAP dissous et particulaires) et le sédiment

1.3.1 HAP dissous

Le partage des HAP entre le dissous et le particulaire est influencé en premier lieu par la solubilité de chaque HAP dans l'eau (tableau 1). Les HAP de faible poids moléculaire sont généralement plus solubles dans l'eau. Cependant, la présence de substituants alkylés sur le noyau aromatique en diminue la solubilité (Pham, 1993). La solubilité peut être exprimée en mg de HAP qui peuvent être dissous dans un litre d'eau (mg/L) et aussi en fonction du coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). Le K_{ow} définit comment un composé va se partager dans une solution contenant deux phases, ici le partage se fait entre la phase organique (octanol) et l'eau. Lorsque l'on met un composé en solution dans un mélange octanol/eau (mélange non-miscible), on retrouvera notre composé dans la phase organique en concentration variable selon son caractère hydrophobe. Plus un composé est hydrophobe

et plus il sera miscible dans la phase organique, et de ce fait on le retrouvera en moins grande concentration dans la phase dissoute.

Tableau 1 : Tableau synthèse des principales propriétés physico-chimiques des HAP étudiés (Mackay et al., 1991)

| Nom | Poids moléculaire | Cte de Henry (Pa m ³ /mol) | Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L) | Log K _{ow} | Log K _{oc} |
|---------------------------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Naphtalène | 128,18 | 43,01 | 31 | 3,37 | 3,11 |
| 2-méthylnaphtalène | 142,19 | 51,19 | 25 | 3,86 | 3,40 |
| Acénaphtylène | 152,20 | 8,40 | 16,1 | 4,00 | 3,59 |
| Acénaphène | 154,20 | 12,17 | 3,80 | 3,92 | 3,66 |
| 2,3,5-triméthylnaphtalène | 176,26 | | 4,78 | 4,81 | |
| Fluorène | 166,23 | 7,87 | 1,90 | 4,18 | 4,15 |
| Phénanthrène | 178,24 | 3,24 | 1,10 | 4,57 | 4,36 |
| Anthracène | 178,24 | 3,96 | 0,045 | 4,54 | 4,42 |
| 2-méthylanthracène | 192,26 | 5,74 | 0,03 | 5,15 | |
| Fluoranthène | 202,26 | 1,037 | 0,26 | 5,22 | 4,65 |
| Pyrène | 202,26 | 0,92 | 0,132 | 5,18 | 4,92 |
| 9,10-diméthylanthracène | 206,30 | 2,98 | 0,056 | 5,25 | |
| Benzo(c)phénanthrène | 228,30 | 0,508 | 0,0034 | 5,52 | |
| Benzo(a)anthracène | 228,30 | 0,581 | 0,011 | 5,91 | 6,30 |
| Chrysène | 228,30 | 0,065 | 0,0018 | 1,649 | 6,27 |
| Benzo(k)fluoranthène | 252,32 | 0,016 | 0,0008 | 6,00 | 5,99 |
| 7,12-diméthylbenzo(a)anthracène | 256,35 | | 0,0500 | 6,00 | 5,68 |
| Benzo(a)pyrène | 252,32 | 0,046 | 0,0038 | 6,04 | 6,26 |

Lors du phénomène de remise en suspension des sédiments, la quantité de matière particulaire en suspension (MPS) augmente dans l'eau entraînant avec elle une augmentation de la concentration en carbone organique dissous (COD). Une augmentation de la concentration en COD dans l'eau, accroîtra la tendance des HAP à être dans la phase dissoute (Zhou *et al.*, 1999), ainsi la valeur du coefficient de partition (K_p) est alors diminuée. Ce coefficient est décrit comme étant le rapport constant des concentrations du composé dans la phase particulaire vis à vis la phase dissoute ($K_p = C_s/C_e$ où C_s est exprimé par unité de masse du substrat solide et C_e par l'unité de masse d'eau) (Bouloubassi et Saliot, 1992).

Le comportement des HAP peut aussi être influencé par la présence de substances humiques dans le milieu, ce qui aura comme conséquence d'augmenter leur transport dans la phase dissoute (Tremblay *et al.*, 2002). Les substances humiques sont des molécules organiques provenant de la transformation et de la dégradation des résidus de matière organique (Tremblay, 2003). Elles représentent souvent le constituant principal de la matière organique dissoute et de la matière organique particulaire. Les substances humiques sont une catégorie générale de substances organiques naturelles biogéniques et hétérogènes. Elles se présentent sous des couleurs variant du jaune au noir, se caractérisent généralement par des molécules de hauts poids moléculaires et sont réfractaires à la dégradation (Tremblay, 2003). Elles sont présentes dans pratiquement tous les environnements naturels en raison de la diversité des milieux colonisés par la vie et les divers modes de transport de

la matière organique. Il existe trois types majeurs de substances humiques : les acides humiques, les acides fulviques et l'humine.

Des études sur les contaminants chimiques ont été effectuées par Cossa et ses collaborateurs au cours de années 1990 dans le fleuve Saint-Laurent. Celles-ci portaient sur plusieurs paramètres et de nombreux éléments présents dans le milieu aquatique ont été analysés comme les métaux, les composés biphényles polychlorés (BPC), les HAP, quelques herbicides et pesticides. Pour l'analyse des HAP, trois sites d'études sont traités. Les sites sont de l'amont vers l'aval, Cornwall, Carillon et Québec (Cossa *et al.*, 1997).

Les concentrations moyennes des 16 HAP (dite Σ HAP) mesurées dans la phase dissoute ne sont pas significativement différentes entre les stations en raison de la grande variabilité intra-station (tableau 2) (Cossa *et al.*, 1997). À l'inverse, les concentrations de Σ HAP sous la forme particulaire sont significativement différentes entre les trois stations avec une richesse en HAP dans les particules dans l'ordre suivant : Cornwall > Carillon > Québec (tableau 2).

Tableau 2 : Concentrations de Σ HAP à Cornwall, Carillon et Québec (Cossa *et al.*, 1997)

| | Cornwall | Carillon | Québec |
|--|---------------------------------|--------------------|--------------------|
| ΣHAP dissous (ng/L) | 3,490 ± 1,552 (18) ^a | 1,406 ± 2,920 (18) | 4,799 ± 2,007 (16) |
| ΣHAP particulaires (ng/g) | 1 987 ± 586 (32) ^a | 1 656 ± 888 (33) | 1 331 ± 384 (33) |

a Nombre d'échantillons

1.3.2 HAP particuliers

Les HAP émis dans l'atmosphère ont tendance à se partager entre les phases gazeuses et particulaires en fonction de leur tension de vapeur, de la température ambiante et des caractéristiques des particules en suspension dans l'air (Fortin et Pelletier, 1995). Leur grande affinité d'adsorption pour les surfaces des particules est ainsi expliquée par leur caractère hydrophobe (K_{ow} relativement élevés) qui procure un important potentiel d'adsorption sur les matières particulaires en suspension dans l'air et dans l'eau, ainsi qu'un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes (CNRC, 1983; McElroy *et al.*, 1989; Kennish, 1992). Leur faible tension de vapeur et leur aromaticité en augmentent aussi l'affinité pour la phase particulaire (Onuska, 1989). Le diamètre des particules sur lesquels les HAP semblent se fixer dans l'atmosphère, comme dans l'environnement varie de 0,01 à 10 μm (Pham, 1993). Une diminution de la température et une augmentation de la salinité favorisent aussi l'augmentation de la fraction de contaminants adsorbés sur les particules (Tremblay, 2003). Ensemble, ces deux changements augmentent la sorption de 40 à 64% et sont attribuables aux variations de la solubilité aqueuse des HAP qui diminue en eau froide.

La concentration en HAP dans le particulaire peut varier de plusieurs façons. Dans un premier temps, plus y il aura de MPS dans l'eau, comme dans les périodes de forte crue, moins la concentration en HAP particuliers sera importante dû à la dilution de la concentration dans la masse de MPS. Cette diminution de la concentration sera vraie dans le cas où cette nouvelle MPS n'entraînera pas avec elle une nouvelle contamination qui viendrait de l'extérieur du milieu aquatique. Dans une autre perspective, l'augmentation de

la matière en suspension dans l'eau a aussi pour effet d'accroître la surface d'adsorption ce qui peut favoriser le passage de certains HAP dissous vers la phase particulaire (Bouloubassi et Saliot, 1992).

La nature des particules peut également influencer l'adsorption des HAP sur celles-ci. Le partage à l'équilibre entre les phases particulaire et dissoute est régit par le coefficient de partage (K_p). Le contenu en carbone organique du substrat solide, en particulier son enrobage organique, est le facteur majeur contrôlant le processus d'adsorption (Chiou *et al.*, 1983). Le coefficient de partage normalisé par rapport au carbone organique ($K_{oc} = K_p/F_{oc}$, où F_{oc} est la fraction de carbone organique) peut ainsi être obtenu. Une augmentation du carbone organique dans les particules augmente la concentration en HAP dans la phase particulaire (Bouloubassi et Saliot, 1991). Les HAP sont aussi plus persistants lorsqu'ils sont liés à des matières particulaires ayant une forte concentration en carbone organique et lorsqu'ils sont présents en grande quantité sur les matières particulaires (Gouvernement du Canada, 1994).

Selon des données recueillies par Ouellet (1979), les teneurs moyennes en carbone organique total (COT) observées dans la MPS de la rivière Saguenay à la fin des années 1970 était de 4,1% pour le tronçon Alma-Jonquière et de 3% pour le tronçon Jonquière-Chicoutimi. Les fortes concentrations en COT dans la rivière Saguenay seraient attribuables aux rejets des usines de pâtes et papiers (Fortin et Pelletier, 1995). Pour ce qui est du fjord, les concentrations varient entre 2 et 3% dans la partie amont, avec de fortes

concentrations observées atteignant 14,9% dans la Baie des Ha!Ha! près de la papetière de la Stone Consolidated Inc. à La Baie (Ouellet, 1979; Fortin et Pelletier, 1995).

Pour l'association des HAP particuliers avec les substances humiques, des résultats montrent que pour des concentrations en HAP variant de 0,05 à ~390µg/L, il y a une très forte affinité pour les substances humiques et pour la matière organique en général pour ce qui est de la sorption des contaminants (Tremblay, 2003). Comme nous le savons déjà l'affinité de sorption est principalement contrôlée par le contenu en matière organique et la solubilité aqueuse du HAP. Cependant, les acides humiques ont une plus grande capacité de sorption aux fortes concentrations en HAP. L'effet des substances humiques dissoutes (SHD) sur la sorption du fluoranthène sur le sédiment en suspension est faible, particulièrement aux concentrations en SHD que l'on retrouve dans la plupart des estuaires (Tremblay, 2003).

1.3.3 HAP dans le sédiment

Les principales voies que prennent les HAP dans le milieu aquatique sont la volatilisation, la photolyse, l'hydrolyse, la biodégradation, l'adsorption sur les matières particulaires et finalement la sédimentation (CNRC, 1983). Les HAP qui se retrouvent dans la phase particulaire auront tendance à s'accumuler sur le lit des cours d'eau lors de la sédimentation de la matière particulaire en suspension. Les HAP qui sont adsorbés sur la MPS dans l'eau ou liés aux sédiments et qui se déposent dans les cours d'eau, peuvent

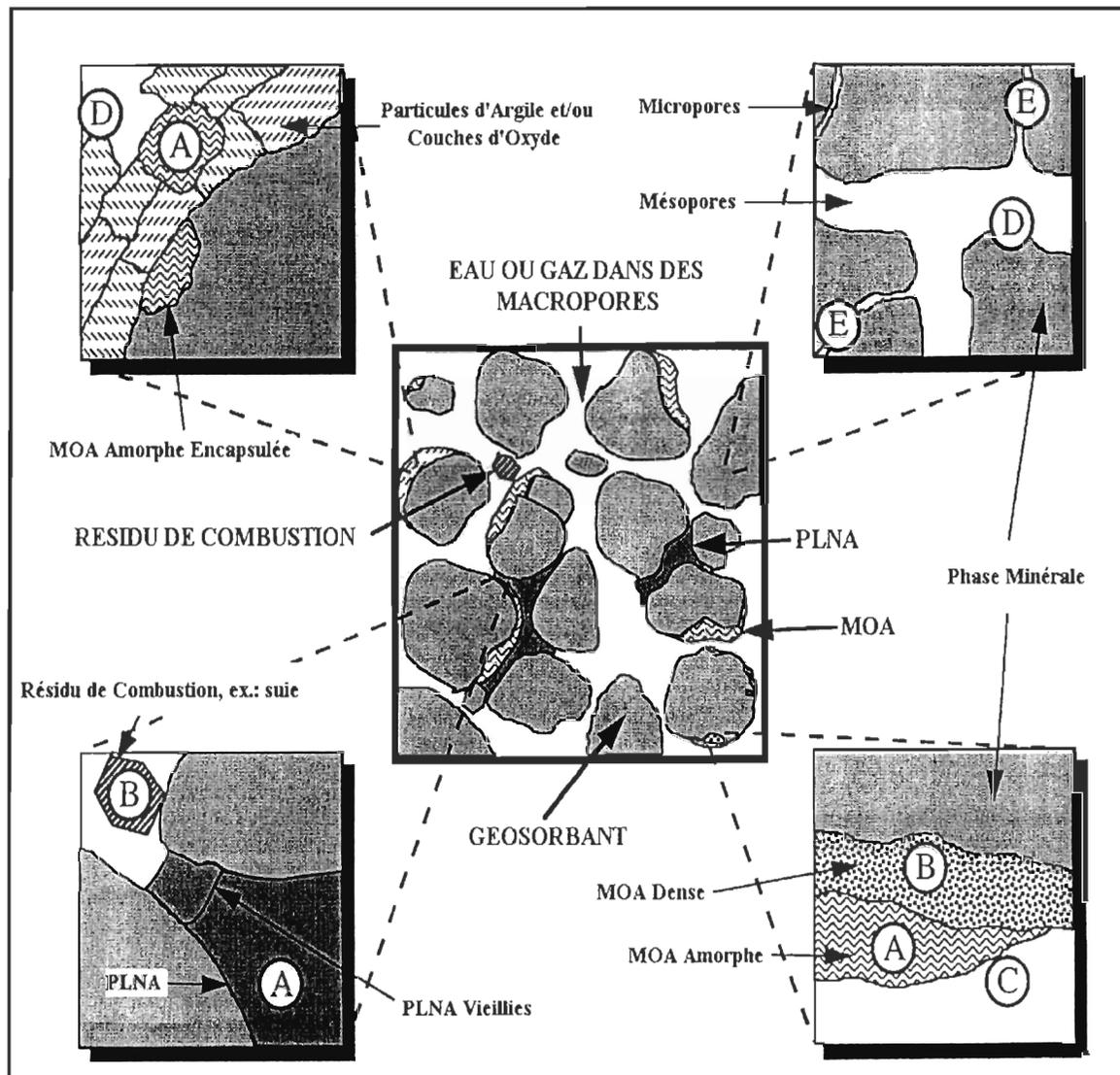
avoir une durée de vie plus ou moins longue selon les conditions du milieu, l'activité biologique, leurs propriétés chimiques (CNRC, 1983), les sources de HAP ainsi que le temps écoulé depuis la déposition.

Au niveau du sédiment, l'importance relative des phénomènes d'enfouissement, de dégradation et de remise en suspension des hydrocarbures dépendra des conditions du milieu. Les phénomènes d'enfouissement sont attribuables aux organismes benthiques qui résident sur et à l'intérieur du sédiment. Dépendamment du type de sédiment, les communautés benthiques seront différentes. Les HAP enfouis plus profondément dans le sédiment peuvent revenir à la surface dans des conditions qui favorisent la dégradation (oxygène, bactéries, organisme benthique) lors des phénomènes de bioturbation qui surviennent fréquemment dans le sédiment. La force des vagues et des courants peuvent contribuer à la remise en suspension des particules contaminées aux HAP. La concentration en oxygène, les bactéries et la présence d'organismes benthiques peuvent aussi venir influencer positivement la dégradation des hydrocarbures dans le sédiment.

La nature du sédiment influence aussi l'adsorption des HAP à la surface des sédiments. Des études ont démontré, par analyse granulométrique, que les hydrocarbures semblent surtout s'adsorber aux sédiments fins comme le silt et l'argile (Ouellet, 1990). De plus, selon la nature et la matrice de disposition des particules sédimentaires, les phénomènes de séquestration seront plus ou moins importants.

Un modèle conceptuel a été proposé afin de décrire la séquestration des composés hydrophobes par les géosorbants qui composent le sédiment (Luthy *et al.*, 1997; Barthe, 2002). Le géosorbant inclut différentes formes de matière organique adsorbante, de carbone particulaire provenant de résidus de combustion tel que les suies et de carbone anthropique incluant les phases liquides non-aqueuses (Luthy *et al.*, 1997).

La séquestration comporte des mécanismes complexes qui sont à la base de l'emprisonnement des contaminants organiques hydrophobes et qui font appel à une succession d'étapes à partir d'une adsorption à la surface des particules suivie d'une absorption en profondeur schématisée à la figure 2 et expliquée au tableau 3. Les contaminants organiques hydrophobes qui sont ainsi séquestrés dans le sédiment deviennent moins disponibles, voir même inaccessibles pour les organismes. Cependant la toxicité varie fortement entre les espèces en fonction du mode d'exposition des organismes et de leur phase de croissance et de reproduction.



Légende

PLNA : phase liquide non-aqueuse

MOA : matière organique adsorbante

Figure 2 : Modèle conceptuel du domaine du géosorbant. (Luthy *et al.*, 1997)

Tableau 3 : Tableau explicatif des mécanismes de séquestration

| Type de mécanisme | Description | Observations |
|-------------------|--|--|
| A | Absorption lente dans des micropores minérales des argiles et autres substances poreuses. | Mécanisme plus favorable aux molécules polaires. Molécules peu ou pas accessibles aux organismes. Extractabilité faible. |
| B | Absorption lente dans la matière organique vieillie et dense. | Molécules peu ou pas accessibles aux organismes. Séquestration complète. |
| C | Adsorption rapide sur les surfaces organiques mouillées par l'eau interstitielle. | Interactions des régions polaires entre molécules adsorbées et l'absorbant. Biodisponibles et faciles à extraire. |
| D | Adsorption rapide sur les surfaces minérales mouillées par l'eau interstitielle. | Les molécules adsorbées sont disponibles à la biodégradation et faciles à extraire. |
| E | Adsorption rapide dans la matière organique molle ou dans un liquide organique capturé entre les particules. | Molécules probablement peu accessibles à la biodégradation mais demeurent extractibles avec des solvants organiques. |

Les HAP sont plus persistants dans le compartiment sédimentaire et peuvent y être accumulés à de plus fortes concentrations que dans la colonne d'eau et ce, du fait qu'ils y sont moins affectés par l'oxydation photochimique ou biologique (Guzzella et De Paolis, 1994). Les sédiments des milieux estuariens et marins servent alors de réservoirs majeurs pour les HAP et comme source continue de contamination pour les communautés biotiques (Kennish, 1992).

1.4 La rivière et le fjord du Saguenay

1.4.1 Les caractéristiques physiques du Saguenay

Le Saguenay s'écoule vers le fleuve Saint-Laurent, dont il est le deuxième affluent en importance (Fortin et Pelletier, 1995), sur une longueur de 165 km (Drainville, 1968). Il possède un vaste réseau hydrographique d'une superficie de 85 500 km² qui regroupe 46 sous-bassins versants (figure 3). Plusieurs rivières importantes se déversent à la tête du lac Saint-Jean, qui représente la principale source d'eau du Saguenay (ARGUS, 1992).

Outre le lac Saint-Jean, quelques rivières importantes sont tributaires du Saguenay. On note la rivière Sainte-Marguerite avec un débit annuel moyen de 133 m³/s, la rivière Chicoutimi dont le débit moyen annuel est de 79 m³/s à la sortie du réservoir Kénogamie et la rivière Shipshaw qui coule à un débit de 57 m³/s à la centrale de Murdock-Wilson (Environnement Canada, 1992).

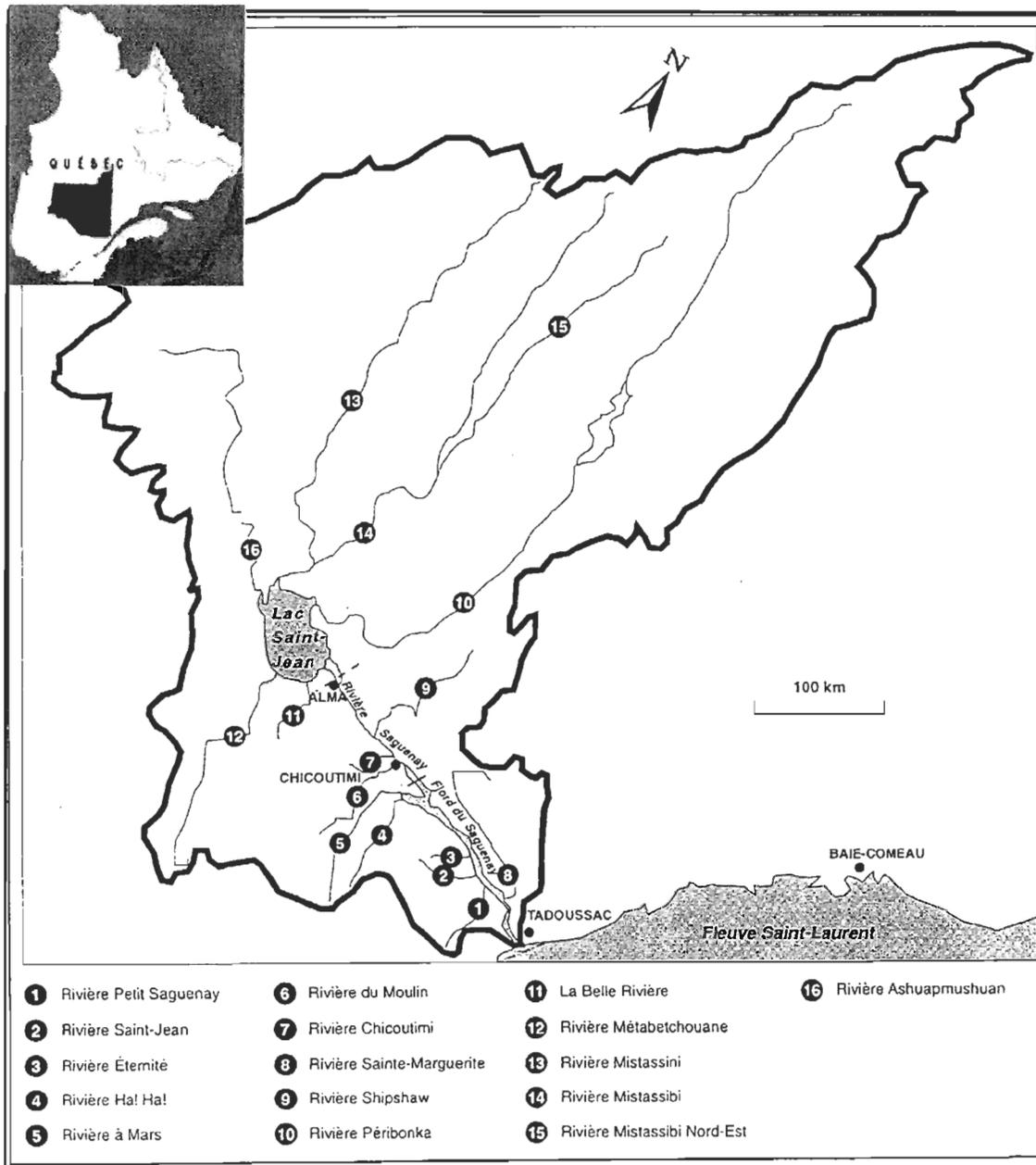


Figure 3 : Bassin versant du Saguenay – Lac-Saint-Jean (Fortin et Pelletier, 1995)

Le Saguenay peut être divisé en trois grandes sections (figure 4). La partie en amont, où la marée ne se fait pas sentir, porte le nom de Haut Saguenay. C'est à cet endroit que coule la rivière Saguenay, sur laquelle porte une grande partie de cette étude. Cette portion s'étend du lac Saint-Jean jusqu'au barrage de Shipshaw. La partie en aval, le Moyen Saguenay, où existe le phénomène de marée, va du barrage de Shipshaw jusqu'à Saint-Fulgence (Fortin et Pelletier, 1995).

C'est au niveau de Saint-Fulgence que les eaux douces provenant de la rivière Saguenay entrent en contact avec les eaux salées de l'estuaire. À partir de cet emplacement, jusqu'à l'embouchure dans l'estuaire du Saint-Laurent, le Saguenay porte le nom de Bas Saguenay. Le Saguenay porte alors le nom de fjord sur les 70 derniers kilomètres de son cours.

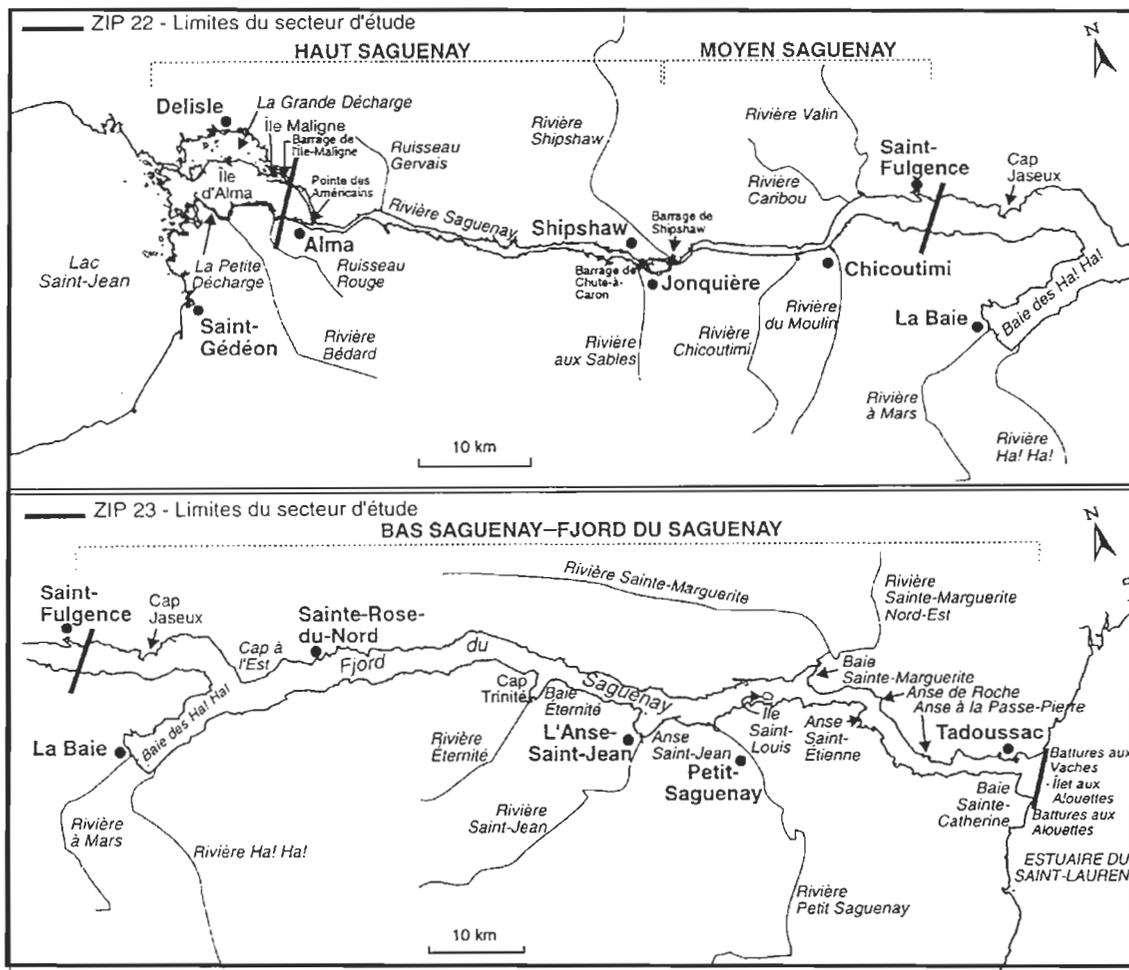


Figure 4 : Le Saguenay, émissaire du lac Saint-Jean et affluent du fleuve Saint-Laurent (Fortin et Pelletier, 1995)

1.4.2 La rivière Saguenay

La rivière Saguenay coule sur une distance de 40 km dans la section du Haut Saguenay. Elle est caractérisée par une forte dénivellation de 97 m présente entre l'exutoire du lac Saint-Jean et le barrage de Shipshaw. L'énergie que donne cette dénivellation à l'eau sert à la production hydroélectrique. Les deux stations hydroélectriques exploitées par l'Alcan sont situées à la centrale de l'Île-Maligne sur la Grande Décharge et sur la Petite Décharge (Fortin et Pelletier, 1995). Le barrage de l'Île-Maligne bénéficie d'une dénivellation de 33 m. Pour les barrages de Chute-à-Caron et de Shipshaw, ils captent l'énergie de 64 m de chute (Dainville, 1968). À cause de la présence de ces barrages, cette partie du Saguenay constitue un plan d'eau profond et calme (Hébert, 1995). Comme il s'agit d'une rivière, on peut la considérer comme étant un milieu où la masse d'eau est homogène sur la verticale. De plus, en raison du faible hydrodynamisme, la couverture de glace peut atteindre une épaisseur de 1 m en hiver.

Le débit moyen mensuel de la rivière Saguenay au cours d'une période de 13 ans (1979-1992) a été de $1\,535\text{ m}^3/\text{s}$ (Hébert, 1995). Ce débit est attribuable à la Grande Décharge qui y contribue majoritairement avec un débit de $1\,407\text{ m}^3/\text{s}$ et à la Petite Décharge avec un débit de $127\text{ m}^3/\text{s}$. Une tendance à obtenir un débit maximum en mai et un minimum pendant la période hivernale a aussi été notée pendant cet intervalle. Au cours des 13 ans de l'étude, une tendance à la baisse du débit annuel moyen a aussi été observée. La charge en matières particulaires en suspension pour la rivière est estimée à 160 000

tonnes/an (Fortin et Pelletier, 1995) en tenant compte du débit de la rivière (1535 m³/s), combiné au débit (160 m³/s) de ces principaux tributaires (rivières aux Sables, Shipshaw et Chicoutimi), et aux teneurs moyennes en MPS, recueillies en amont du fjord, près de Chicoutimi, qui se chiffre à 3 mg/L.

La rivière Saguenay traverse plusieurs agglomérations urbanisées ayant des activités industrielles importantes (aluminerie, pâte et papier). Un total de 61 municipalités sont répertoriées sur l'ensemble du bassin hydrographique de la rivière Saguenay (Fortin et Pelletier, 1995). La population de la région se chiffrait à 278 279 habitants en 2001, soit 3,8% de la population totale du Québec (Canada, 2003). Il est à noter que la majorité de la population (70%) est urbaine et que les municipalités sont principalement regroupées près de la rivière Saguenay. L'économie du Saguenay-Lac-Saint-Jean repose sur l'exploitation des ressources agricoles, forestières et hydrauliques. Ces deux dernières ont constitué la base du développement de la région et donné naissance aux premières activités de transformation du bois, du papier et de l'aluminium (Développement économique Canada, 2003). Pour les sources de contamination directes des HAP on compte le chauffage domestique ainsi que le transport routier.

1.4.3 Le fjord du Saguenay

Le fjord est composé de trois bassins principaux qui, de l'amont vers l'aval, ont une profondeur respective de 275 m dans le bassin supérieur, 180 et 250 m. Il a été façonné

dans cette vallée du Bouclier Canadien par les glaciers durant le Quaternaire. Son embouchure est bloquée par un seuil au niveau de Tadoussac qui laisse passer une couche d'eau de moins de 25 m d'épaisseur (Drainville, 1968). Le fjord présente plusieurs caractéristiques océaniques, dont la principale est la présence d'une thermohalocline ou pycnocline (entre 10 et 15 m d'épaisseur) bien définie qui sépare les eaux en deux étages. Les eaux de surface présentent un fort gradient de salinité variant de 0 à la tête du fjord, à 29,0 près de l'embouchure et gèlent en hiver pour fondrent au printemps. Les températures de surface atteignent 16°C durant l'été.

Pour ce qui est de la deuxième couche, plus épaisse, elle représente environ 93% de la masse total d'eau du fjord (Fortin et Pelletier, 1995), elle est très froide et pénètre dans le fjord avec les épisodes de grandes marées. Les eaux profondes sont bien oxygénées et la température y varie annuellement de 0,4 à 1,7°C (Fortin et Pelletier, 1995). La couche de fond est donc presque aussi salée que l'eau de mer avec une salinité assez stable de 30,5. Le courant de décharge de l'eau de surface crée un appel en sel causant la formation d'un contre courant sous la couche de surface, laquelle se mélange graduellement à l'eau sous-jacente à mesure qu'elle se rapproche de la sortie du fjord. Les variations de température et de salinité sont abruptes et bien définies entre les deux couches d'eau (Fortin et Pelletier, 1995). Toutefois, cette stratification diminue graduellement vers l'embouchure du fjord, et au niveau du seuil, il est possible d'observer la plupart du temps un mélange complet des eaux par l'action de la marée (Schafer *et al.*, 1990).

Les processus sédimentaires dans le fjord sont variables. Dans la zone deltaïque près de Saint-Fulgence, le taux de sédimentation peut dépasser les 10 cm/an, alors qu'il est de près du 0,2 cm/an dans le bassin supérieur, là où la sédimentation hypopycnale, caractéristique des eaux stratifiées, est prédominante (Fortin et Pelletier, 1995).

1.4.4 Matière particulaire en suspension et sédimentation (MPS)

La zone de mélange des eaux douces et salées près de Saint-Fulgence et les grands bassins amonts du fjord constituent d'importantes zones de sédimentation à long terme, où des particules fines partiellement contaminées peuvent s'accumuler temporairement sur les battures ou de manière permanente dans les bassins (Fortin et Pelletier, 1995).

La rivière Saguenay est la principale source de MPS pour le fjord, puisque les autres rivières y débouchant ont des débits faibles et que la nature de leur bassin de drainage est plutôt de type rocheux. Il faut aussi se rappeler que la rivière Saguenay est principalement alimentée par le lac Saint-Jean dont la profondeur moyenne est de 6 m et que sa superficie de plus de 1000 km² favorise la sédimentation des particules en suspension. De plus, on note une diminution exponentielle du taux de sédimentation à mesure que l'on s'éloigne de l'embouchure de la rivière Saguenay (Fortin et Pelletier, 1995).

Une campagne d'échantillonnage a été réalisée en 1977 par Ouellet (1979) sur les sédiments de la rivière Saguenay. Les résultats de cette campagne montrent qu'il existe

deux classes de sédiments dans la rivière Saguenay. La première contient les sables et les graviers qui ont été prélevés surtout dans le centre de la rivière, là où la force du courant ne permet pas l'accumulation de particules fines. L'autre classe, contient les sédiments limoneux qui se retrouvent majoritairement près des rives où le ralentissement des courants favorise le dépôt des sédiments fins (Ouellet, 1979; Fortin et Pelletier, 1995). L'analyse détaillée des résultats granulométriques démontre qu'il n'y a aucun gradient de l'amont vers l'aval dans la texture des sédiments entre les secteurs Alma-Jonquière et Jonquière-Saint-Fulgence. Dans cette étude, aucune corrélation n'a pu être démontrée entre l'aspect organique du sédiment (C total, C organique, N) et les variables granulométriques (Ouellet, 1979).

1.5 Pollution dans le Saguenay

1.5.1 Historique de la pollution dans le Saguenay

Une augmentation de la concentration en HAP dans les sédiments a été notée à partir des années 1930 (Martel *et al.*, 1987), soit au début de l'industrialisation de la région suivie d'une diminution observée au milieu des années 1970. Le bassin de drainage des affluents du Saguenay traverse une zone fortement industrialisée. En effet, quelques usines de réduction d'alumine, plusieurs usines de pâtes et papier ainsi que des fonderies de même que d'autres industries influencent directement et indirectement les eaux du Saguenay (Martel *et al.*, 1987).

La région du Saguenay est devenue vers 1960 l'un des principaux centres mondiaux de production d'aluminium (Alcan, 1970). La première usine a ouvert en 1926 à Jonquière (CRE, 1988). Dans cette région, l'utilisation du procédé Söderberg, en action aux usines de Jonquière (1937) et de l'Île Maligne (1945), serait responsable en grande partie de la contamination des sédiments du Saguenay par les HAP.

Les émissions de HAP sont reliées à l'emploi de brai de goudron de houille qui sert d'agent liant pour produire la pâte Söderberg, laquelle constitue l'anode du procédé d'électrolyse. Pour limiter la pollution de l'air, des systèmes d'épurateurs sont installés dans les salles de cuves. Entre 1956 et 1976, les effluents liquides provenant de ces systèmes d'épurateur Söderberg et contenant des HAP en quantité importante sont rejetés sans traitement dans la rivière Saguenay. Ces déversements dans la rivière entraînent une augmentation importante de l'apport en HAP dans les sédiments du fjord du Saguenay (Pêches et Océans Canada, 1997). Un total de 19 cuves Söderberg étaient en fonction à partir de 1961. Ainsi, entre 100 et 200 tonnes de HAP ont été déversées annuellement dans le Saguenay pendant une période de 12 ans (Martel *et al.*, 1987). À partir de 1972, ces déversements ont été interdits. Depuis, le procédé Söderberg a été graduellement remplacé par un procédé qui utilise des anodes précuites, qui, même en générant moins de HAP, en libèrent tout de même une certaine quantité dans l'environnement. Notons que les dernières cuves Söderberg de Jonquière ont été démantelées en mars 2004 seulement.

À l'usine Arvida de Jonquière, les deux procédés (Söderberg et anodes précuites) pour la réduction de l'alumine étaient utilisés. On estime que les émissions de HAP originaire de l'électrolyse provenaient à 95% du procédé Söderberg (Fortin et Pelletier, 1995). Notons aussi que la vieille usine Arvida contribuait en 1990 à près de 40% des rejets totaux de HAP dans l'atmosphère provenant des alumineries du Québec (Fortin et Pelletier, 1995).

Le Saguenay a aussi été grandement contaminé par le mercure. De fait, plusieurs études ont été réalisées sur cette substance toxique en raison de la contamination de l'eau et du sédiment de la région (Fortin et Pelletier, 1995). Cette contamination est en grande partie due aux rejets de l'ancienne usine de chlore et de soude caustique de l'Alcan à Jonquière qui a été fermée en 1976. En 1973, des valeurs moyennes de mercure dissous de 0,16 µg/L et des teneurs en mercure particulaire qui variaient entre 1 et 50 µg/g ont été mesurées dans le fjord du Saguenay (Loring et Bewers, 1978, dans Fortin et Pelletier, 1995). En 1992, des résultats obtenus de l'analyse du mercure total dans la colonne d'eau échantillonnée entre 5 et 245 m, au centre du bassin supérieur du fjord du Saguenay, montrent des concentrations environ trois fois plus faibles que celles mesurées dix ans auparavant avec un maximum près de la surface et avec en minimum entre 100 et 150 m (Cossa et Gobeil, 1994).

1.5.2 Les sources actuelles de pollution dans le Saguenay

Les émissions atmosphériques d'HAP constituent une source importante dans la contamination du Saguenay. Des estimations des émissions atmosphériques de HAP effectuées en 1990 ont montré que les incendies de forêts représentaient la première source en importance avec environ 47% des émissions totales répertoriées pour le Canada, alors que les alumineries occupaient le deuxième rang avec 21% des émissions (Gouvernement du Canada, 1994). Cependant, au Québec le patron ne semble pas être le même où, toujours en 1990, les alumineries constituaient la principale source de HAP suivies par la combustion du bois de chauffage, les feux venant seulement en troisième lieu (Fortin et Pelletier, 1995).

Selon l'étude de Ouellet (1990), les concentrations en HAP dans le fjord du Saguenay ne sont pas homogènes sur toute la profondeur du sédiment. Les concentrations retrouvées à une station dans la Baie des Ha!Ha! en benzo(a)pyrène (BaP) est de 0,24 µg/g de sédiment sec en surface. Les valeurs en BaP restent relativement identiques jusque vers les 7 cm de profondeur pour ensuite atteindre un pic à 10 cm de 1,96 µg/g de sédiments secs correspondant au début de l'époque industrielle de la région où les industries n'avaient pas de système adéquat afin d'éviter les rejets directs dans l'environnement. Une autre station située dans le fjord au niveau de la Baie Éternité montre sensiblement le même profil avec une concentration de surface de 0,58 µg/g de sédiments sec avec un pic à 1,20 µg/g de sédiments secs à une profondeur de 16 cm, le taux de sédimentation étant plus élevé à cette station.

1.6 Hypothèses et objectifs de l'étude

La contamination en HAP retrouvée dans le sédiment du Saguenay est connue grâce aux nombreuses études effectuées sur le milieu après le déluge de 1996. Ceci nous renseigne seulement sur la contamination d'une section du fjord, soit le compartiment sédimentaire. Cependant, aucune étude n'a été effectuée dans l'optique de caractériser et quantifier la contamination en HAP particulaires et dissous dans l'eau de la rivière et du fjord du Saguenay, ainsi que l'impact de cette contamination sur l'estuaire du Saint-Laurent.

Deux hypothèses ont été formulées comme point de départ à cette étude. Premièrement, la concentration en HAP particulaires et dissous en amont des usines d'Alma devrait être plus faible et de nature différente de celle de la rivière Saguenay en aval. Deuxièmement, la composition des hydrocarbures aromatiques du fleuve Saint-Laurent devrait être de nature plus pétrogénique (raffinerie + transport maritime) que celle de la rivière Saguenay (forte concentration industrielle).

L'objectif général est donc la caractérisation et la quantification des apports en HAP particulaires et dissous dans la couche d'eau de surface de la rivière Saguenay durant les saisons sans glace. Ces résultats pourront être comparés avec les concentrations retrouvées dans le fjord du Saguenay et avec celles du fleuve Saint-Laurent (Cossa *et al.*, 1997). Nous tenterons ainsi d'établir une distinction dans la composition des espèces chimiques de HAP entre le fleuve Saint-Laurent à Québec et la rivière Saguenay, ainsi que dans la zone de

mélange en amont et en aval de l'embouchure du Saguenay sur l'estuaire du Saint-Laurent pour la saison de la fin du printemps. De façon plus spécifique, nous comptons :

1. Effectuer un suivi de la nature et de la concentration en HAP particulières et dissous en fonction de quatre saisons et en trois points géographiques différents pour la rivière Saguenay pour établir un premier bilan massique de cette rivière.
2. Obtenir des concentrations en HAP particulières et dissous en amont de l'embouchure du fjord du Saguenay afin de caractériser les composés qui quittent le fjord vers l'estuaire du Saint-Laurent.
3. Obtenir des concentrations en HAP particulières et dissous en amont et en aval de l'embouchure du fjord du Saguenay afin de constater l'apport du fjord dans l'estuaire maritime.
4. Obtenir une nouvelle donnée sur la composition des HAP du fleuve Saint-Laurent au printemps pour la comparer avec les données déjà disponibles de 1996.
5. Comparer la nature et la quantité des HAP particulières et dissous, entre la rivière Saguenay et le fleuve Saint-Laurent afin d'établir un premier bilan massique de ces deux affluents majeurs de l'estuaire du Saint-Laurent.

CHAPITRE II

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Sites d'échantillonnage

2.1.1 Estuaire et fleuve du Saint-Laurent (Québec, Canada)

L'échantillonnage d'eau pour l'analyse des HAP particuliers et dissous de l'estuaire et du fleuve du Saint-Laurent a été réalisé à bord du navire inter-universitaire de recherche océanographique *Coriolis II*. Ces échantillonnages ont été effectués successivement du 5 au 6 mai 2003 (mission LAEGO) et du 31 mai au 4 juin 2003 (mission EGL03). Quatre stations ont été échantillonnées pour les HAP dissous (tableau 4), soit les stations LAEGO L-1, L-5, L-6 et la station EGL03-06 nommée E-6 dans la Baie Sainte-Marguerite. Pour les HAP particuliers, neuf stations ont été échantillonnées (figure 5), soit les stations L-1 à L-5 et E-6 à E-9.

Tableau 4 : Coordonnées des stations échantillonnées à une profondeur de 2 m pour les HAP particulières et dissous dans l'estuaire et le fleuve Saint-Laurent

| Stations | Latitude (N) | Longitude (W) |
|----------|--------------|---------------|
| L-1* | 46° 44,601' | 71° 17,986' |
| L-2 | 47° 08,361' | 70° 39,895' |
| L-3 | 47° 16,78' | 70° 32,41' |
| L-4 | 47° 31,086' | 70° 09,587' |
| L-5* | 47° 49,918' | 69° 49,041' |
| L-6* | 48° 29,113' | 69° 01,588' |
| E-6 * | 48° 15,000' | 69° 59,500' |
| E-7 | 47° 55,000' | 69° 46,500' |
| E-8 | 48° 10,000' | 69° 32,000' |
| E-9 | 48° 08,000' | 69° 25,000' |

* échantillonnées pour le particulaire et le dissous
L = LAEGO et E= EGL

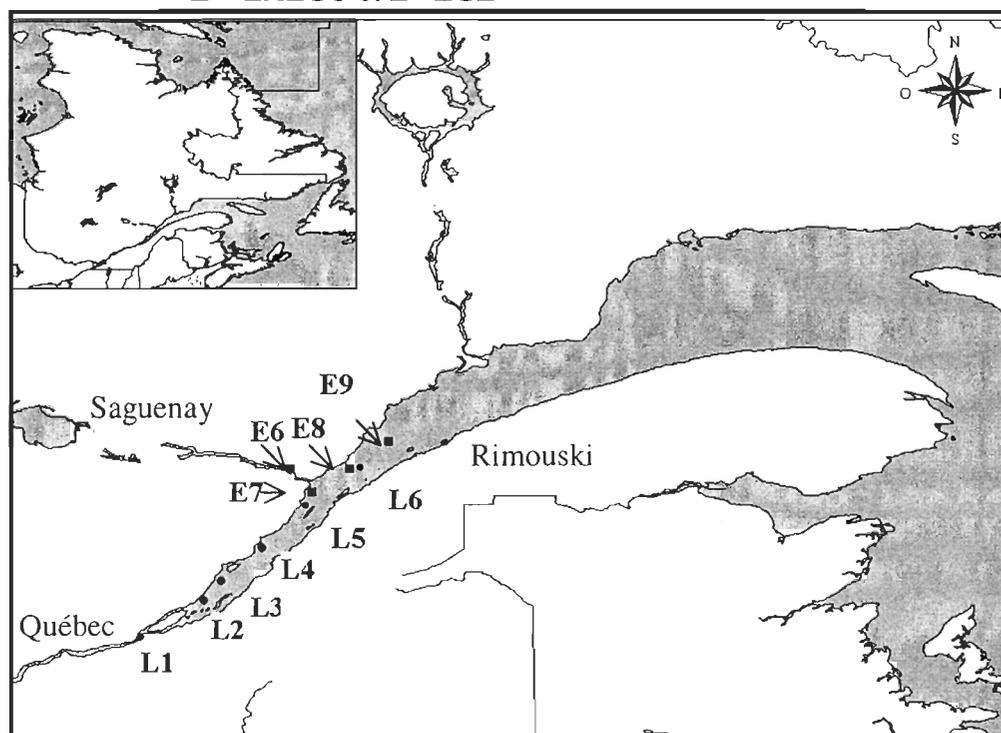


Figure 5 : Carte d'échantillonnage au printemps 2003

L'eau est recueillie à l'aide de bouteilles Niskin de 12 litres installées sur une rosette reliée à une CTD (conductivité, température, profondeur), appareil qui effectue les mesures à des intervalles réguliers. L'eau contenue dans les bouteilles Niskin est transférée dans des bidons en acier inoxydable propres jusqu'à un volume de 18 litres¹ (ANNEXE A). Un total de six bidons est ainsi recueilli à chaque station dans le but d'effectuer les manipulations nécessaires à la caractérisation des HAP particulaires et dissous en transit dans la colonne d'eau. Dans un premier temps, l'eau contenue dans les bidons est filtrée avec des filtres Whatman GF/F 0,7 μ m de 14,2 cm de diamètre qui ont été brûlés pendant 24 h à 450°C et pré-pesés. L'eau passe du bidon vers un porte-filtre par poussée positive d'azote sur l'eau contenue dans le bidon. Cette étape est réalisée afin de recueillir la matière particulaire en suspension. Celle-ci servira à la caractérisation des HAP particulaires et à la quantification de la matière particulaire en suspension (MPS). L'eau filtrée est ensuite acheminée dans un deuxième bidon en acier inoxydable propre auquel est ajouté 1 mL d'un mélange de HAP deutérés servant de surrogates (2-méthyl-naphthalène-d10, fluoranthène-d10, 1,2-benzoanthracène-d12, benzo(a)pyrène-d12 et indeno(1,2,3-cd)pyrène-d12) à une concentration de 0,04 μ g/mL dans l'acétonitrile. Cette eau servira à la caractérisation des HAP dissous. Tous les transferts d'eau sont effectués de façon à éviter tout contact avec l'air ambiant et éviter tout risque de contamination par les particules aériennes particulièrement sur le bateau.

¹ Volume moyen que peuvent contenir les bidons, sert seulement comme indication. Le volume d'eau de chaque bidon est mesuré lors de l'analyse des HAP dissous.

Les filtres, pour les HAP particulaires, sont placés dans des boîtes de Pétri en plastique, entre des feuilles en papier d'aluminium rincées aux solvants. Ils sont entreposés au congélateur à -80°C jusqu'à leur arrivée au laboratoire où ils ont été gardés à -20°C jusqu'à leur lyophilisation afin d'être extraits ultérieurement. Dans le cas des bidons contenant l'eau avec les HAP dissous, ils sont entreposés sur le bateau dans une pièce sombre et froide jusqu'à leur arrivée au laboratoire où ils ont été gardés dans une chambre à température contrôlée de 4°C jusqu'à leur analyse ultérieure. Les bouteilles Niskin sont aussi sous-échantillonnées pour la détermination CHN et au calcul du ratio C/N (carbone/azote).

2.1.2 Rivière Saguenay (Québec, Canada)

Trois sites ont été échantillonnés sur la rivière Saguenay (figure 6 et tableau 5). La première station échantillonnée, située le plus en amont, a été choisie afin d'avoir une station donnant l'empreinte de la contamination avant que la rivière ne traverse des zones industrielles et résidentielles. Le débit de la rivière est contrôlé par des barrages utilisés par la compagnie Alcan. Puisque la Grande Décharge est difficile d'accès, nous avons échantillonné dans la Petite Décharge, plus précisément à l'Évacuateur # 7 sur les terrains d'Alcan, division d'Alma. La deuxième station échantillonnée se situe au barrage de Shipshaw Alcan, station identifiée Pont de la Dam 2. À ces deux endroits, la rivière n'est pas influencée par les marées puisque plusieurs barrages y ont été construits, dont celui de Shipshaw qui est le barrage de la rivière le plus en aval. La troisième station, celle du Pont

Les périodes d'échantillonnage pour la rivière Saguenay, au nombre de quatre, suivent les saisons. Une première campagne d'échantillonnage a été effectuée les 11 et 12 mai 2003. Cet échantillonnage correspond à un point représentatif de l'hiver. La crue printanière n'ayant pas encore eu lieu, le lac Saint-Jean était toujours sous couvert de glace lors de l'échantillonnage et les berges de la rivière étaient glacées. La deuxième visite à la rivière Saguenay s'est déroulée les 6 et 7 juin 2003. Cette mission correspond à l'échantillonnage du printemps. La période correspondant à l'échantillonnage d'été s'est effectuée les 21 et 22 août 2003 et celle représentant l'automne, les 24 et 25 novembre 2003.

L'eau est recueillie à l'aide d'un seau de 20L lesté et relié à une corde de Nylon. L'échantillonnage se fait à même les installations disponibles sur place en portant le seau à la surface de l'eau manuellement et en le remontant lentement par la suite. L'échantillonnage se fait dans la couche de surface (0 à 1 m). L'eau est ensuite transvasée dans un bidon de 18L en acier inoxydable propre à l'aide d'un entonnoir en polyéthylène. Un nombre total de six bidons est récolté à chaque station. La mesure de la température de l'eau est effectuée sur place et la valeur du pH est déterminée au laboratoire. Des échantillons d'eau sont aussi recueillis dans bidons en polyéthylène de 4 litres afin d'effectuer les filtrations nécessaires à l'obtention de filtres pour l'analyse CHN. L'eau est acheminée par camion fermé jusqu'au laboratoire où ont lieu les filtrations pour récupération des HAP particuliers. Les filtres sont entreposés à - 20°C jusqu'à leur lyophilisation en attente de leur extraction. Le filtrat est recueilli dans des bidons en acier

inoxydable propres auxquels est ajouté 1 mL du mélange surrogates deutérés ($0,04\mu\text{g/ml}$ dans l'acétonitrile). Les bidons sont ensuite entreposés à 4°C dans une chambre à température contrôlée.

2.1.3 Fjord du Saguenay

Des filtres récoltés au cours d'une mission antérieure, effectuée en 2001, ont aussi été utilisés afin de quantifier les HAP particuliers dans la couche d'eau de surface à l'intérieur du fjord du Saguenay (figure 7). Il s'agit de petits filtres (Whatman GF/F $0,7\mu\text{m}$ de $2,5\text{ cm}$ de diamètre) récoltés dans le cadre d'une étude sur les tributylétains. Plusieurs filtres d'une même station ont donc été regroupés afin d'obtenir la masse en MPS suffisante, nécessaire à nos manipulations.

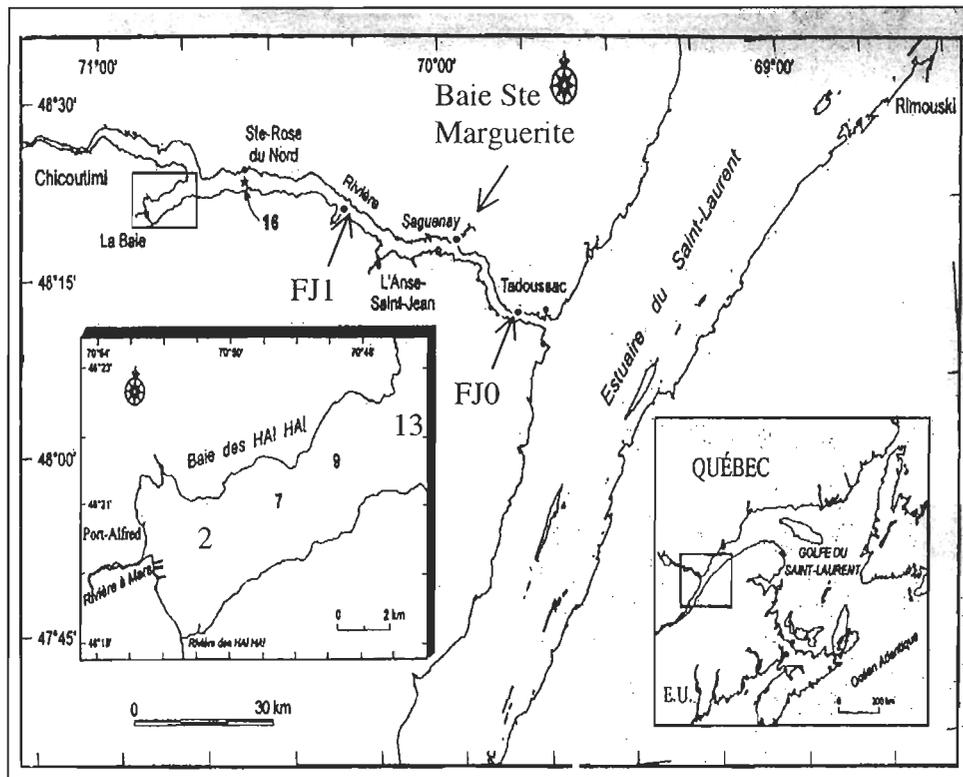


Figure 7 : Stations échantillonnées en 2001 dans le fjord du Saguenay à bord de l'*Alcide C.*

Horth

2.2 Analyses

2.2.1 HAP particulaires

Les filtres recueillis (pré-pesés) furent lyophilisés pendant 48 h et pesés afin de déterminer la masse de la matière particulaire en suspension (MPS). Ils ont ensuite été gardés dans leur boîte de Pétri entre des feuilles d'aluminium à l'intérieur d'un dessiccateur jusqu'à leur analyse. Des tests ont été effectués afin de déterminer le poids minimal en MPS nécessaire afin d'obtenir des quantités mesurable de HAP. Une masse de 300 mg de matière a alors été jugée appropriée. Lors de l'élaboration du protocole d'échantillonnage, ce point n'avait pas encore été éclairci et nous comptons travailler en triplicata pour fin d'analyses statistiques. Étant donné les faibles quantités de MPS et leur faible contenu en HAP et afin de se rapprocher du poids minimal essentiel, nous avons dû regrouper tous les filtres d'une même station pour une même date, soit une seule analyse par station par période d'échantillonnage. Le choix a ainsi été fait de négliger l'aspect statistique pour privilégier l'acquisition d'au moins une valeur sûre par station pour chaque saison. Cependant, afin de déterminer la variabilité entre la distribution des HAP particulaires, des ANOVA à un facteur ont été effectuées afin de déterminer si les HAP ont des patrons de distribution différents selon les stations et les saisons échantillonnées.

2.2.2 Taux de récupération des HAP particulières

Lors des extractions des HAP contenus dans la matière particulaire, des taux de récupération ont été calculés afin de quantifier l'efficacité d'extraction de la méthode et les pertes lors des manipulations. Pour chaque échantillon, des standards en solution ont été ajoutés sur un des filtres. Le taux de récupération moyen est de 80% pour le 2-méthyl-naphthalene_d10 (écart-type = 12, n= 12) et de 100% pour le benzo(a)pyrene_d12 (écart-type = 38, n= 12). Les concentrations obtenues lors de la quantification des HAP sont ajustées avec les taux de récupération.

2.2.2.1 Extraction et purification

L'extraction des HAP particulières des filtres a été effectuée en suivant le protocole développé dans notre laboratoire. Chaque filtre est inséré dans un tube téflon rincé aux solvants (ANNEXE A) et 100 μ L de standard surrogates à une concentration de 0,8 μ g/mL est déposé sur un filtre par station. On y ajoute 20 mL de dichlorométhane (DCM). L'extraction se fait dans un premier temps dans un bain à ultrasons (Branson 5200) pendant 1 h. Les tubes sont ensuite agités mécaniquement (Wrist Action® Shaker Model 75, Bunel Corporation) pendant 2 h et un dernier passage aux ultrasons est effectué pendant 1 h.

Le DCM est décanté dans un ballon et les extraits des filtres d'une même station sont regroupés dans le même ballon. Le nombre de filtres regroupés ainsi que la masse de ces

filtres sont notés. Dix mL de DCM sont ajoutés dans chaque tube et un dernier passage aux ultrasons est effectué pendant 1 h.

L'échantillon ainsi obtenu est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (Büchi rotavapor R-114, waterbath B-480), à la température ambiante, jusqu'à un volume de 4-5 mL. L'échantillon est transféré dans un tube conique gradué et le ballon est rincé trois fois avec un mélange hexane : DCM (75 :25, v/v). L'échantillon est finalement concentré sous un flux d'azote (évaporateur sous azote N-EVAP Analytical Evaporator model III) dans un bain de glace jusqu'à un volume de 1,0 mL.

L'échantillon concentré est élué sur une micro-colonne d'octadécyle de silice (SupelcleanTM ENVITM - 18 SPE de 3 mL, Supelco) rincée avec 5 mL d'hexane. On ajoute 0,5 cm de silice activée en tête de colonne afin de piéger les pigments chlorophylliens. L'échantillon est déposé en tête de colonne à l'aide d'une pipette pasteur. Le tube conique ayant contenu l'échantillon est rincé deux fois avec 0,5 mL du mélange hexane : DCM (75 :25, v/v) et l'échantillon est élué avec 8 mL du même mélange. La fraction est recueillie dans un tube conique de précision rincé aux solvants.

L'échantillon est ensuite concentré sous courant d'azote dans un bain de glace jusqu'à un volume précis de 50 µL. On ajoute 50µL de standard interne deutéré (naphtalène d8, anthracène d10 et perylène d12). L'échantillon est transféré dans un cylindre de verre placé dans une fiole à injection. Injecter l'échantillon au GC-MS-MS (ThermoFinnigan

Polaris Q/Trace GC avec auto-injecteur AS 2000) en mode SIM (selected ion monitoring) et en mode Fullscan. Les données sont traitées à l'aide du logiciel Xcalibur. La figure 8 résume le protocole d'extraction des HAP particuliers.

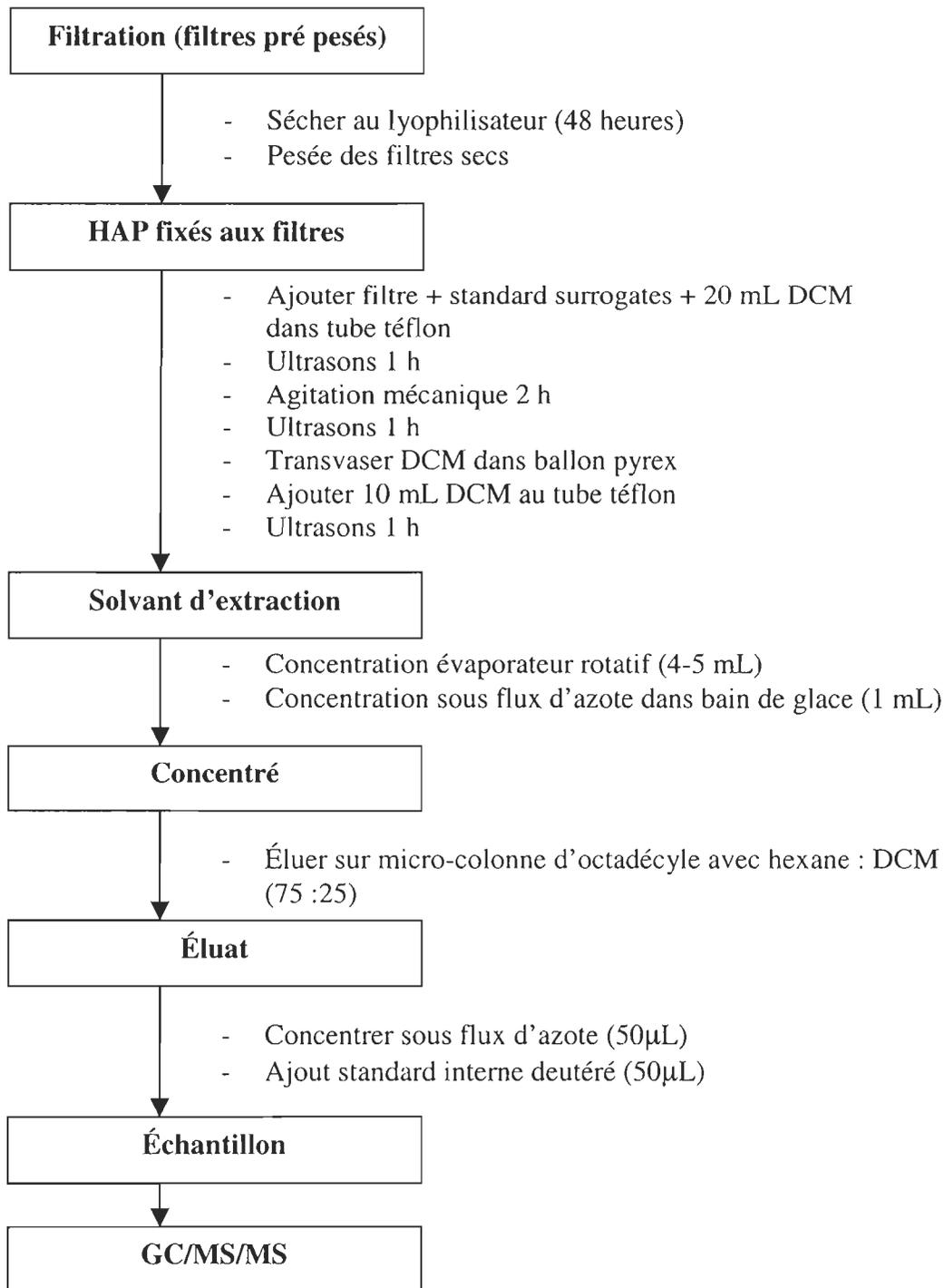


Figure 8 : Représentation schématique du protocole d'extraction des HAP particulaires

2.2.3 HAP dissous

Le traitement des bidons contenant la phase dissoute des HAP devait être réalisé en premier puisqu'il nous était impossible de congeler les échantillons afin d'arrêter la dégradation bactérienne. L'idée d'ajouter un solvant organique pour inhiber les bactéries a aussi été rejetée car les HAP, hydrophobes de nature, seraient passés dans la phase organique ce qui aurait occasionné des pertes. Cependant, à cause de difficultés reliées à la mise au point de la technique d'extraction des HAP dissous, les analyses ont été effectuées trois mois après leur échantillonnage.

2.2.3.1 Extraction et purification

La méthode de récupération des HAP dissous est basée sur la technique d'extraction sur résine de type XAD -2 (Supelco) déjà développée pour plusieurs composés dissous incluant les hydrocarbures (Hoekstra *et al.*, 2002; Gigliotti *et al.*, 2002; Tran et Zeng, 2002; Caruso *et al.*, 1996; Germain et Langlois, 1988).

Chaque bidon est relié à une colonne de verre (Kontes Chromaflex TM) d'une longueur de 15 cm contenant de la résine XAD-2 lavée aux solvants (ANNEXE B) par des tubes en téflon rincés eux aussi aux solvants (ANNEXE A). La résine n'est pas récupérée, nous utilisons donc de la résine neuve pour chaque extraction. La colonne est par la suite reliée à une pompe péristaltique (figure 9). La pompe est actionnée afin d'aspirer l'eau du bidon et ainsi de l'éluer sur la colonne de résine. Une fois que les 18 L d'eau sont passés

dans la colonne, il faut rincer le bidon avec 1 L d'eau nanopure et continuer de faire fonctionner la pompe pendant 20 min afin d'entraîner le maximum d'eau emprisonnée dans la résine.

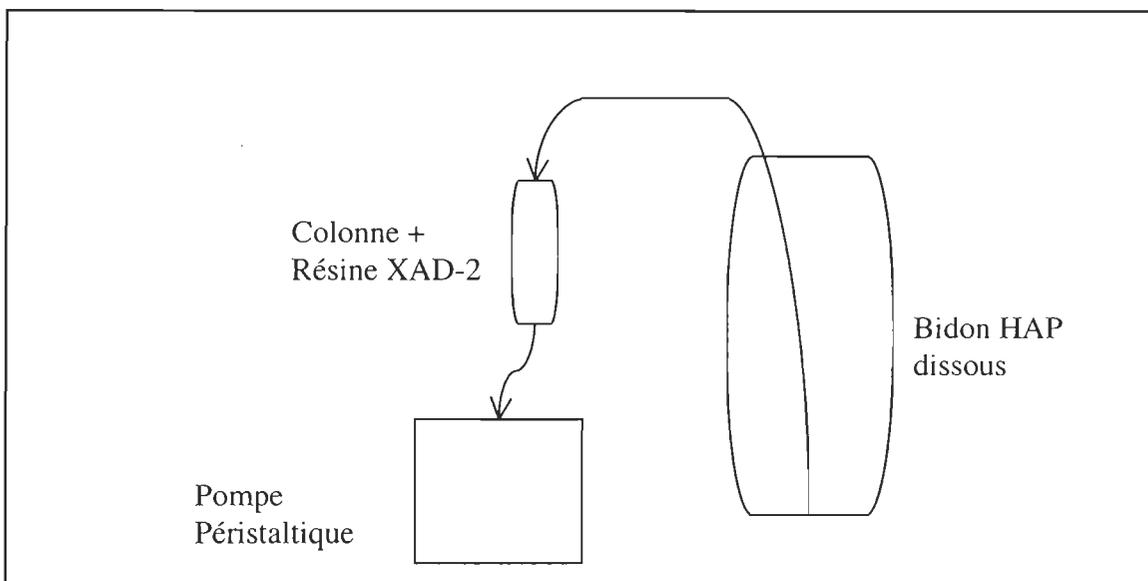


Figure 9 : Montage pour l'extraction des HAP dissous

L'extraction des HAP ainsi emprisonnés dans la résine est effectuée à l'aide d'un extracteur de type Soxhlet avec 250 mL d'un mélange hexane : acétone (50 :50, v/v). On ajoute directement la résine dans une nacelle en cellulose (Thimble) et on chauffe doucement le Soxhlet, à raison d'un reflux par 30 min pendant une période de 24 h, afin d'éviter les pertes des HAP le plus volatils.

Une deuxième étape d'extraction est nécessaire pour recueillir les HAP dans un solvant non-polaire, dans notre cas l'hexane. Cette étape est requise puisque, après l'extraction au Soxhlet, nous obtenons une solution contenant de l'hexane, de l'acétone et de l'eau qui ont été retenus par la résine. Une extraction liquide-liquide est effectuée dans une ampoule à décantation en y ajoutant notre solution du Soxhlet avec 60 mL d'eau nanopure et quelques grammes de NaCl afin de briser l'émulsion produite. Une agitation de 3 min suivie d'une décantation de 30 min sont ensuite effectuées. De cette façon, l'acétone et l'eau forment la phase aqueuse sous-jacente et l'hexane une phase organique contenant les HAP dissous. La phase organique est recueillie dans un ballon. La phase aqueuse est ré-extraite avec 50 mL d'hexane en suivant le même protocole et les fractions organiques sont regroupées dans le ballon. Cette étape est répétée trois fois.

Pour les étapes suivantes : concentration, purification sur micro-colonne, re-concentration et injection, voir les manipulations pour les HAP particulaires section 2.2.2.1. La figure 10 représente de manière schématique le protocole d'extraction des HAP dissous.

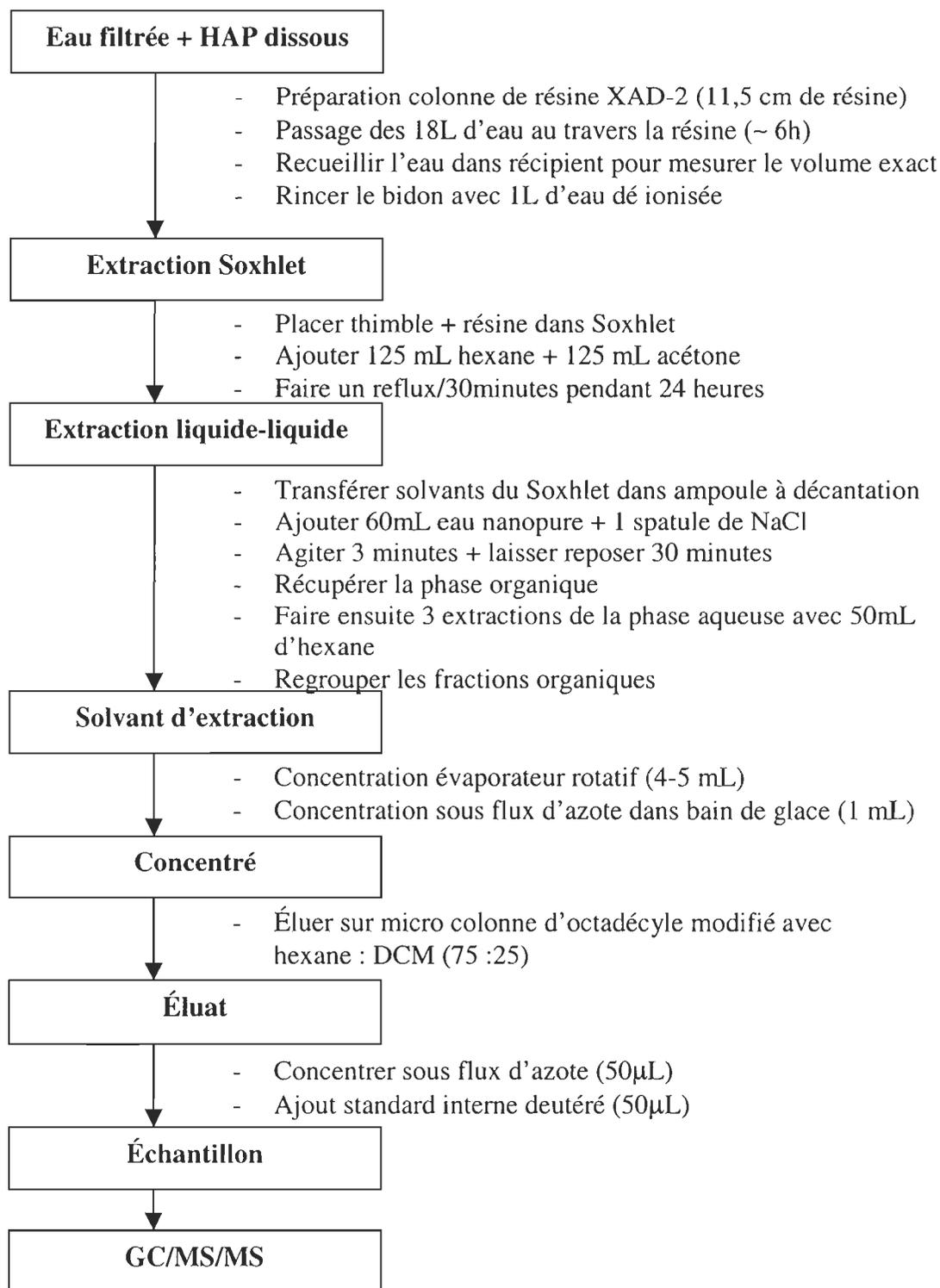


Figure 10: Représentation schématique du protocole d'extraction des HAP dissous

2.2.4 Méthode chromatographique

Afin de quantifier les échantillons injectés, une courbe de calibration en six points a été effectuée, soit aux concentrations de 0,005, 0,025, 0,050, 0,075, 0,100 et 0,200 $\mu\text{g/mL}$. Les solutions sont obtenues avec le mélange suivant : standard 23 HAP (Supelco lot # LB08193), standard 4 HAP méthylés (2-méthylnaphtalène, triméthylnaphtalène, 2-méthylanthracène, 9-10-diméthylanthracène), standard interne 3 HAP deutérés (naphtalène_d8, anthracène_d10, perylène_d12)) et surrogates 5 HAP deutérés. Quelques courbes de calibration sont disponibles en annexe (ANNEXE C). La limite de détection est déterminée par notre courbe de calibration. Il s'agit donc d'une limite de quantification. Notre plus faible concentration utilisée étant de 0,005 $\mu\text{g/mL}$, tout signal donnant une concentration plus petite n'a pas été considéré. De ce fait, lorsqu'une concentration est égale à zéro, ou encore portant l'annotation comme quoi elle n'a pas été détectée (N/A), ceci implique que ce HAP peut-être retrouvé dans le milieu mais à une concentration plus faible que notre limite de quantification. Des contrôles de qualité à une concentration de 0,100 $\mu\text{g/mL}$ sont aussi effectués.

La programmation pour la température du four du GC/MS/MS est la même pour les modes SIM et fullscan et est décrite à la figure 11. La température initiale de l'injecteur est de 95°C, nous avons travaillé en mode «splitless », le temps d'injection est de 0,1 min. La température est ensuite augmentée jusqu'à 320°C afin de nettoyer l'injecteur. La méthode de séparation en mode SIM est formée de huit segments afin de bien détecter les HAP recherchés, le tableau 6 décrit ces segments.

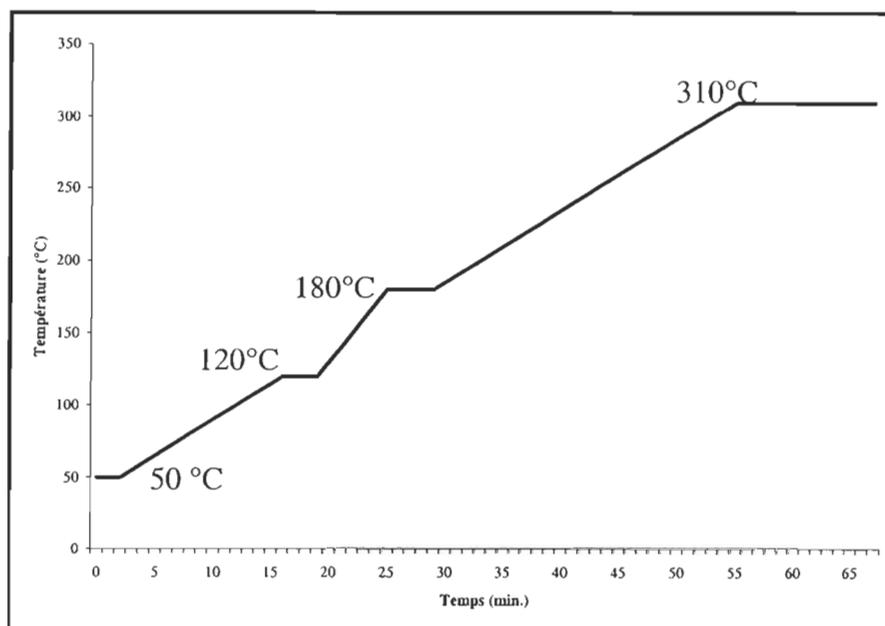


Figure 11 : Programmation du four du GC/MS/MS

Tableau 6 : Segmentation de la méthode SIM

| | Départ du segment (minute) | Masse ionique (m/z) |
|-----------|----------------------------|----------------------------|
| Segment 1 | 10,00 | 128,1; 136,0 |
| Segment 2 | 17,00 | 141,2; 150,0 |
| Segment 3 | 22,00 | 152,0; 153,0; 155,0; 166,0 |
| Segment 4 | 27,00 | 178,0; 188,0 |
| Segment 5 | 32,00 | 192,0; 202,0; 206,0; 212,0 |
| Segment 6 | 39,00 | 228,0; 240,0 |
| Segment 7 | 46,00 | 252,0; 256,0; 264,0; 268,0 |
| Segment 8 | 52,50 | 276,0; 278,0; 288,0; 302,0 |

2.2.5 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur les filtres (Whatman GF/F 0,7 μ m, 14,2 cm et de 2,5 cm) obtenus lors des quatre campagnes d'échantillonnage à la rivière Saguenay ainsi que pour les échantillons recueillis lors des deux missions du printemps 2003. Les filtres ont été au préalable séchés au lyophilisateur durant 48 h. Ces analyses élémentaires ont été effectuées au centre GEOTOP (Montréal, Qc), à l'aide d'un analyseur élémentaire de type Carlo ErbaTM NC 2500 (ThermoQuest, 1997). L'appareil est calibré à l'aide de 10 standards (2 acétanilides, 2 urées, 2 atropines, 2 cyclohexanones et 2 nicotiamides) puis les échantillons sont mesurés avec un de standard tous les 20 échantillons. La précision de l'appareil est de 0,1% pour le carbone et de 0,3% pour l'azote; la reproductibilité analytique est de 5%.

CHAPITRE III

3. RÉSULTATS

3.1 Extractions des HAP dissous dans les eaux de la rivière Saguenay

La mise au point de la méthode d'extraction ayant pris considérablement plus de temps que prévu, une dégradation plus ou moins poussée des HAP dissous dans les échantillons a pu se produire. Les échantillons d'eau filtrée ont été gardés à 4°C dans des bidons en acier inoxydable. Aucune autre mesure n'a été prise afin de freiner la possible dégradation bactérienne. La congélation des échantillons n'était pas envisageable compte tenu de la nature du bidon qui aurait été déformé et l'ajout d'un solvant organique au bidon aurait pu entraîner une extraction partielle des HAP. Cette extraction n'est pas souhaitable puisque lors du transfert de l'eau vers la colonne de résine par aspiration avec la pompe péristaltique, il aurait été impossible de transférer quantitativement l'extrait dans sa totalité puisqu'une petite quantité d'eau reste au fond du bidon. Il a donc été choisi d'ajouter seulement la solution de surrogates à l'eau des bidons afin de pouvoir constater s'il y avait eu une perte des HAP lors de l'entreposage et de la quantifier.

Lors des analyses, nous avons commencé par extraire les échantillons du mois de novembre 2003 qui avaient été prélevés depuis trois mois. Les résultats obtenus nous donnaient relativement de bons rendements en ce qui concerne la récupération des surrogates ajoutés après la filtration des échantillons. Toutefois, lorsque nous avons voulu

effectuer les mêmes extractions sur les échantillons du mois d'août 2003, les pourcentages de récupération étaient déjà trop faibles, ce qui montre une dégradation très avancée des HAP contenus dans les bidons entreposés (tableau 7). Seulement quatre des cinq HAP contenus dans la solution surrogates sont mentionnés dans le tableau suivant puisqu'il nous a été difficile de détecter le composé indeno(1,2,3-cd)pyrène_d12 au GC/MS/MS.

Tableau 7 : Taux de récupération des surrogates deutérés dans les échantillons de HAP dissous

| HAP | Chicoutimi | | Shipshaw | | Alma | |
|--------------------------|------------|----------|----------|----------|----------------|----------|
| | août | novembre | août | novembre | août | novembre |
| Taux de récupération (%) | | | | | | |
| 2-Méthyl-naphthalene | 9 | 72 | 1 | 100 | | 80 |
| Fluoranthene | 1 | 82 | N/A | 79 | non extrait | 97 |
| 1,2-Benzoanthracène | N/A | 100 | 16 | 100 | | 94 |
| Benzo(a)pyrene | 11 | 45 | 15 | 70 | | 70 |

Compte tenu des faibles taux de récupération des surrogates ajoutés aux échantillons du mois d'août 2003, nous avons décidé de ne pas traiter les résultats obtenus lors de cette extraction. Nous avons aussi renoncé à l'extraction des HAP dissous pour les périodes d'échantillonnage de mai et juin 2003.

3.1.1 HAP dissous. Automne 2003

Les échantillons de novembre 2003 ont été extraits pour les trois stations de la rivière Saguenay. Les données détaillées sont disponibles en annexe (ANNEXE D).

Les concentrations en HAP dissous montrent souvent une plus forte dominance des HAP légers qui sont plus solubles dans l'eau que les composés plus lourds (figure 12). La concentration en HAP totaux moyens est de 34,34 ng/L. Les concentrations en naphthalène sont de 1,79 ng/L 2,82 ng/L et 2,38 ng/L de l'amont vers l'aval de la rivière, et en suivant le même ordre, le pyrène est présent avec des concentrations de 4,07 ng/L 7,75 ng/L et 11,32 ng/L. Le chrysène est le composé lourd le plus présent dans le système avec une concentration moyenne de 1,31 ng/L, suivi par le benzo(a)pyrène (BaP) une concentration moyenne de 1,0 ng/L.

Il est cependant à noter que nous avons rencontré une difficulté d'identification du pic du pyrène. Il nous a été impossible de confirmer la structure du composé éluant au temps de rétention correspondant au pyrène.

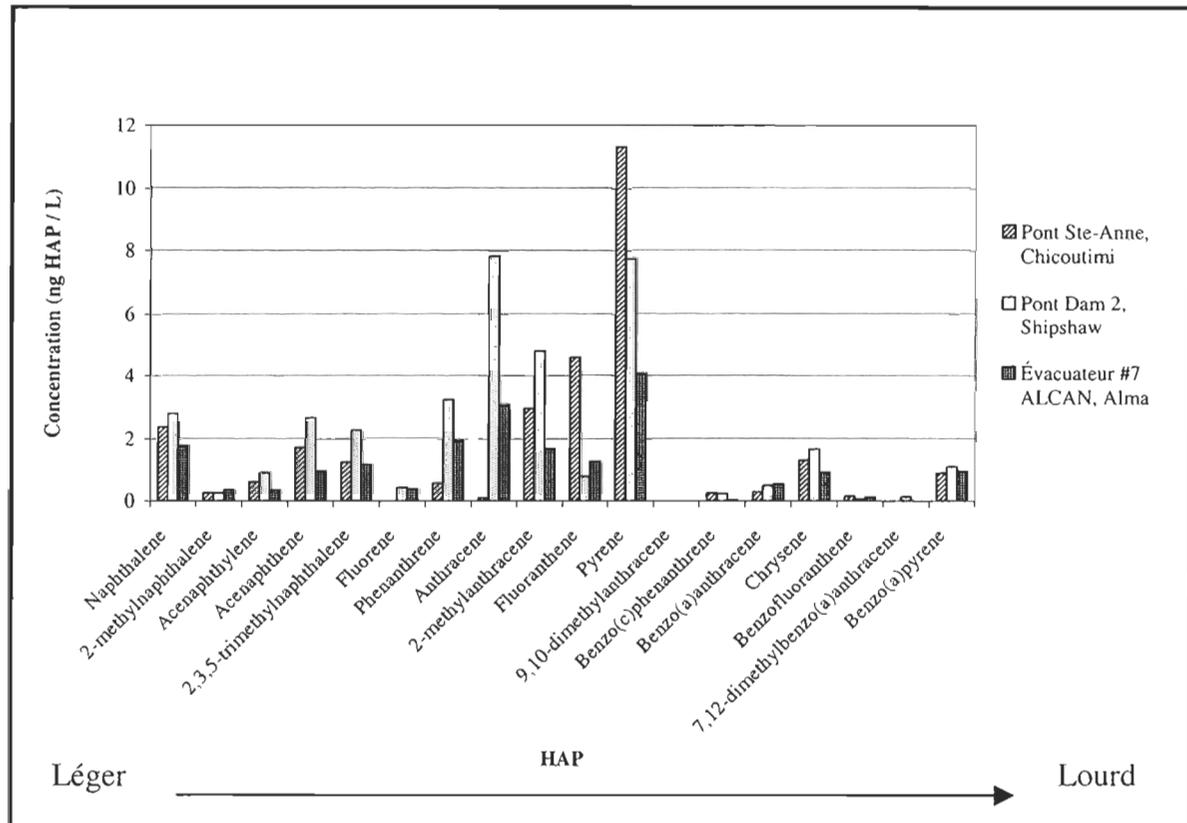


Figure 12 : Distribution des HAP dissous selon trois stations de la rivière Saguenay les 24-25 novembre 2003

3.2 Extractions des HAP particulières dans les eaux de la rivière Saguenay

3.2.1 Expression des concentrations

Pour la quantification des HAP particulières, nous avons calculé la concentration en ng de HAP par L d'eau filtré (eq. 1) et ce, afin d'être en mesure de les comparer avec les concentrations obtenues pour la phase dissoute.

$$\begin{aligned} \text{Concentration} &= \frac{\text{ng HAP}}{\mu\text{L}} \times \frac{100\mu\text{L}}{\text{mg de particules}} \times \frac{\text{mg de particules}}{\text{L d'eau}} \\ \text{Concentration} &= \frac{\text{ng HAP}}{\text{L d'eau}} \end{aligned} \quad \text{eq. 1}$$

Pour obtenir une concentration ainsi exprimée, nous avons tout d'abord multiplié la concentration en ng/ μL obtenue par le GC/MS/MS par notre volume d'échantillon concentré (100 μL), divisé par le poids de particules retenues par les filtres en mg. Finalement, l'expression a été multipliée par la valeur de la MPS exprimé en mg/L. La MPS est déterminée par la quantité de matière particulaire dans l'eau divisée par le volume d'eau filtrée. Le calcul de la MPS a ainsi été effectué pour chaque échantillon (tableau 8). Les valeurs de MPS sont généralement très faibles et ne dépassent pas les 3 mg/L. On observe des valeurs particulièrement faibles durant l'été avec une valeur moyenne de 0,63 mg/L.

Tableau 8 : Matière particulaire en suspension recueillie sur les filtres et regroupements effectués

| Échantillonnage | Station | Poids (mg) | Nombre de filtres | | MPS (mg/L) |
|--------------------|---------|---------------|-------------------|-----------|---------------|
| | | | échantillonnés | regroupés | |
| Hiver - mai* | A | 197,5 | 6 | 5 | 2,2 |
| | B | 107,8 | 6 | 5 | 1,2 |
| | C | 176,3 | 6 | 5 | 2,0 |
| Printemps -juin* | A | 121,4 | 12 | 11 | 1,2 |
| | B | 142,3 | 6 | 5 | 1,6 |
| | C | 102,2 | 12 | 11 | 1,0 |
| Été - août | A | 33,7 | 6 | 6 | 0,3 |
| | B | 73,7 | 6 | 6 | 0,7 |
| | C | 95,2 | 6 | 6 | 0,9 |
| Automne - novembre | A | 308,1 | 12 | 12 | 2,9 |
| | B | 282,1 | 12 | 12 | 2,7 |
| | C | 316,2 | 12 | 12 | 3,0 |

* Aucun filtre n'avait été échantillonné pour les analyses CHN, un filtre pour l'extraction des HAP particuliers a donc été conservé pour fin d'analyse

Légende

| | |
|-----------|------------------------------|
| Station A | Évacuateur #7 ALCAN, Alma |
| Station B | Pont Dam 2, Shipshaw |
| Station C | Pont Sainte-Anne, Chicoutimi |

3.2.2 HAP particuliers. Hiver 2002-2003

La distribution des HAP particuliers de la rivière Saguenay lors de l'échantillonnage du 12 mai 2003 démontre une prédominance des HAP légers avec une concentration en HAP totaux moyens de 19,78 ng/L (figure 13). Comme l'indique le diagramme, on peut remarquer que, pour les HAP légers, l'acénaphène au niveau de Chicoutimi atteint une valeur maximale de 7,17 ng/L (ANNEXE E). Le phénanthrène est aussi présent avec un maximum de 5,92 ng/L et un minimum de 3,01 ng/L. Le BaP qui fait partie de la liste des HAP prioritaires, est le HAP lourd présent en plus forte concentration dans la rivière Saguenay pour cette période de l'année. Les concentrations en BaP sont de 0,23 ng/L à la sortie du lac Saint-Jean à l'évacuateur #7 d'Alcan, de 0,15 ng/L au barrage de Shipshaw et de 0,25 ng/L à Chicoutimi. Aucune tendance de croissance ou décroissance de la contamination du lac Saint-Jean jusqu'à Chicoutimi (de l'amont vers l'aval) n'est détectable selon les résultats obtenus.

Lors de l'échantillonnage du 12 mai 2003, la neige couvrant le sol avait en majorité fondu, quelques îlots persistaient dans les milieux plus ombragés. Cependant, les berges de la rivière Saguenay étaient encore sous l'emprise des glaces, ainsi que le lac Saint-Jean. Les eaux de ruissellement résultant de la fonte de la neige de l'hiver ont apporté avec eux les HAP déposés sur la neige lors des dépôts atmosphériques survenus tout au long de l'hiver.

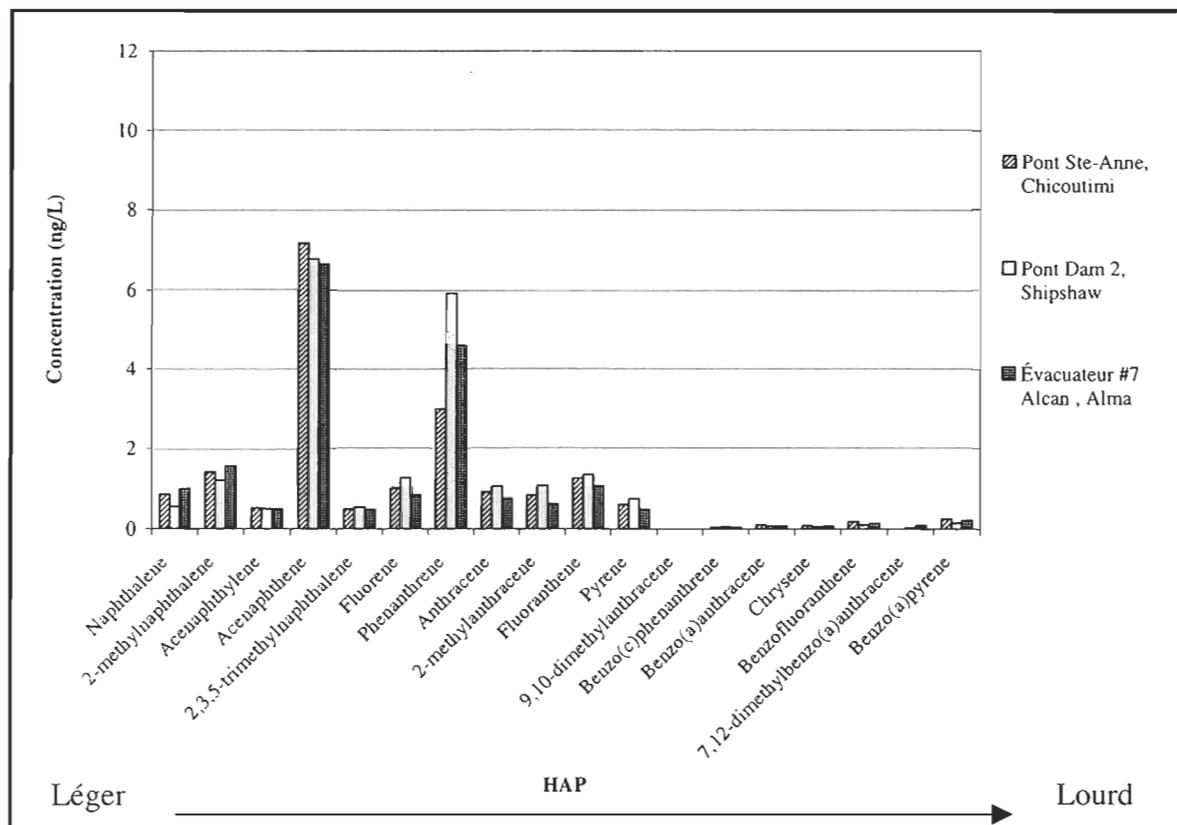


Figure 13 : Distribution des HAP particulières selon trois stations de la rivière Saguenay le 12 mai 2003

3.2.3 HAP particulaires. Printemps 2003

La distribution de juin 2003 montre aussi une prédominance des HAP légers dans la phase particulaire (figure 14). Les concentrations sont cependant plus faibles que pour l'analyse des échantillons de l'hiver avec des valeurs ne dépassant pas les 2 ng/L. De ce fait, la concentration en HAP totaux moyens est plus faible que celle trouvée pour le mois de mai 2003 avec une valeur de 10,76 ng/L. Le phénanthrène, principalement produit par les alumineries, est retrouvé à des concentrations de 0,33 ng/L, 1,29 ng/L et 0,32 ng/L de l'amont vers l'aval des stations échantillonnées (ANNEXE E). Les concentrations en BaP sont, en suivant le même ordre, de 0,11 ng/L, 0,05 ng/L et 0,09 ng/L pour les trois sites.

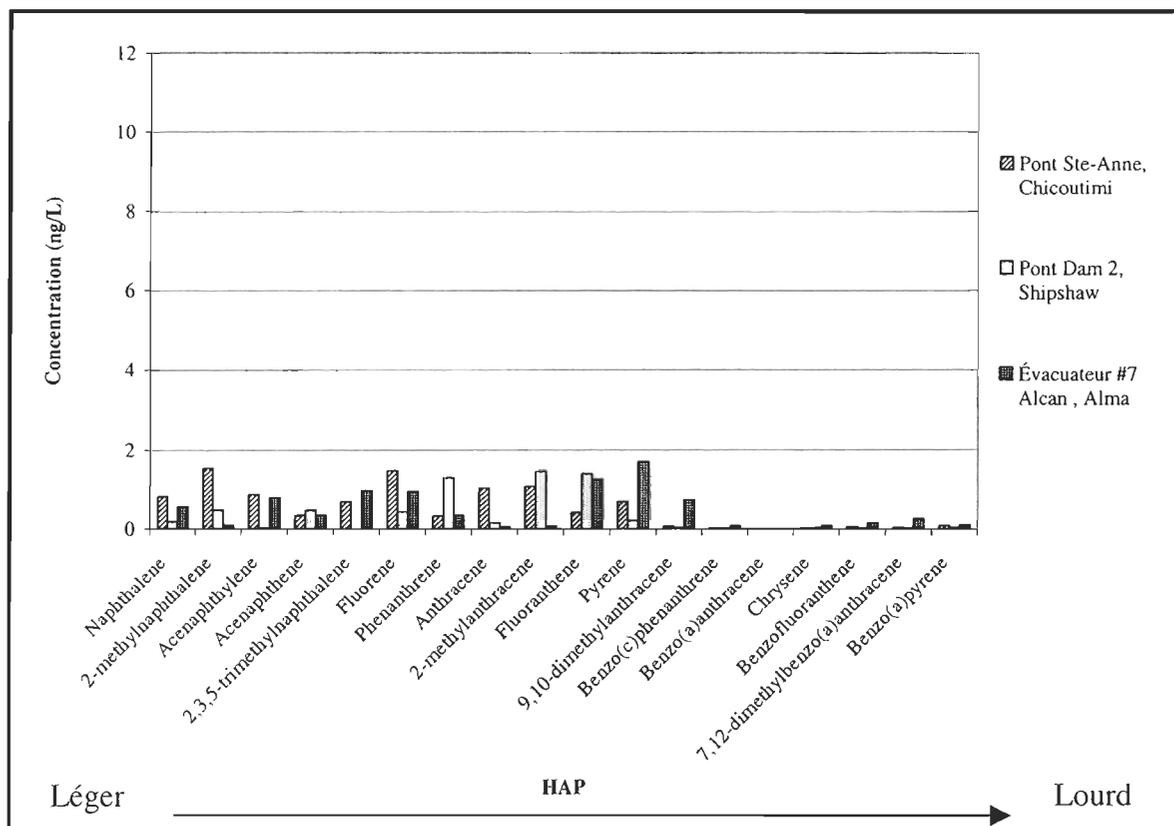


Figure 14 : Distribution des HAP particuliers selon trois stations de la rivière Saguenay le 6 juin 2003

3.2.4 HAP particuliers. Été 2003

Les extractions pour l'été 2003 nous donnent une distribution montrant de très faibles concentrations en HAP particuliers, moins de 0,50 ng/L, avec également une prédominance des HAP plus légers (figure 15). Ces résultats révèlent la plus faible concentration obtenue, lors de l'étude, en HAP totaux moyens avec une valeur de 1,75 ng/L. Le phénanthrène est peu présent avec des concentrations entre 0,02 et 0,03 ng/L (ANNEXE E). Les concentrations en BaP sont de 0,01 ng/L, 0,04 ng/L et 0,05 ng/L de l'amont vers l'aval, mais ces valeurs sont tellement faibles qu'il est difficile de les relier à un phénomène environnemental quelconque. De plus, les précipitations ont été nombreuses au mois d'août 2003 et pourtant la charge particulaire dans la rivière était très faible comparée aux autres saisons (tableau 8).

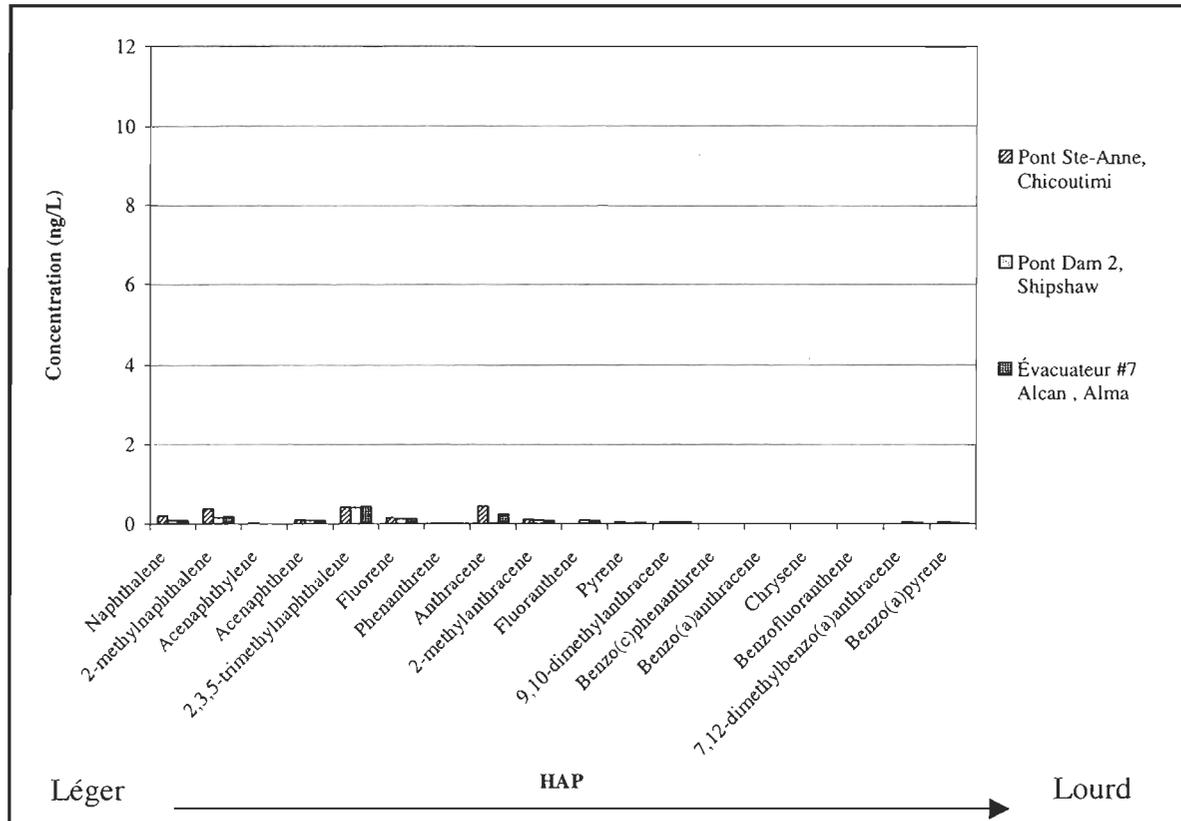


Figure 15 : Distribution des HAP particuliers selon trois stations de la rivière Saguenay le 21 août 2003

3.2.5 HAP particuliers. Automne 2003

On peut remarquer que les concentrations obtenues lors de cet échantillonnage sont en général plus élevées que celles obtenues pour le reste de l'année (figure 16). La concentration en HAP totaux moyens est de 20,25 ng/L, ce qui est très proche de celle obtenue pour l'échantillonnage du mois de mai 2003. Le phénanthrène est le composé ayant les concentrations les plus importantes. Elles sont de 5,56 ng/L pour l'évacuateur #7, 8,50 ng/L à Shipshaw et 6,55 ng/L à Chicoutimi (ANNEXE E). Pour ce qui est du BaP, les concentrations varient entre 0,28 et 0,30 ng/L. C'est à la station de l'évacuateur #7 que la concentration en BaP maximale de 0,30 ng/L est enregistrée pour l'année.

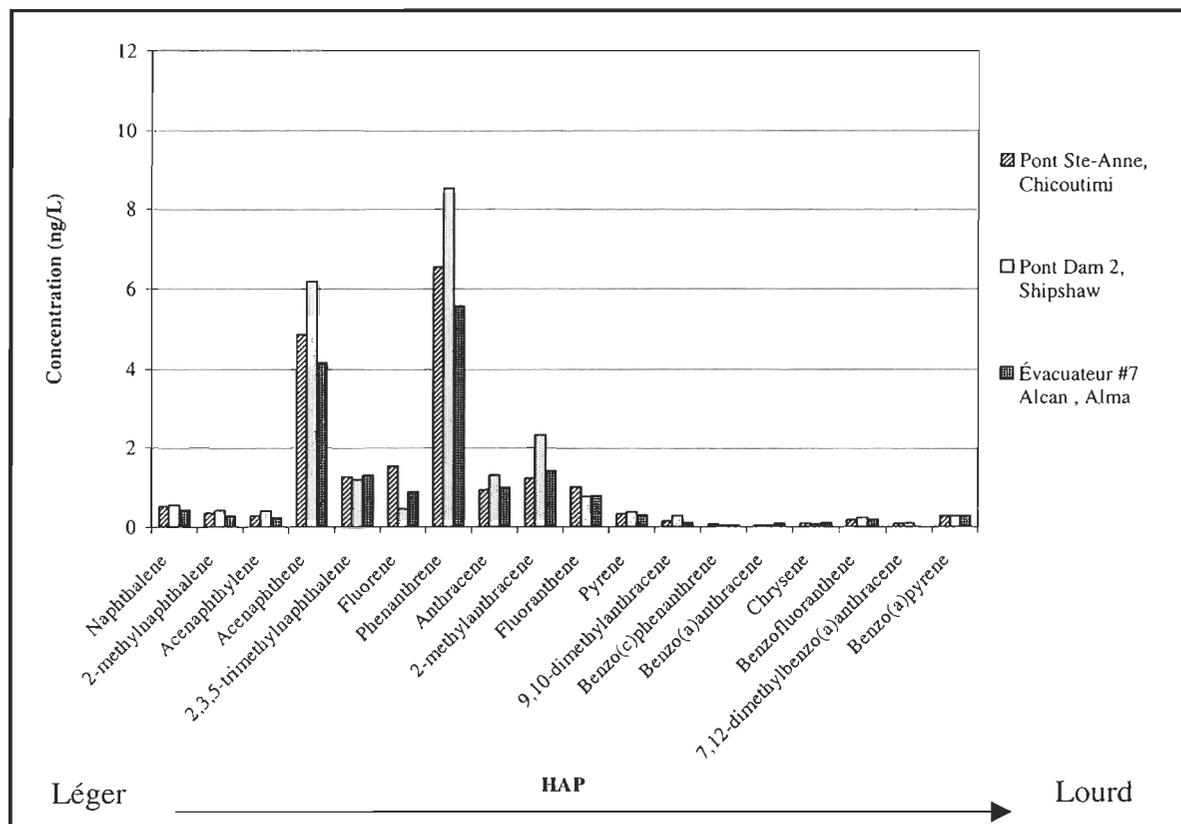


Figure 16 : Distribution des HAP particulières selon trois stations de la rivière Saguenay les 24-25 novembre 2003

3.3 Extractions des HAP particulières dans les eaux du fjord du Saguenay

3.3.1 Échantillonnage 2001-2003

Le profil obtenu pour les HAP particuliers dans la couche d'eau de surface du fjord est différent de ceux obtenus dans la rivière Saguenay (figure 17). La concentration en HAP totaux moyens pour les stations est de 11,64 ng/L avec des concentrations en phénanthrène de l'ordre de 4,84 ng/L. On note aussi une augmentation des HAP particuliers plus lourds avec une concentration moyenne en BaP de 0,56 ng/L pour l'année 2001 (ANNEXE F). Les concentrations en HAP particuliers pour l'année 2003 sont en moyenne moins élevées que celles de 2001 (ANNEXE F).

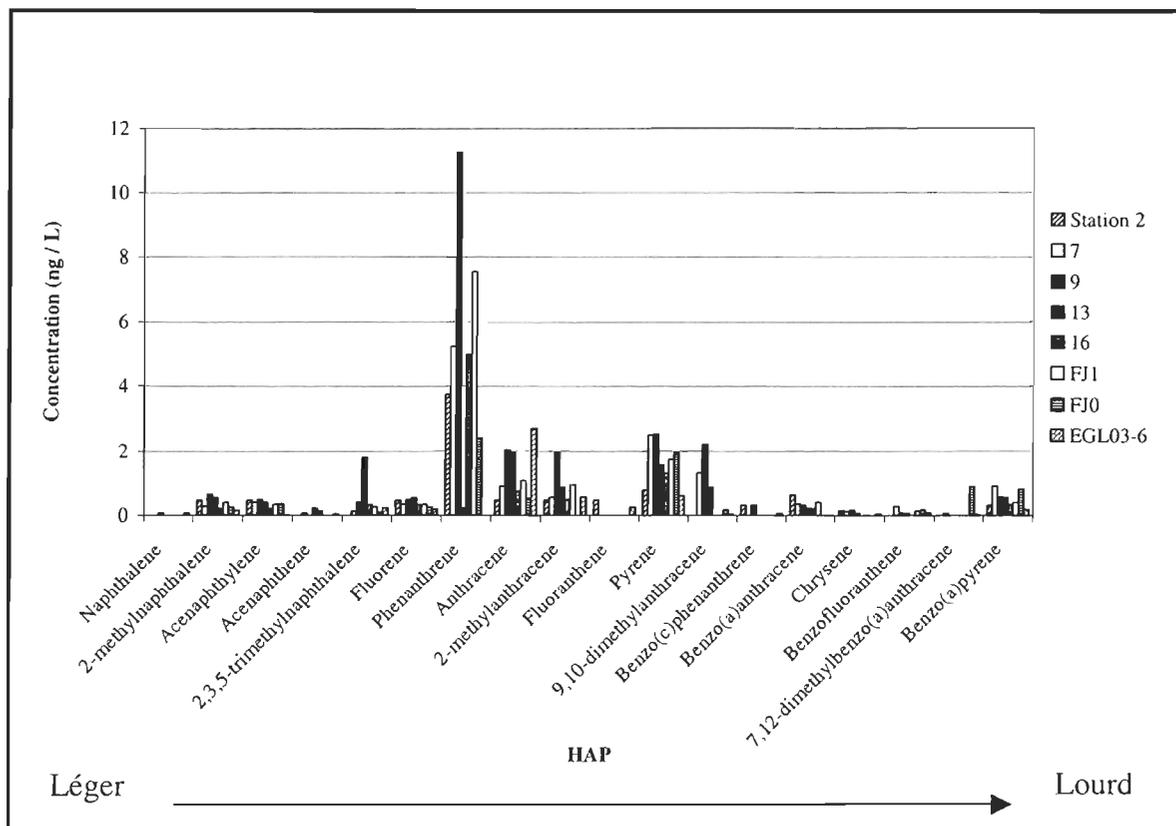


Figure 17 : Distribution des HAP particuliers dans le fjord du Saguenay. Mai 2001 et juin 2003 (EGL03-6)

3.4 Bilan de masse

3.4.1 Apport en HAP par la rivière Saguenay

Les concentrations en HAP particulières de la rivière Saguenay ont été reprises afin de déterminer l'apport annuel en HAP (kg/an) de la rivière vers le fjord. Pour effectuer ces calculs, nous devons connaître la charge en matière particulaire en suspension dans la rivière Saguenay (ANNEXE G) ainsi que la concentration totale moyenne en HAP exprimée en fonction de la masse en particules recueillies sur le filtre (ng/g) (ANNEXE H).

La valeur de la MPS annuelle pour la rivière Saguenay est déterminée selon la MPS contenue sur les filtres et le débit moyen annuel de la rivière Saguenay. Le débit de la rivière Saguenay en 2003 est déterminé en tenant compte des débits moyens turbinés par l'Alcan à la sortie du lac Saint-Jean au niveau de la rivière au barrage de Chute-à-Caron et la centrale Shipshaw (tableau 9). Nous obtenons alors une valeur de $41,33 \times 10^{13}$ L/an pour le débit de la rivière Saguenay, selon l'équation 2, au cours de l'année 2003.

$$\left(\left(\frac{1378 \frac{m^3}{s} + 1369 \frac{m^3}{s}}{2} \right) \times 1000 \frac{L}{m^3} \right) \times 31\,536\,000 \frac{s}{an} = 4,33 \times 10^{13} \frac{L}{an} \quad \text{eq.2}$$

Nous obtenons une charge en matière particulaire pour la rivière Saguenay au cours de l'année 2003 égale à 71 446 tonnes/an. Néanmoins, cette valeur peut être sous-estimée

du fait que notre échantillonnage s'est effectué à quatre reprises seulement et que nous ne connaissons pas les valeurs de MPS lors des périodes de crue des eaux. Rappelons que la valeur proposée par Fortin et Pelletier (1995) était de 160 000 tonnes par année.

Finalement, la concentration déversée en HAP particulières dans le fjord provenant de la rivière, calculée en tenant compte de la MPS transportée par la rivière au cours d'une année (71 446 t/an) et de la concentration totale moyenne en HAP (8488,54 ng HAP/g de particules), est de 606 kg/an (équation 3).

$$71\,446 \times 10^6 \frac{\text{g particules}}{\text{an}} \times 8488,54 \times 10^{-9} \frac{\text{g HAP}}{\text{g particules}} = 606,47 \times 10^3 \frac{\text{g HAP}}{\text{an}} \text{ eq.3}$$

Tableau 9 : Débits totaux moyens de la rivière Saguenay turbinés à la sortie du Lac Saint-Jean (LSJ) et sur la rivière Saguenay au niveau des barrages de Chute-à-Caron (CCC) et centrale Shipshaw (CSH) (Source : Alcan, Canada)

| Mois | Débit total moyen LSJ (m ³ /s) | Écart-type | Débit total moyen CCC/CSH (m ³ /s) | Écart-type |
|-------------------|---|------------|--|------------|
| Janvier | 1178 | 36 | 1162 | 66 |
| Février | 1227 | 39 | 1199 | 57 |
| Mars | 1194 | 91 | 1173 | 99 |
| Avril | 1146 | 168 | 1182 | 203 |
| Mai | 1570 | 73 | 1573 | 82 |
| Juin | 1310 | 141 | 1295 | 142 |
| Juillet | 1368 | 177 | 1344 | 174 |
| Août | 1690 | 144 | 1664 | 150 |
| Septembre | 1453 | 185 | 1418 | 174 |
| Octobre | 1499 | 88 | 1490 | 83 |
| Novembre | 1489 | 157 | 1502 | 166 |
| Décembre | 1400 | 102 | 1409 | 113 |
| Année 2003 | 1378 | 207 | 1369 | 210 |

3.5 Coefficient de partage HAP dissous/particulaire (valeur de terrain)

3.5.1 Calcul des coefficients de partage (K_{ps})

Dans la présente étude, seul l'extraction des HAP dissous du mois de novembre 2003 a été effectuée. Ceci apparaît insuffisant pour tenter de montrer le processus annuel d'apport en HAP dissous dans le fjord. Afin d'estimer les valeurs qui auraient été obtenues après l'extraction des HAP dissous contenus dans l'eau de la rivière Saguenay au cours des autres saisons, des valeurs de coefficients de partage (K_{ps}) eau/particules ont été calculées à partir de concentrations en HAP dissous et particulaires obtenues au niveau de Québec dans le fleuve Saint-Laurent par Cossa et collaborateurs (Cossa *et al.*, 1997) (tableau 10). Seulement les neuf HAP qui se retrouvent dans notre étude et dans celle de Cossa *et al.* (1997) seront traités. On fait ici l'hypothèse de départ que le rapport entre HAP dissous et particulaires du fleuve Saint-Laurent et de la rivière Saguenay est sensiblement la même, que la composition de la matière particulaire en suspension est aussi comparable et que les conditions physico-chimiques de l'eau sont aussi les mêmes. Ces hypothèses sont considérées raisonnables sachant que les deux courants d'eau drainent des bassins qui se juxtaposent et que le couvert végétal est relativement similaire entre ceux-ci.

Tableau 10 : Coefficients de partage HAP dissous/particulaire (K_{ps}). Valeurs de terrain (calculées à partir des valeurs tirées de Cossa *et al.* 1997) pour les principaux HAP du Saint-Laurent

| Nom | HAP | Moyenne (pg/L) | Nb | K_{ps} terrain |
|--------------------------|--------------|-------------------|----|---------------------|
| Acénaphène | Dissous | 440 | 18 | 1,92 |
| | Particulaire | 229 | 34 | |
| Fluorène | Dissous | 676 | 18 | 0,42 |
| | Particulaire | 1616 | 34 | |
| Phénanthrène | Dissous | 1265 | 18 | 0,20 |
| | Particulaire | 6340 | 34 | |
| Fluoranthène | Dissous | 907 | 18 | 0,62 |
| | Particulaire | 1462 | 34 | |
| Pyrène | Dissous | 932 | 18 | 0,93 |
| | Particulaire | 1005 | 34 | |
| Benzo(a)anthracène | Dissous | 37 | 18 | 0,10 |
| | Particulaire | 380 | 34 | |
| Chrysène | Dissous | 294 | 18 | 0,32 |
| | Particulaire | 929 | 34 | |
| Benzo(b,j,k)fluoranthène | Dissous | 125 | 18 | 0,09 |
| | Particulaire | 1360 | 34 | |
| Benzo(a)pyrène | Dissous | 18 | 18 | 0,03 |
| | Particulaire | 574 | 34 | |

Les valeurs de coefficient de partage ainsi obtenues montrent des concentrations en HAP dans la phase particulaire plus importantes que dans le compartiment du dissous. Seul l'acénaphthène montre une valeur supérieure à 1 et ce composé est suivi de très près par le pyrène avec une valeur de coefficient de partage égal à 0,93.

3.5.2 Estimation de la concentration en HAP dissous dans la rivière Saguenay

À partir des données de K_{ps} et des données en HAP particulaires, il devient possible d'estimer les HAP dissous qui devaient se trouver dans la rivière Saguenay lors de nos échantillonnages. Pour y parvenir, nous avons tout simplement multiplié nos valeurs en HAP particulaires par le K_{ps} (tableau 10). Cette opération nous permet d'obtenir une concentration estimée en HAP dissous pour certains des HAP étudiés (ANNEXE I). La valeur en HAP totaux dissous est calculée en tenant seulement compte des neuf HAP disponibles dans l'étude de 1996 et qui ont été utilisés pour le calcul du K_{ps} (tableau 11). Évidemment, comme dans le cas des HAP particulaires nous trouvons des concentrations plus importantes pour les échantillonnages de mai et novembre avec des valeurs minimales en août.

Tableau 11 : HAP totaux dissous estimés selon leur K_{ps}

| Station | Mai (ng/L) | Juin (ng/L) | Août (ng/L) | Novembre (ng/L) |
|---------|---------------|----------------|----------------|--------------------|
| A | 15,19 | 3,49 | 0,32 | 10,34 |
| B | 16,29 | 2,38 | 0,32 | 14,66 |
| C | 16,19 | 17,60 | 0,33 | 12,28 |

Légende

| | |
|-----------|------------------------------|
| Station A | Évacuateur #7 ALCAN, Alma |
| Station B | Pont Dam 2, Shipshaw |
| Station C | Pont Sainte-Anne, Chicoutimi |

3.5.3 Comparaison entre les concentrations en HAP dissous analysées et estimées avec le K_{ps} pour le mois de novembre 2003

Les concentrations que nous avons trouvées dans le compartiment dissous pour les HAP du mois de novembre 2004 et celles estimées selon les coefficients de partages, calculés à partir des valeurs obtenues au tableau 10, sont relativement différentes les unes des autres (tableau 12). Les différences apparaissent particulièrement considérables pour l'acénaphène que nous avons analysé en très faible quantité par rapport à la valeur calculée, et pour le pyrène qui, au contraire, a été analysé en bien plus grande quantité que celle prévue par le K_{ps} .

Tableau 12 : Concentrations en HAP dissous analysées et calculées selon le K_{ps} pour le mois de novembre 2003

| HAP | Station A | | Station B | | Station C | |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | analysé (ng/L) | calculé (ng/L) | analysé (ng/L) | calculé (ng/L) | analysé (ng/L) | calculé (ng/L) |
| Acénaphène | 0,95 | 8,01 | 2,67 | 11,89 | 1,73 | 9,34 |
| Fluorène | 0,37 | 0,37 | 0,42 | 0,19 | N/A | 0,65 |
| Phénanthrène | 1,95 | 1,11 | 3,24 | 1,70 | 0,57 | 1,31 |
| Fluoranthène | 1,27 | 0,50 | 0,78 | 0,48 | 4,59 | 0,63 |
| Pyrène | 4,07 | 0,28 | 7,75 | 0,36 | 11,31 | 0,31 |
| Benzo(a)anthracène | 0,55 | 0,01 | 0,50 | 0,00 | 0,30 | 0,00 |
| Chrysène | 0,92 | 0,03 | 1,67 | 0,02 | 1,33 | 0,03 |
| Benzo(b,j,k)fluoranthène | 0,13 | 0,01 | 0,06 | 0,02 | 0,17 | 0,01 |
| Benzo(a)pyrène | 0,96 | 0,01 | 1,10 | 0,01 | 0,89 | 0,01 |
| Total | 11,17 | 10,33 | 18,19 | 14,67 | 20,89 | 12,29 |

3.6 Analyse élémentaire

Dans l'analyse des HAP particulaires, nous devons connaître le pourcentage en carbone organique contenu dans la matière en suspension, puisque l'adsorption des HAP sur les particules augmente avec l'accroissement de l'apport en carbone organique. Pour cette raison, l'analyse élémentaire a été effectuée sur les filtres recueillis suite à la filtration de l'eau recueillie dans les eaux de la rivière Saguenay (tableau 13).

Cependant, suite à des erreurs de manipulations et à une possible erreur analytique, il nous est impossible de traiter du carbone organique contenu dans la MPS de la rivière Saguenay. Seul les valeurs en carbone total sont disponibles et apparaissent douteuses pour certains échantillons, notamment en juin où les valeurs dépassent les 100%. Cependant il nous est impossible d'en expliquer le pourquoi. En contre partie, les valeurs du rapport C/N varient entre 8 et 16 et semble proches des valeurs attendues pour ce type d'environnement.

Tableau 13 : Analyse du ratio C/N pour les filtres échantillonnés dans la rivière Saguenay en 2003

| Mois | Station | % N | % C total | C/N | Moy C/N |
|----------|------------|-------|-----------|-------|---------|
| Mai | Chicoutimi | 1,57 | 11,20 | 8,34 | 8,39 |
| | | 1,61 | 11,66 | 8,43 | |
| | Shipshaw | 3,68 | 29,05 | 9,20 | 9,12 |
| | | 3,70 | 28,66 | 9,04 | |
| | Alma | 1,81 | 13,50 | 8,73 | 8,91 |
| | | 2,07 | 16,14 | 9,09 | |
| Juin | Chicoutimi | 14,92 | 106,36 | 8,32 | 8,08 |
| | | 15,07 | 101,42 | 7,85 | |
| | Shipshaw | 6,15 | 48,87 | 9,26 | 9,27 |
| | | 6,29 | 49,99 | 9,27 | |
| | Alma | 10,72 | 84,28 | 9,17 | 9,68 |
| | | 9,52 | 83,11 | 10,19 | |
| Août | Chicoutimi | 1,59 | 14,33 | 10,54 | 11,01 |
| | | 1,23 | 11,82 | 11,21 | |
| | | 1,23 | 11,91 | 11,29 | |
| | Shipshaw | 2,04 | 17,29 | 9,88 | 11,02 |
| | | 1,53 | 17,09 | 13,04 | |
| | | 1,66 | 14,42 | 10,15 | |
| | Alma | 2,16 | 17,62 | 9,50 | 9,53 |
| | | 3,45 | 28,49 | 9,62 | |
| | | 7,57 | 61,52 | 9,48 | |
| Novembre | Chicoutimi | 0,67 | 9,13 | 15,97 | 16,17 |
| | | 0,58 | 7,74 | 15,49 | |
| | | 0,62 | 9,06 | 17,04 | |
| | Shipshaw | 0,81 | 9,21 | 13,20 | 13,59 |
| | | 0,90 | 10,70 | 13,88 | |
| | | 0,91 | 10,70 | 13,70 | |
| | Alma | 0,87 | 8,54 | 11,40 | 12,93 |
| | | 0,80 | 9,43 | 13,76 | |
| | | 0,83 | 9,66 | 13,63 | |

CHAPITRE IV

4. DISCUSSION

4.1 Faisabilité de la méthode d'extraction pour les HAP dissous

La méthode d'extraction des HAP dissous à l'aide de la résine XAD-2 a déjà été utilisée par d'autres équipes de recherche (Gigliotti *et al.*, 2002; Thal, *et al.*, 1999; Bicego *et al.*, 1996; Tran et Zeng, 1996; Germain et Langlois, 1988). Des chercheurs (Tran et Zeng, 1996) ont tenté, dans un premier temps, d'extraire un mélange de HAP directement déposé sur la résine et extrait sans élution d'eau sur la colonne. Ils ont ensuite refait l'expérience mais cette fois-ci en ajoutant les HAP à 5 L d'eau salée et filtrée qu'ils ont élué sur la colonne de résine XAD-2. Les taux de récupération sont de 60 à 100% pour la première tentative et passent ensuite de 29 à 97 % pour la seconde avec les HAP préalablement dissous dans l'eau. Ceci démontre que la colonne de résine ne capte pas tous les HAP avec la même efficacité. La récupération est évidemment meilleure lorsque les HAP sont directement déposés sur la résine mais la forte variabilité de la récupération après dissolution dans l'eau et l'élution sur la colonne laisse des doutes quant à l'efficacité réelle du procédé d'extraction.

Pour l'ensemble des analyses, l'extraction des HAP dissous s'est effectuée sur des grands volumes d'eau, soit entre 50 et 2000 L avec des taux de récupération variant de 25 à 97 %. Dans l'étude de Gigliotti (2002), où les volumes filtrés étaient de 20 L, les taux de

récupération des surrogates variaient de 59 à 96 % pour l'anthracène_d10, de 53 à 89 % dans le cas du fluoranthène_d10 et le benzo(e)pyrène_d10 obtient de 52 à 100%. Dans notre cas, nous obtenons des taux de récupération, avec un volume d'eau moyen passée sur la résine de 18 L, de 53 à 100 % pour le 2-méthyl-naphthalene_d10, de 59 à 97 % pour le fluoranthène _d10 et de 37 à 54 % pour le benzo(a)pyrène.

Afin de comparer notre extraction des HAP dissous du mois de novembre 2003 avec cette étude, nous devons nous attarder à un seul HAP deutéré, le fluoranthène_d10, qui a été utilisé comme surrogates dans les deux études. Les résultats obtenus, pour un volume d'eau équivalent, nous permettent d'affirmer que les taux de récupération sont similaires dans les deux cas.

Malgré cela, la méthode mise au point pour l'extraction des HAP dissous dans notre laboratoire, et utilisant la résine XAD-2 apparaît peu efficace compte tenu du temps nécessaire à l'obtention d'un échantillon final. En suivant toutes les étapes du protocole, de l'adsorption des HAP dissous par la résine jusqu'à l'échantillon évaporé prêt à l'injection, il est nécessaire de prévoir une période de manipulation de cinq jours. De plus, les volumes d'eau qui ont été utilisés se sont révélés trop petits pour des hydrocarbures présents en traces. Cette méthode n'est donc pas rentable quant au temps d'analyse et à sa sensibilité et nécessiterait des modifications afin d'être utilisable pour effectuer des extractions à plus grande échelle.

4.2 Comparaison entre les concentrations en HAP dissous analysées et estimées avec le K_{ps} pour le mois de novembre 2003

Les valeurs obtenues lors du calcul des concentrations des neuf HAP dissous sélectionnés (acénaphthène, fluorène, phénanthrène, fluoranthrène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b,j,k)fluoranthène et benzo(a)pyrène) dans les eaux de surface de la rivière Saguenay semblent être sous-estimées par rapport à ce qui y serait réellement présent, excepté de l'acénaphthène et du fluorène. La différence de coefficient de partage entre les valeurs de terrain, calculées en utilisant les concentrations en HAP particulaires et dissous publiées (Cossa *et al.*, 1997), peut être expliquée par quelques éléments traités ci-après. Il faut aussi constater que les valeurs de la rivière Saguenay sont très faibles, ceci induit donc une marge d'erreur importante.

Malgré ce fait, il est possible d'estimer un bilan de masse annuel en HAP dissous pour la rivière Saguenay en multipliant la moyenne générale du dissous (9,12 ng/L) par le volume total annuel de l'équation 3 ($4,33 \times 10^{13}$ L/an). Nous obtenons ainsi une approximation en HAP dissous en transit dans la rivière Saguenay de 395 kg/an.

La matière organique dissoute (MOD) ainsi que la matière humique contenue dans l'eau peut influencer la concentration en HAP dissous. La matière humique dans l'eau va influencer le comportement des HAP, en augmentant leur transport dans la phase dissoute (Tremblay *et al.*, 2002). De plus, une augmentation de la concentration en COD dans l'eau, accroîtra aussi la tendance des HAP à être dans la phase dissoute (Zhou *et al.*, 1999). Selon

les résultats obtenus par Tremblay (2003), les concentrations en substances humiques et en MOD sont plus importantes dans le bras nord du fjord du Saguenay, où se déversent les eaux de la rivière Saguenay, que dans l'estuaire maritime en aval de l'embouchure du fjord. Nous pouvons supposer que les concentrations en substances humiques ainsi qu'en MOD sont semblables dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de Québec et dans l'estuaire maritime. Les concentrations en MOD dans la couche d'eau de surface sont approximativement de 14 mg/L pour le fjord comparées à 4,5 mg/L pour l'estuaire (Tremblay 2003). Les substances humiques se retrouvent à des concentrations de 7 mg/L dans le fjord, et à moins de 1 mg/L dans l'estuaire (Tremblay, 2003). Nous pouvons alors prévoir que le transport dans la phase dissoute des HAP sera favorisé pour les eaux de la rivière Saguenay. Les concentrations en HAP dissous semblant être plus élevées dans la rivière Saguenay, selon les analyses effectuées, que ce qui a été estimé par calcul, ces différences sont explicables selon les facteurs physico-chimiques qui influencent la présence ou l'absence des HAP dissous.

Nous semblons trouver plus de HAP lourds et moins de légers dans la rivière Saguenay que dans le Saint-Laurent, ce qui est plausible compte tenu des apports pyrogéniques de l'Alcan et des apports probablement plus pétroliers dans le Saint-Laurent. Cette observation vient corroborer l'hypothèse 2 qui proposait que la composition des hydrocarbures aromatiques du fleuve Saint-Laurent devait être de nature plus pétrogénique (raffinerie + transport maritime) que celle de la rivière Saguenay (forte concentration industrielle).

4.3 Suivi temporel et spatiale des HAP particulières dans la rivière Saguenay

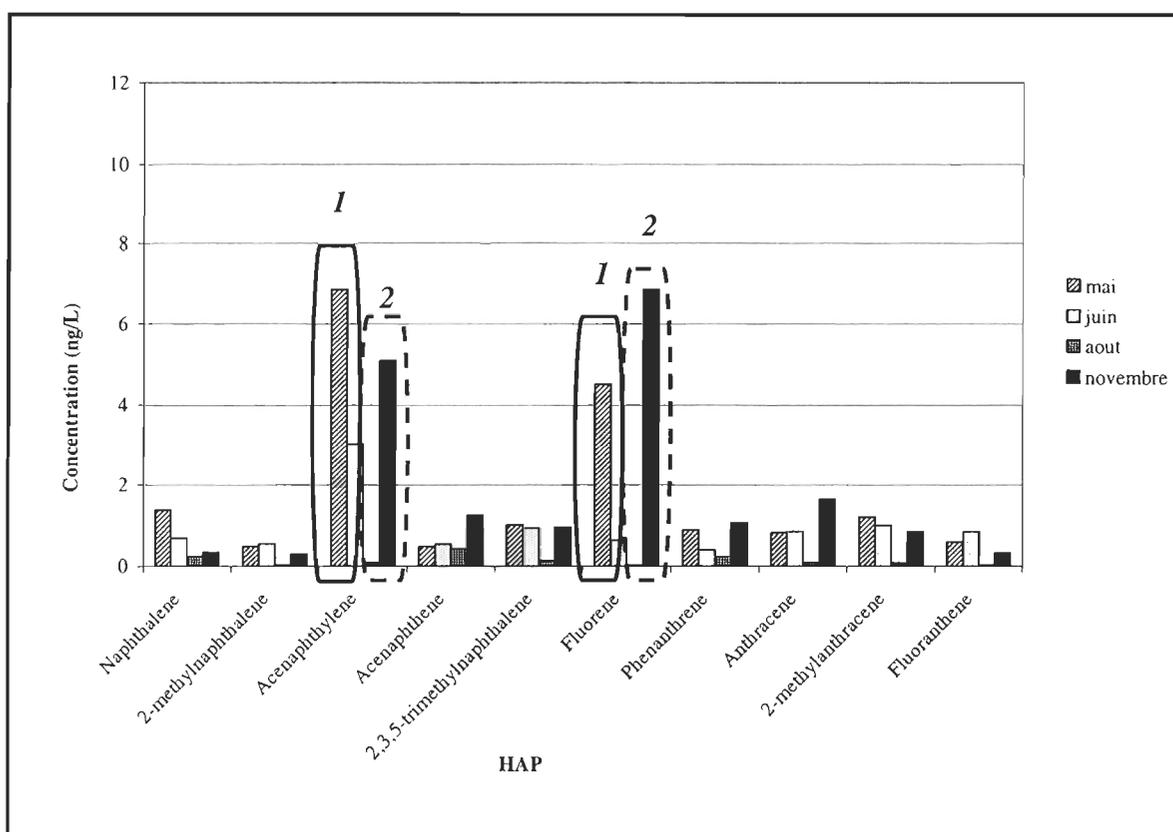
4.3.1 Selon les saisons

La distribution pour chacun des HAP dans la phase particulaire est significativement différente ($p < 0,05$) selon les saisons dans la rivière Saguenay (figure 18). Afin de mieux voir leur répartition en fonction du temps, seulement les dix HAP les plus légers sont examinés, puisqu'ils représentent l'essentiel des HAP analysés. Nous avons effectué la moyenne pour les trois sites échantillonnés à chaque saison. Deux tendances sont alors remarquées, soit une à la fin de l'hiver et l'autre à l'automne.

Nos résultats montrent que les concentrations en HAP particulières obtenues pour le mois d'août sont très faibles comparées aux autres saisons. Pour les autres échantillonnages, la fonte des glaces ainsi que le ruissellement des eaux de fonte à la fin de l'hiver et au printemps ont ajouté au système hydrique les HAP emprisonnés dans la glace et la neige tout au long de l'hiver. Les plus fortes concentrations du mois de mai 2003 sont influencées par la fonte printanière. La neige représente une intégration des dépôts atmosphériques de tout l'hiver, d'où les concentrations plus importantes (figure 18).

De plus, les précipitations au début du mois de novembre ont apporté une charge particulaire plus importante à la rivière que l'apport estival. La fonte de la neige tombée plus tôt en octobre et survenue juste avant l'échantillonnage de novembre 2003, peut expliquer la tendance à la hausse des concentrations des HAP particulières pour cette

saison. La fonte de la neige s'est effectuée rapidement, apportant une grande quantité d'eau à la rivière dans un intervalle de temps relativement court. Les eaux de ruissellement ont ainsi transporté de la matière particulaire à la rivière. Cette MPS peut avoir entraînée avec elle les dépôts atmosphériques en HAP cumulés au sol durant l'été.



Légende:

1 : Hiver 2003

2 : Automne 2003

Figure 18 : Concentrations moyennes pour les 10 premiers HAP particulaires de la rivière Saguenay selon les quatre saisons échantillonnées

4.3.2 Selon les stations

Des comparaisons ont été effectuées entre les distributions en HAP particulières selon les stations. Aucune différence significative ($p > 0,05$), dans le patron de la composition entre l'amont (lac Saint-Jean) et l'aval (Chicoutimi), n'a été trouvée entre les concentrations décelées dans la phase particulaire pour chaque HAP. Ceci infirme l'hypothèse 1 qui postulait que la concentration en HAP particulières (et certainement dissous) en amont des usines d'Alma devrait être plus faible et de nature différente de celle retrouvée plus en aval dans la rivière Saguenay.

4.4 Comparaison des HAP particuliers du Saguenay et du système Saint-Laurent

Afin d'estimer l'apport en HAP provenant de la rivière et se déversant dans le fjord, nous avons comparé la concentration en HAP de la MPS de la rivière Saguenay avec la contamination du sédiment du fjord. Les résultats obtenus lors des extractions effectuées sur des sédiments analysés lors d'études antérieures seront utilisés afin de déterminer si les HAP de la rivière et ceux du fjord du Saguenay sont de même nature ou encore modifiés au cours du processus de sédimentation dans le fjord. Pour effectuer cette comparaison, on tiendra compte seulement des HAP contenus dans le premier cm de sédiment. Les extractions sur les sédiments du fjord du Saguenay, échantillonnés en 2001 et 2002, ont été effectuées dans notre laboratoire et quantifiés par GC/MS (ANNEXE J). Il ressort en général de ces résultats que le patron de distribution obtenu pour la rivière Saguenay est différent de celui des HAP retrouvés dans le sédiment du fjord du Saguenay. Ceci est

distinguable même si les concentrations sont différentes l'une de l'autre (figure 19). Il y a une énorme différence de concentrations en HAP (en ng/g) entre les sédiments du fjord et les particules de la rivière Saguenay. Les HAP sont d'un ordre de grandeur plus dilués dans le fond du fjord avec une perte importante des HAP légers. Nous pouvons constater que la distribution de la contamination en HAP particulaires, de la rivière Saguenay, présente une proportion plus élevée en HAP plus légers comparée aux sédiments du fjord, qui possèdent une proportion en HAP lourds plus importante. Cette différence peut être expliquée par le caractère plus hydrophobe des HAP lourds qui vont préférentiellement se séquestrer dans le sédiment, et aussi par les phénomènes de dégradation qui vont survenir dans le sédiment. L'activité des organismes en place va, pour sa part, contribuer à diminuer la concentration en HAP plus légers dans le sédiment par les phénomènes de biodégradation (CNRC, 1983). Il peut également y avoir redissolution des HAP légers dans les eaux du fjord et évacuation vers le Saint-Laurent.

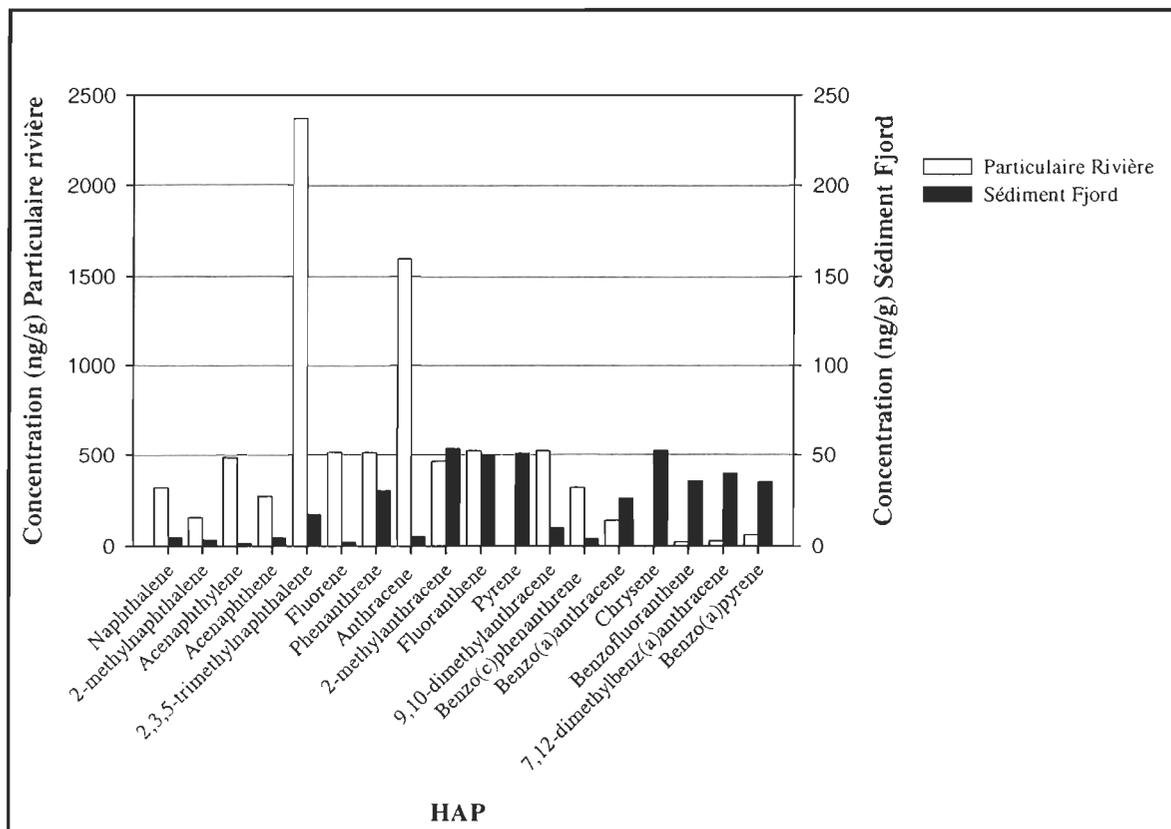


Figure 19 : HAP particulières en transit dans les eaux de la rivière, comparés aux HAP dans le premier cm de sédiment du Fjord

Afin de poursuivre notre analyse de la transition des HAP nous avons regroupé toutes les stations de la rivière en un seul profil et comparé ce profil avec celui des particules en suspension récoltées dans les eaux du fjord. Le graphique (figure 20) montre des patrons de distribution moyenne en HAP particuliers entre la rivière et le fjord relativement différents quoique cette différence soit nettement moins importante que celle observée précédemment avec les sédiments du fjord. Il y a donc un changement progressif du patron entre les HAP dans l'eau douce et dans les eaux salées avec des concentrations plus élevées en HAP particuliers légers pour la rivière Saguenay.

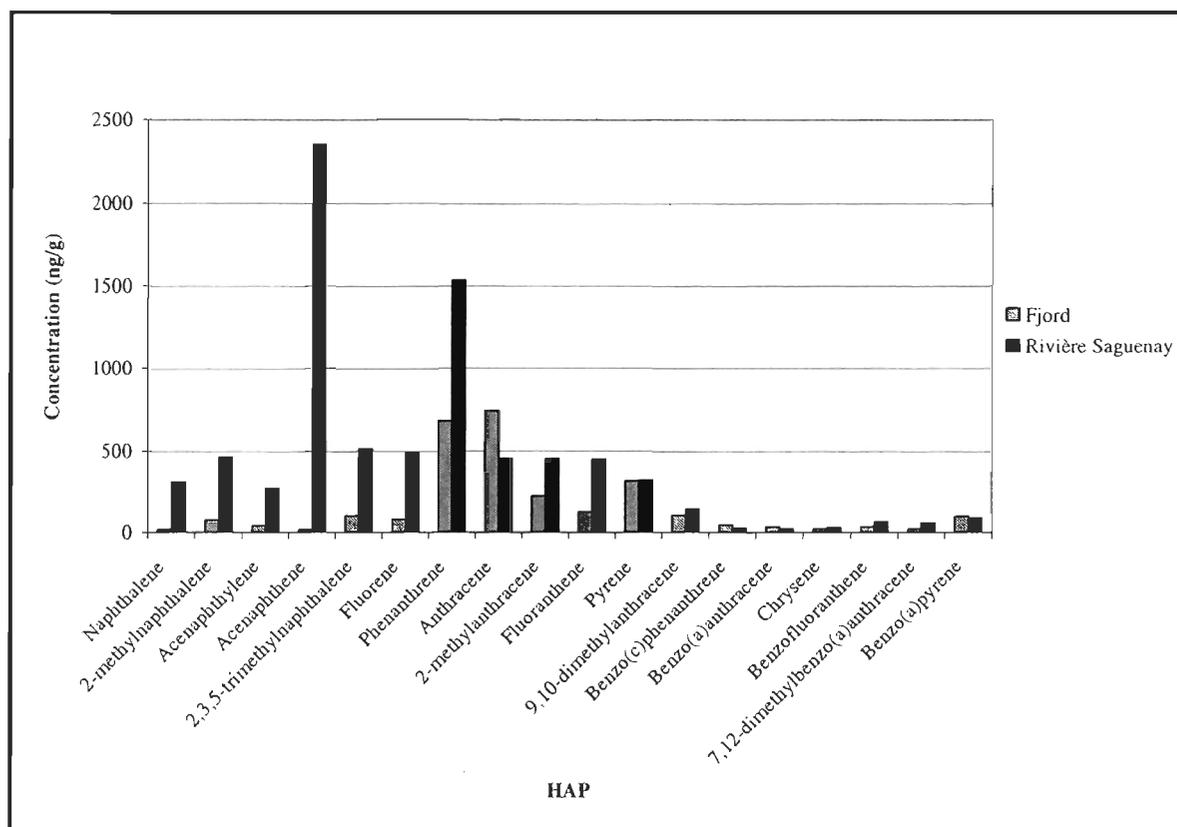


Figure 20 : HAP particulières moyens de la rivière Saguenay (2003) et du fjord du Saguenay (2001 et 2003)

L'obtention de données sur la composition des HAP particulaires du fleuve Saint-Laurent au printemps 2003 nous permet de comparer entre elles les nouvelles données avec celles obtenues en 1996. Il est, de ce fait, possible de vérifier l'évolution de la contamination en HAP particulaires avec les données déjà disponibles de 1996 (Cossa *et al.*, 1997).

La moyenne des débits estimés à Québec pour l'année hydrologique 1995-1996 était de 12 309 m³/s, et la moyenne de la matière particulaire en suspension du fleuve Saint-Laurent au niveau de Québec de 15,3 ± 10,7 mg/L (Cossa *et al.*, 1997). Le flux annuel de HAP totaux (particulaires + dissous) calculé à la sortie de Québec était de 10,4 t/an (Cossa *et al.*, 1997). Les deux laboratoires n'ayant pas étudié les mêmes composés, nous tiendrons seulement compte des HAP particulaires que l'on retrouve dans les deux études, 1996 et 2003 (figure 21). En calculant une nouvelle valeur de flux en HAP particulaires totaux (selon les HAP également étudiés dans les deux études), nous obtenons des valeurs de 6 t/an et 17 t/an, pour 1996 et 2003, respectivement. Ces données indiquent une amplification de la contamination en HAP particulaires dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de Québec sur une période de sept ans. Il faut cependant prendre en compte qu'en 2003 une seule période d'échantillonnage a été effectuée et que l'absence de réplicat nous empêche de valider notre valeur obtenue pour le flux en HAP particulaires. Il est alors impossible d'affirmer, hors de tout doute raisonnable, que la contamination en HAP s'est fortement accrue depuis 1996.

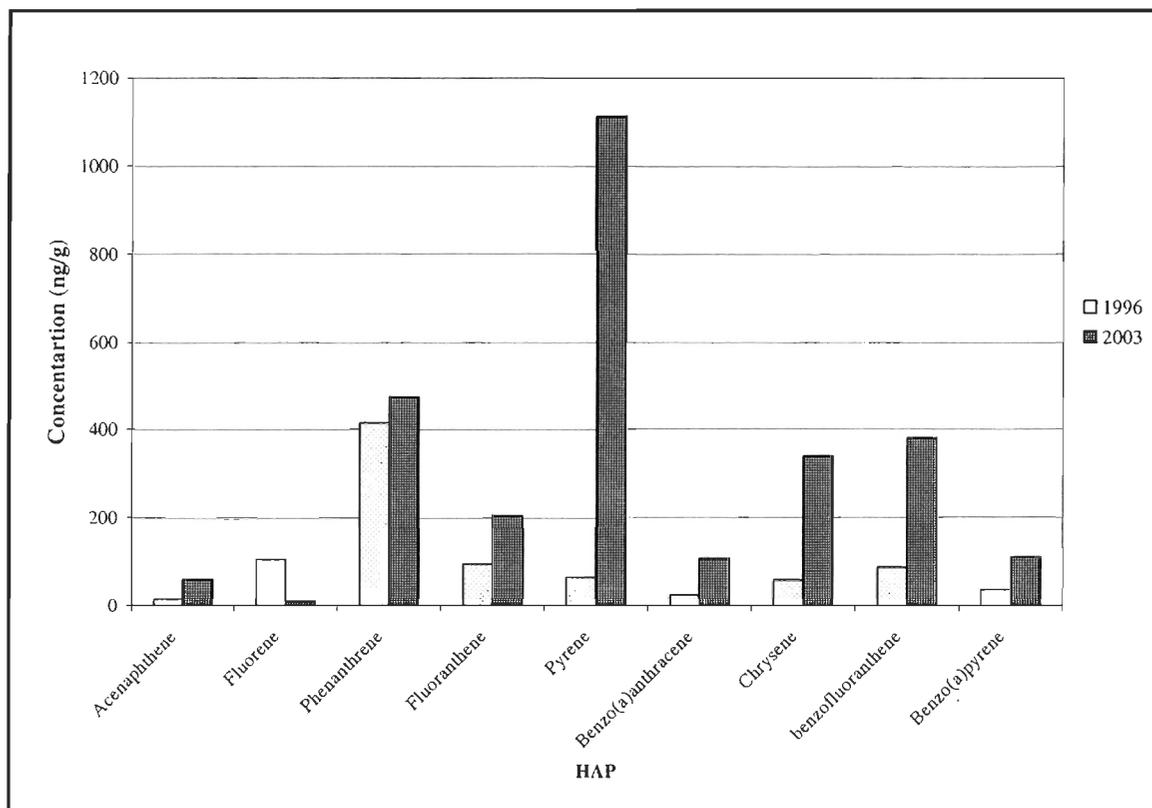


Figure 21 : HAP particulières au niveau de Québec dans la couche d'eau de surface

Dans l'optique de comparer les HAP particuliers qui quittent le fjord du Saguenay avec ceux retrouvés dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent, nous avons caractérisé les HAP sortant du fjord (station FJ0) et ceux retrouvés dans l'estuaire maritime en amont (station L5 et E7) et en aval (station E8) de l'embouchure du fjord. Cette comparaison a pour but de déterminer la contribution du fjord en ce qui concerne la contamination en HAP dans l'estuaire.

Le patron de distribution des HAP particuliers entre les trois stations de l'estuaire est significativement différente ($P < 0,05$). Quoique, lorsque nous comparons le patron de distribution des HAP du fjord avec les patrons des stations de l'estuaire, nous n'obtenons aucune différence significative entre la station FJ0 et les stations en amont, L5 et E7, ($p > 0,05$) (figure 22), ce qui est également le cas avec la station E8, en aval de l'embouchure du fjord.

Les HAP particuliers retrouvés dans les eaux de surface du fjord, à son embouchure, sont caractérisés par une concentration plus importante en phénanthrène, suivi du pyrène (origine anthropique), avec une Σ HAP de 1018,66 ng/g. Les stations en amont de son embouchure dans l'estuaire maritime sont aussi dominées par le phénanthrène et le pyrène et la valeur en Σ HAP moyenne est de 330 ng/g pour la station L5 et de 913 ng/g pour la station E7. Dans le cas de la station située en aval (E8), nous retrouvons, toujours dans la couche de surface, les mêmes HAP majoritaires avec Σ HAP moyenne de 252 ng/g.

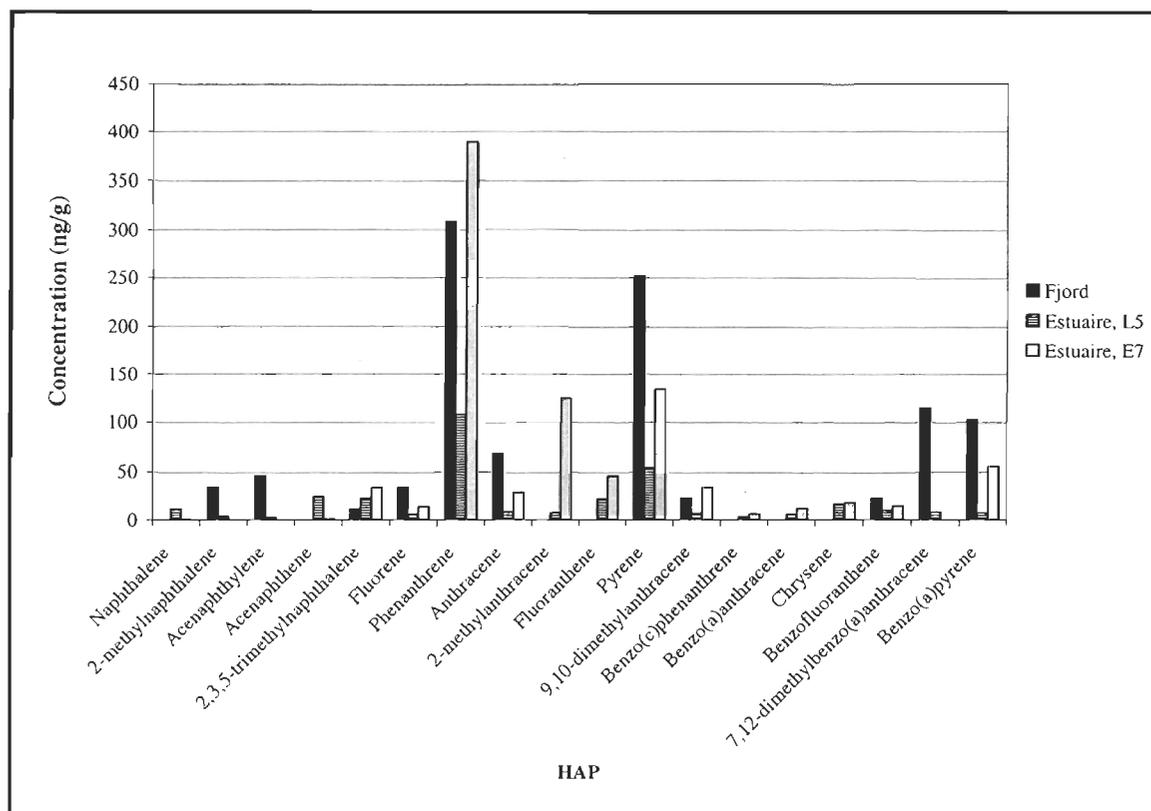


Figure 22: HAP particulières à la station du fjord (station FJ0) comparé aux station L5 et E7 de l'estuaire maritime du Saint-Laurent en amont de l'embouchure du fjord du Saguenay

La concentration en HAP totaux, plus importante dans le fjord que ce qui est retrouvé à la station E8 en aval de l'embouchure dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent, nous indique que le fjord du Saguenay n'influence pas directement la contamination en HAP particulières dans la couche d'eau de surface de l'estuaire maritime du Saint-Laurent et ce, en aval de l'embouchure du fjord.

Étant donné que le patron des HAP dans le fjord en aval est similaire à celui dans le Saint-Laurent on peu supposer que le mélange des eaux à l'embouchure du fjord fait en

sorte que le signal distinctif du Saguenay est perdu. Il ne faut pas oublier que la différence des débits est d'au moins dix fois plus importante dans le cas du fleuve, ce qui entraîne une dilution considérable du signal du Saguenay dans le Saint-Laurent.

Finalement, nous pouvons conclure à la lumière des éléments discutés dans cette section que la concentration en HAP dans la rivière Saguenay est faible quand on l'exprime par unité de volume (ng/L), mais devient énorme par rapport au fjord, et même au Saint-Laurent, quand on l'exprime en unité de masse (ng/g). La rivière Saguenay transporte peu de HAP en bilan de masse total, parce que sa charge particulaire est très faible, mais sa MPS est plus fortement contaminée que le Saint-Laurent, le plus gros des particules étant retenu par les deux barrages de la rivière Saguenay.

4.5 HAP particulaires de la rivière Saguenay comparés aux concentrations trouvées dans d'autres systèmes hydriques

Les comparaisons entre nos résultats et ceux recensés dans d'autres études sont très difficiles. Les méthodes d'extraction, les volumes analysés, les HAP ciblés ainsi que les méthodes de quantification diffèrent d'une étude à l'autre.

Les rivières et estuaires choisis pour fin de comparaison sont distribués un peu partout sur le globe. Nous regarderons la contamination en HAP de rivières canadiennes (Arctique canadien et Québec), de Turquie, de Grèce, de Chine ainsi que des fleuves

français. Le tableau suivant montre les principaux HAP retrouvés et leurs concentrations moyennes (tableau 14).

Plusieurs cours d'eau contiennent comme principaux HAP des contaminants lourds, ce qui est très différent de la contamination en HAP légers retrouvée dans la rivière Saguenay. Les rivières canadiennes (Saint-Louis et Châteauguay) ainsi que les rivières du nord de la Grèce présentent également une contamination dominée par les HAP plus légers. Il est aussi possible d'affirmer, selon les données recueillies, que la rivière Saguenay est plus soumise aux retombées atmosphériques des alumineries, que dans le cas de la rivière Saint-Louis, puisque le phénanthrène y est présent en quantité plus importante. Cependant, la concentration en HAP totaux de la rivière Saguenay est plus faible que pour un des grands fleuves français (Seine), ce qui est explicable par les zones fortement industrialisées que traversent ce fleuve de France.

Tableau 14 : Comparaison entre la rivière Saguenay (Québec, Canada) et d'autres systèmes hydriques

| Pays | Cours d'eau | HAP majoritaires | Concentration HAP | |
|--|---|--------------------|------------------------|--------------------|
| | | | majoritaire (ng/L) | Phase |
| | | | moyenne ou (min – max) | |
| Canada | Rivière Mackenzie (arctique Canadien) ¹ | Pyrène | 27 – 40 | P ^a |
| | | BaP | 18 - 23 | |
| | Rivière Saguenay (Qc) | Acénaphthène | 3,77 | P |
| | | Phénanthrène | 3,01 | |
| | Rivière Saint-Louis (Qc) ² | Phénanthrène | 1,84 | D + P ^b |
| | Rivière Ottawa (Qc) ² | Chrysène | 23,74 | |
| Rivière Châteauguay (Qc) ² | Phénanthrène | 2,7 | | |
| Fleuve Saint-Laurent (Qc) ² | Pyrène | 29,53 | | |
| Turquie | Baie d'İzmit (mer de Marmara) ³ | Phénanthrène | 0,19 - 2,47 | D + P |
| | | Chrysène | 0,29 - 1,17 | |
| Grèce | Tributaires majeurs du Golfe Thermaikos ⁴ | Naphtalène | 119-530 | Non mentionné |
| | | Phénanthrène | 30 - 70 | |
| Chine | Estuaire Jiulong ⁵ | Pyrène | 0,22 – 2,66 | D + P |
| | | Benzo(a)anthracène | 0,28 – 1,80 | |
| France | Fleuve de la Seine ⁶ | HAP non-alkylés | 2 - 687 | P |

Légende

1 Yunker *et al.*, 2002; **2** Mackay & Hickie. 2000; **3** Telli-Karakoç *et al.*, 2002; **4** Manoli *et al.*, 2000; **5** Maskaoui *et al.*, 2002; **6** Fernandes *et al.*, 1999

a P = particulaire; **b** D + P = dissous et particulaire, eau non filtrée

CHAPITRE V

5. CONCLUSION

Cette étude avait comme objectif général la caractérisation et la quantification des HAP particuliers et dissous présents dans la couche d'eau de surface de la rivière Saguenay. Nous avons étudié trois stations réparties sur la rivière Saguenay lors de quatre sessions d'échantillonnage. Selon notre première hypothèse nous voulions être en mesure d'observer, si les concentrations en HAP particuliers et dissous étaient plus importantes en aval de l'usine de transformation de l'aluminium à Alma, que les concentrations qui étaient trouvées en amont de cette usine, à l'embouchure de la rivière sur le lac Saint-Jean. Notre hypothèse s'est avérée fautive puisque les résultats ne montrent aucune différence significative dans le patron de la composition entre l'amont (lac Saint-Jean) et l'aval (Chicoutimi), pour les HAP de la phase particulaire. Néanmoins, les concentrations en HAP particuliers totaux moyens varient selon les saisons. Les concentrations sont les suivantes; 19,78 ng/L en mai 2003, 10,76 ng/L en juin 2003, 1,75 ng/L en août 2003 et 20,25 ng/L pour le mois de novembre 2003. Pour les HAP dissous, seulement les analyses pour le mois de novembre 2003 ont été effectuées, la concentration en HAP totaux moyenne est de 34,34 ng/L.

Le patron de distribution des HAP particuliers de la rivière Saguenay a été comparé avec celui des eaux de surface du fjord du Saguenay. Les HAP particuliers de la rivière et

ceux du fjord présentent des patrons de distribution relativement différents et montrant l'évolution lente du fluvial vers le marin et ensuite du particulaire en suspension vers le sédimentaire.

Le bilan massique de la rivière a été calculé selon les concentrations en HAP particulaires retrouvées dans les eaux de surface de la rivière Saguenay. La rivière Saguenay transportant une charge en MPS de 71 446 tonne/an, nous obtenons, selon nos estimations, la charge en HAP transportée par la rivière de 606 kg/an. Si on reprenait le même calcul en utilisant une charge de 160 000 tonnes par année, tel que suggéré par Fortin et Pelletier (1995), la charge en HAP serait multipliée par 2,2 mais demeurerait toujours dans l'ordre de grandeur d'une tonne par année comparativement à une charge estimée entre 100 et 200 tonnes de HAP par année dans la période de forte contamination des alumineries. Le bilan massique des HAP dissous a aussi été estimé selon les concentrations en dissous calculées à partir des K_{ps} de terrain. Nous obtenons une valeur de 395 kg/an en HAP dissous, en tenant compte de la concentration moyenne annuelle en HAP dissous (9,12 ng/L) et du débit de la rivière Saguenay au cours de l'année 2003 ($4,33 \times 10^{13}$ L/an). La contribution annuelle en HAP particulaires est de ce fait plus importante, selon nos estimations, que l'apport en HAP dissous dans les eaux de surface de la rivière Saguenay.

Un autre de nos objectifs était d'obtenir de nouvelles données sur la composition des HAP du fleuve Saint-Laurent au printemps pour la comparer avec les données déjà disponibles de 1996. En calculant la valeur du flux en HAP particulaires totaux pour le

fleuve Saint-Laurent au niveau de Québec, en ne tenant compte que des HAP également étudiés par nous et par Cossa (1997), nous obtenons respectivement 6 t/an pour 1996 (Cossa *et al.*, 1997) et 17 t/an en 2003. Ces données semblent indiquer une amplification de la contamination en HAP particuliers dans le fleuve Saint-Laurent au niveau de Québec sur une période de sept ans.

Notre deuxième hypothèse reposait sur la composition des hydrocarbures aromatiques du fleuve Saint-Laurent qui devait être de nature plus pétrogénique (raffinerie + transport maritime) que celle de la rivière Saguenay (forte concentration industrielle). Cette hypothèse a été confirmée puisque nous trouvons plus de HAP lourds et moins de légers dans la rivière Saguenay que dans le Saint-Laurent, ce qui est plausible compte tenu des apports pyrogéniques de l'Alcan et d'autres industries de la région et des apports probablement plus pétroliers dans le Saint-Laurent.

Les HAP particuliers retrouvés dans les eaux de surface du fjord, à son embouchure, sont caractérisés par une concentration en Σ HAP de 1018,66 ng/g. Les stations situées dans l'estuaire maritime à son embouchure ont des valeurs en Σ HAP moyenne en amont de 330 ng/g pour la station L5 et de 913 ng/g pour la station E7. Dans le cas de la station située en aval (E8), nous retrouvons, toujours dans la couche de surface, une valeur en HAP particuliers totaux moyens de 252 ng/g. En comparaison, la MPS de la rivière Saguenay est de 8 à 34 fois plus concentrée en HAP que l'estuaire et le fjord. En bref, la rivière Saguenay transporte relativement peu de HAP en terme de bilan de masse mais les

particules qu'elle transporte sont fortement chargées en HAP. La présence de l'industrie lourde dans cette région et notamment des alumineries est probablement une explication plausible à cette observation. Il est cependant impossible avec les valeurs fournis par cette étude de clairement conclure sur une source ponctuelle. Les HAP transportés par la rivière, quoique ayant une signature de HAP plus lourds que le Saint-Laurent, demeurent étonnamment légers pour une zone aussi fortement industrialisée et pourraient, en partie tout au moins, aussi provenir des feux de forêts assez fréquents dans cette région du nord du Québec.

La concentration en HAP totaux dans le fjord nous indique que le fjord du Saguenay n'influence pas directement la contamination en HAP particuliers dans la couche d'eau de surface de l'estuaire maritime du Saint-Laurent et en aval de l'embouchure du fjord.

5.1 Perspective pour les études à venir

Dans cette étude, nous avons comparé les HAP particuliers de la rivière Saguenay aux HAP contenus dans le sédiment du fjord du Saguenay. Nous avons constaté que les patrons de distribution entre les HAP sont fortement modifiés d'un milieu à l'autre. Les pertes en HAP légers entre la rivière et le fjord sont impressionnantes. Nous ne connaissons cependant pas exactement les causes de ces changements. Nous avons proposé que la dégradation pourrait être occasionnée par l'activité biologique présente. Il serait donc intéressant de pousser plus loin les recherches de ce côté, afin de bien saisir les phénomènes

qui peuvent se produire entre la rivière Saguenay, lorsque les HAP sont transportés dans la colonne d'eau par la matière particulaire en suspension, et le sédiment du fjord du Saguenay. D'autres travaux d'analyse devraient être tentés pour discerner les sources de contamination par les HAP dans le Saguenay, notamment en utilisant le rapport isotopique des isotopes stables du carbone et de l'azote.

Étant donné les difficultés rencontrées un effort devrait aussi être fourni afin de mettre au point une autre méthode d'extraction des HAP dissous. Cette méthode devrait permettre l'extraction des HAP dans la phase dissoute sur de faible volume d'eau en utilisant moins de solvants organiques que d'autres méthodes déjà mise au point (ex. extracteur Goulden). Elle devra aussi être réalisable sur une période de temps relativement courte et facilement reproductible.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Albers, P.H. 1994. Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. Dans *Handbook of Ecotoxicology*. Hoffman, Rattner, Burton & Cairns (eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL. p.330-355.
- Alcan. 1970. *L'énergie hydro-électrique au service de l'aluminium*. Publication No. Pr-403-13m (7-70), Aluminium Company of Canada. 15pp.
- ARGUS. 1992. *Synthèse et analyse des connaissances relatives aux ressources naturelles du Saguenay et de l'estuaire du Saint-Laurent – Parc marin du Saguenay*. ARGUS Groupe-Conseil inc, pour Service Canadien des Parcs, région de Québec.
- Barthe, M. 2002. *Étude de la séquestration chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par extraction sélective de sédiments lacustres et marins*. M. Sc. Océanographie, Université du Québec à Rimouski. Thèse de Maîtrise.
- Bouloubassi, I. & Saliot, A. 1991. Composition and sources of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhone Delta (NW Mediterranean). *Mar. Pollut. Bull.* 22 : 588-594.
- Bouloubassi, I. & Saliot, A. 1992. *Rôle des fleuves dans les apports de contaminants organiques aux zones côtières : cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le delta du Rhône (Méditerranée Nord-Occidentale)*. Laboratoire de physique et chimie marines, Université P. et M. Curie, UA CNRS 353, Tour 25, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
- Caruso, B., M. Weber, Roland R. & Gonçalves, R. 1996. Aromatic hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.* 32 : 549-553.
- Chiou C.T., P.E. Porter & D.W. Schmedding. 1983. Partition equilibria of non-ionic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 17 : 227-231.
- CNRC, 1983. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique : formation, source, devenir et effets sur le biote, Comité associé du Conseil national de recherches sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, n° de publication CNRC 18981, Ottawa, Ont., 209 pp.
- Cossa, D. & Gobeil, C. 1994. Un profil de distribution verticale des concentrations en mercure dans les eaux du bassin intérieur du fjord du Saguenay. Dans J.-M. Sévigny et

- C. M. Couillard (éd.), *Le fjord du Saguenay : un milieu exceptionnel de recherche*. Rapp. Manus. Can. Sci. Halieut. Aquat. 2270.
- Cossa, D.; Pham T.T; Rondeau B.; Quémerais, B.; Proulx, S. & Surette, C. 1997. *Bilan massique des contaminants chimiques dans le fleuve Saint-Laurent*. Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique. 117 pp.
 - (CRE) Conseil régional de concertation et de développement Saguenay-Lac-Saint-Jean-Chibougamau-Chapais Conseil régional de l'environnement et du développement durable du Saguenay-Lac-Saint-Jean. 1988. *Les états généraux de l'environnement du Saguenay/Lac-Saint-Jean : état de la situation : pour notre avenir à tous*. Jonquière, Québec : Conseil régional de concertation et de développement Saguenay-Lac-Saint-Jean-Chibougamau-Chapais. 110 pp.
 - den Besten, P.J.; O'Hara, S. C. M. & Livingstone, D. R. 1992. Further characterization of benzo[a]pyrene metabolism in the sea star, *Asterias rubens* L. *Mar. Environ. Res.*, 34 : 309-313.
 - Développement économique Canada, 2003. *Développement économique Canada pour les régions du Québec*. Mise à jour 2003/09/29 (http://www.dec-ced.gc.ca/asp/ProgrammesServices/situation_economique_14.asp?LANG=FR).
 - Drainville, G. 1968. Le Fjord du Saguenay : I. Contribution à l'océanographie. *Natur. Can.*, 95 : 809-855.
 - Eisler, R. 1987. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Hazard to Fish, Wildlife, and Invertebrate: a Synoptic Review*. Biological Report 85 (1.11), U. S. Fish and Wildlife Service, Washington, DC.
 - Environnement Canada. 1992. *Sommaire chronologique de l'écoulement, Québec – jusqu'à 1990*. Direction générale des eaux intérieures. 526 pp.
 - Fernandes, M. B., Sicre, M.-A., Broyelle, I., Lorre, A. & Pont, B. 1999. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in French and European rivers. *Hydrobiologia* 410 : 343-348.
 - Fortin, G.R. & Pelletier, M. 1995. *Synthèse des connaissances sur les aspects physiques et chimiques de l'eau et des sédiments de Saguenay. Zones d'intervention prioritaire 22 et 23*. Environnement Canada, région du Québec, Conservation de l'environnement, centre Saint-Laurent. Rapport technique, 212 pp.

- Germain, A. & Langlois, C. 1988. Contamination des eaux et des sédiments en suspension du fleuve Saint-Laurent par les pesticides organochlorés, les biphényles polychlorés et d'autres contaminants organiques prioritaires. *Water Poll. Res. Canada*, 23 : 602-614.
- Gigliotti, CL., Brunciak, PA., Dachs, J., Glenn, TR IV., Nelson, ED., Totten, LA. & Eisenreich, SJ. 2002. Air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in the New York-New Jersey, USA, Harbour Estuary. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21 : 235-244.
- Gobeil, C. & Cossa, D. 1984. *Profil des teneurs en mercure des les sédiments et les eaux interstitielles du fjord du Saguenay (Québec) : données acquises au cours de la période 1978-1983*. Rapport technique canadien sur l'hydrographie et les sciences océaniques no° 53. 23 pp.
- Gouvernement du Canada. 1994. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques*. Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation dans le cadre de la loi Canadienne sur la protection de l'environnement. N° de cat. En40-215/42F. 76 pp.
- Guzzella, L. & De Paolis, A. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Adriatic Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, 28 : 159-165.
- Hébert, S. 1995. *Qualité des eaux du Saguenay – Lac-Saint-Jean 1979-1992*. Ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction des écosystèmes aquatiques. Rapport QE-92, Envirodoq n° EN950010.
- Hoekstra, PF., O' Hara, TM., Teixeira, C., Backus, S., Fisk, AT. & Muir, DCG. 2002. Spatial trends and bioaccumulation of organochlorine pollutants in marine zooplankton from the Alaskan and Canadian Artic. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 575-583.
- Kennish, M. J. 1992. *Ecology of Estuaries : Anthropogenic Effects*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kennish, M. J. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Dans: *Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution*. CRC Press, Boca Raton, FL. 141-175.
- Lee, R. F. & Ryan, C. 1983. Microbial and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine water and sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40 (suppl. 2), 86-94.
- Logimer. 1987. *Évaluation préliminaire de l'évolution à long terme de la qualité de l'écosystème du fjord du Saguenay*. Pour Parc Canada, rapport final, 132 p.

- Loring, D. H. & Bowers, J. M. 1978. Geochemical mass balances for mercury in Canadian fjord. *Chem. Geol.* 22: 309-330.
- Lun, R; Lee, K; De Marco, L; Nalewajko, C & Mackay, D. 1998. A model of polycyclic aromatic hydrocarbons in the saguenay Fjord, Canada, *Environ. Toxicol. Chem.* 17: 333-341.
- Luthy, R. G.; Aiken, G. R.; Brusseau, M. L.; Cunnigham, S. D.; Gschwend, P. M.; Pignatello, J. J.; Reinhard, M.; Trainor, S. J.; Weber, W. J., Jr & Westall, J. C. 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 3341-3347
- Mackay, D.; Shiu W. Y. & Ma K. C. 1991. *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume II. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans.* Lewis Publishers. Boca Raton, FL 597p.
- Mackay, D. & Hickie, B. 2000. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Québec, *Chemosphere*, 41: 681-692.
- Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I. & Albanis, T. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface water of Northern Greece. *Chemosphere* 41 : 1845-1855.
- Martel, L. Gagnon, M.J., Masse, R. & Leclerc, A. 1987. The spatio-temporal variations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Saguenay Fjord, Quebec, Canada. *Water Res.*, 21: 699-707.
- Maskaoui, K., Zhou, J.L., Hong, H.S. & Zhang, Z.L. 2002. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China. *Environ. Poll.* 118 : 109-122.
- McElroy, A.E, Farrington, J.W. & Teal, J.M. 1989. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Dans *Metabolism of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, Varanasi (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 1-39.
- McElroy, A. E. & Kleinow, K. M. 1992. *In vitro* metabolism of benzo[a]pyrene-7,8-dihydrodiol by liver and intestinal mucosa homogenate from winter flounder (*pseudopleuronectes americanus*). *Mar. Environ. Res.*, 34 : 279-285.

- Michel, X.; Salaun, J.-P.; Galgani, F. & Narbone, F.-F. 1994. Benzo[a]pyrene hydroxylase activity in the marine mussel *Mytilus galloprovincialis*. A potential marker of contamination by polycyclic aromatic hydrocarbon-type compounds. *Mar. Environ. Res.* 38: 257-273.
- Neff, J. M. 1979. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates, and Biological Effects*. Applied Science, London. 262 pp.
- Onuska, F. I. 1989. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, In *Analysis of trace Organics in the Aquatic Environment*, Afghan, B. K. and Chau, A. S. Y (Eds.) CRC Press Boca Raton FL, 205 pp.
- Ouellet, M. 1979. *Géochimie et granulométrie des sédiments superficiels du lac Saint-Jean et de la rivière Saguenay*. INRS-Eau, pour le ministère de l'environnement du Québec, rapport technique n° 104, 209 pp.
- Ouellet, S. 1990. *Étude des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques polycycliques (HAP) dans les sédiments du fjord du Saguenay*. M. Sc. Océanographie, Université du Québec à Rimouski. Thèse de Maîtrise.
- Pêches et des Océans Canada. 1997. *Les HAP dans le fjord du Saguenay*. Institut Maurice-Lamontagne, Centre de recherche en science de la mer. Feuille d'information sur l'état de l'environnement marin du Saint-Laurent. pp. 4.
- Pham, T-T. 1993. *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique*. M. Sc. sciences de l'environnement, Université du Québec à Montréal. Mémoire de maîtrise. 63pp.
- Readman, J. W., Mantoura, R. F. C. & Rhead, M. M. 1987. A record of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution obtained from accreting sediments of Tamar estuary, U. K.: Evidence for non-equilibrium behaviour of PAH. *Sci. Total Environ.*, 66 : 73-94.
- Runge, J.A. & Simard, Y. 1990. Zooplankton of the St. Lawrence Estuary: The Imprint of Physical Processes on its Composition and Distribution. Dans M.I. El-Sabh et N. Silverberg (éd.), *Oceanography of a Large-Scale Estuarine System, The St. Lawrence*. Coastal and Estuarine Studies, 39: 296-320.
- Schafer, C.T., J.N. Smith & R. Côté. 1990. *The Saguenay Fiord: A major tributary to the St. Lawrence Estuary*. Dans M.I. El-Sabh et N. Silverberg (éd.), *Oceanography of a Large-Scale Estuarine System, The St. Lawrence*. Coastal and Estuarine Studies, 39: 378-420.

- Telli-Karakoç, F., Tolun, L., Henkelmann, B., Klimm, C., Okay, O. & Schramm, K.-W. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distribution in the Bay of Marmara sea : İzmit Bay. *Environ. Poll.* 119 : 383-397.
- ThermoQuest. 1997. *Instruction Manual NA2500 Series Elemental Analysers*. CE Instrument, ThermoQuest Italia S.p.A
- Tremblay, L.; Kohl, S. D.; Rice, J. A. & Gagné, J-P. 2002. *Sorption de HAPs sur le matériel particulaire et les substances humiques du Fjord du Saguenay*. Projet Saguenay post-déluge : Atelier annuel. Février 2002.
- Tremblay, L. 2003. *Contribution géochimique et analytique à l'étude des substances humiques du système marin du Saint-Laurent*. PhD. Océanographie, Université du Québec à Rimouski. Thèse de doctorat.
- Yunker, M .B., Backus, S. M., Graf Pannatier, E., Jeffries, D. S. & Macdonald, R. W. 2002. Sources and significances of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic rivers, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 55: 1-31.
- Zeng, E.Y. & Tran, K. 2002. Distribution of chlorinated hydrocarbons in overlying water, sediment, polychaete, and hornyhead turbot (*Pleuronichthys verticalis*) in the coastal ocean, Southern California, USA. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21: 1600-1608.
- Zhou, J.L., T.W. Fileman, S Evans, P. Donkin, J.W. Readman, R.F.C. Mantoura & S. Rowland. 1999. The partition of fluoranthene and pyrene between suspended and dissolved phase in the Humber Estuary: a study of the controlling factors. *Sci. Total Environ.* 243/244 : 305-321.

**ANNEXE A : Protocole de nettoyage des bidons en acier inoxydable et du matériel
d'analyse**

Protocole de nettoyage des bidons en acier inoxydable

1. Plusieurs bidons en acier inoxydable nous ont été fournis par Pepsi Cola Canada et contenaient encore des traces de boissons gazeuses.
2. Dans un premier temps, les bidons ont été lavés à l'eau chaude et au savon avant d'être abondamment rincés à l'eau potable et ensuite à l'eau dé ionisée.
3. Par la suite, les bidons ont été rincés avec 4 solvants :
 - acétone
 - méthanol
 - hexane
 - dichlorométhane
4. Les bidons ont été entreposés avec une pellicule d'aluminium sous le couvercle et recouverts d'un sac en polyéthylène.
5. Lorsqu'un bidon devait être réutilisé, il était seulement rincé à l'eau dé ionisée et ensuite à l'acétone et au dichlorométhane.

Technique de nettoyage pour tout le matériel utilisé pour analyse au niveau de traces

1. Les solvants utilisés sont de grade HPLC ou analyse de résidus de pesticides.
2. Tout le matériel est propre
 - a. Lavé et brossé au laboratoire;
 - b. Lavé au lave-vaisselle 2 fois et rincé à l'eau dé ionisée;
 - c. Rincé 2 fois avec de l'acétone, méthanol, hexane et dichlorométhane (DCM)
3. Les pipettes en verre (pipette pasteur), filtre Wattman GF/F (142mm et 14,2 cm), vial et cylindre à injection sont traités au four à 450 °C pendant une nuit.

ANNEXE B: Technique de nettoyage de la résine XAD-2

- Les solvants utilisés sont de grade HPLC ou analyse de résidus de pesticides.
- L'eau nanopure est passée sous UV et filtrée à 0.22µm.
- Tout le matériel (verre et téflon) est propre et rincé à l'eau nanopure puis rincé 3 fois avec du méthanol, hexane, dichlorométhane.
- Les thimbles sont rincés une fois au DCM, puis séchés sous la hotte.
- Les reflux se font sur une période de 24 heures à chaque étape.

Nettoyage

Jour 1.

Rincer plusieurs fois la résine avec de l'eau nanopure et enlever les particules flottant en surface.

Placer la résine dans les thimbles (sans spatule, avec l'eau seulement).

Rincer 3 fois la résine avec du méthanol pour enlever l'eau.

Couvrir les ballons et soxhlets avec du papier d'aluminium.

A) Petit soxhlet

Mettre 200mL de **méthanol** dans le ballon de 500mL avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

B) Gros soxhlet

Mettre 500mL de **méthanol** dans le ballon de 1L avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

Jour 2.

Rincer avec de l'acétone les soxhlets (3fois).

A) Mettre 200 mL d'**acétone** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

B) Mettre 500 mL d'**acétone** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

Jour 3.

Rincer avec de l'hexane les soxhlets (3 fois).

A) Mettre 200 mL d'**hexane** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

B) Mettre 500 mL d'**hexane** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

Jour 4.

Rincer avec du DCM les soxhlets (2 fois).

A) Mettre 200 mL de **dichloroéthane** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (~1-2 gouttes / sec.).

B) Mettre 500 mL de **dichloroéthane** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

Jour 5.

Rincer avec de l'hexane les soxhlets (2 fois).

A) Mettre 200 mL d'**hexane** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

B) Mettre 500 mL d'**hexane** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

Jour 6.

Rincer avec de l'acétone les soxhlets (3 fois).

A) Mettre 200 mL d'**acétone** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

B) Mettre 500 mL d'**acétone** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

Jour 7.

Rincer avec du méthanol les soxhlets (3 fois).

A) Mettre 200mL de **méthanol** dans le ballon de 500mL avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

B) Mettre 500 mL de **méthanol** dans un ballon avec ~3-4 billes de verre.

Régler le thermostat (1 reflux / 30min).

Jour 8.

Récupérer le méthanol après le reflux car il servira pour le prochain nettoyage.

Rincer la résine avec de l'eau nanopure.

Petit soxhlet = 2L d'eau

Gros soxhlet = 4L d'eau

Transférer la résine dans une bouteille de verre ambré (bouchon de téflon).

Rincer l'entonnoir avec de l'eau.

Entreposer la résine (immergée dans l'eau) à 4 °C, à l'abri de la lumière.

Conservation = 3 mois.

Il est très important que la résine ne soit pas congelée.

Protocole basé sur :

Analysis of PCBs, Pesticides and PAHs in Air and Precipitation Samples : Sample

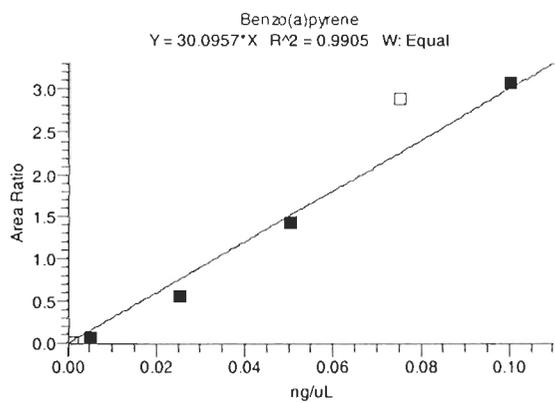
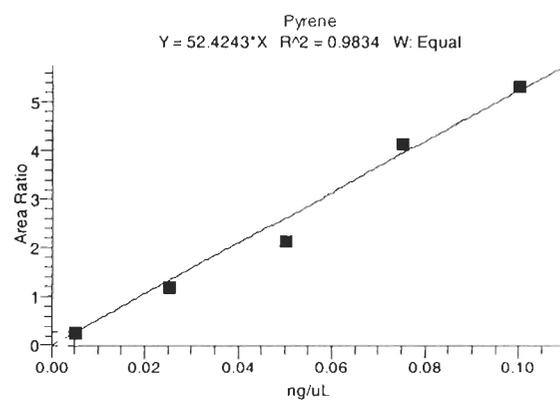
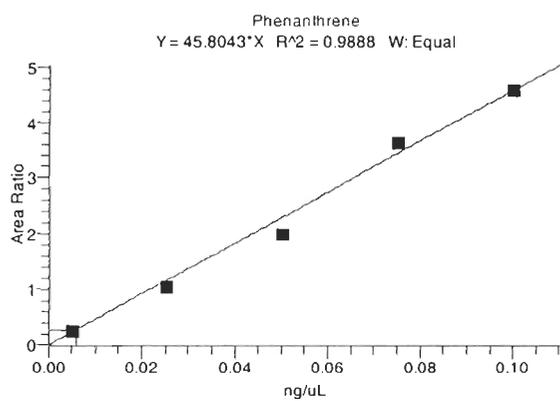
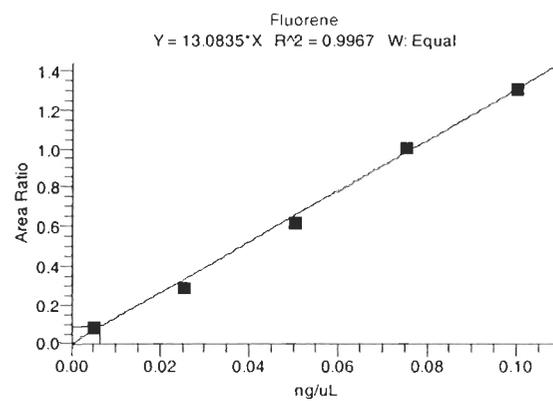
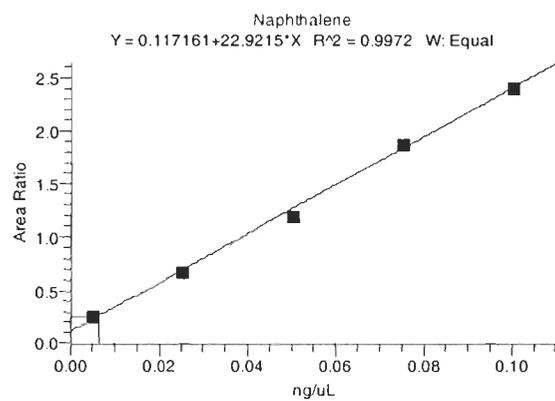
Preparation Procedures.

Karen Harlin and Kaye Surratt

Illinois State Water Survey / Office of atmospheric Chemistry

SOP # CH-PR-001.3, March 1995, Revision 3.0

ANNEXE C : Courbes de calibration GC/MS/MS



ANNEXE D : Extraction des HAP dissous novembre 2003

Tableau D-1 : Concentrations des HAP dissous de la rivière Saguenay, novembre 2003

| HAP | m/z | TR | Pont Ste-Anne | Pont de la Dam 2 | Évacuateur # 7 |
|---------------------------------|--------|-------|---|--|--|
| | | | Chicoutimi échantillonnage 25/11/2003 extraction 02/02/2004 ng/L | Shipsaw échantillonnage 24/11/2003 extraction 02/02/2004 ng/L | ALCAN, Alma échantillonnage 24/11/2003 extraction 02/02/2004 ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 2,385 | 2,823 | 1,794 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 0,257 | 0,256 | 0,358 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,609 | 0,907 | 0,346 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 1,737 | 2,674 | 0,952 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 1,257 | 2,288 | 1,176 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | N/A | 0,425 | 0,375 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 0,570 | 3,243 | 1,949 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 0,101 | 7,833 | 3,091 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | 2,978 | 4,797 | 1,684 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | 4,592 | 0,782 | 1,269 |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 11,321 | 7,746 | 4,066 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | N/A | N/A | N/A |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | 0,257 | 0,241 | 0,040 |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,296 | 0,497 | 0,548 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 1,330 | 1,675 | 0,917 |
| Benzo(a)fluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,168 | 0,058 | 0,133 |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | N/A | 0,145 | N/A |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,894 | 1,100 | 0,957 |
| HAP Totaux | | | 28,751 | 37,490 | 19,654 |

TR : temps de rétention

ANNEXE E : Extraction des HAP particuliers, rivière Saguenay 2003

Tableau E-1 : Concentrations des HAP particuliers de la rivière Saguenay, mai 2003

| HAP | m/z | TR | Pont Ste-Anne | Pont de la Dam 2 | Évacuateur # 7 |
|---------------------------------|--------|-------|---|---|--|
| | | | Chicoutimi échantillonnage 12/05/2003 extraction 02/12/2003 ng/L | Shipshaw échantillonnage 11/05/2003 extraction 02/12/2003 ng/L | ALCAN, Alma échantillonnage 12/05/2003 extraction 02/12/2003 ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 0,854 | 0,551 | 0,991 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 1,407 | 1,197 | 1,555 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,515 | 0,493 | 0,487 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 7,171 | 6,777 | 6,651 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 0,489 | 0,536 | 0,470 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | 1,005 | 1,256 | 0,831 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 3,009 | 5,921 | 4,577 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 0,908 | 1,052 | 0,747 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | 0,834 | 1,066 | 0,616 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | 1,250 | 1,341 | 1,059 |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 0,601 | 0,747 | 0,484 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | N/A | N/A | N/A |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | 0,047 | 0,055 | 0,044 |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,107 | 0,069 | 0,089 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 0,090 | 0,056 | 0,068 |
| Benzofluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,190 | 0,102 | 0,142 |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | N/A | 0,037 | 0,094 |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,253 | 0,147 | 0,227 |
| HAP totaux | | | 18,731 | 21,403 | 19,131 |

Tableau E-2 : Concentrations des HAP particuliers de la rivière Saguenay, juin 2003

| HAP | m/z | TR | Pont Ste-Anne | Pont de la Dam 2 | Évacuateur # 7 |
|---------------------------------|--------|-------|---|--|--|
| | | | Chicoutimi échantillonnage 06/06/2003 extraction 04/12/2003 ng/L | Shipsaw échantillonnage 06/06/2003 extraction 04/12/2003 ng/L | ALCAN, Alma échantillonnage 06/06/2003 extraction 09/12/2003 ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 0,807 | 0,176 | 0,565 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 1,540 | 0,461 | 0,083 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,867 | 0,027 | 0,787 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 8,332 | 0,461 | 0,331 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 0,685 | 0,000 | 0,960 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | 1,478 | 0,420 | 0,943 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 0,318 | 1,288 | 0,331 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 1,026 | 0,149 | 0,054 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | 1,067 | 1,451 | 0,071 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | 0,413 | 1,383 | 1,247 |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 0,685 | 0,207 | 1,703 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | 0,067 | 0,038 | 0,732 |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | 0,023 | 0,016 | 0,077 |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,015 | 0,007 | 0,026 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 0,025 | 0,033 | 0,085 |
| Benzofluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,064 | 0,033 | 0,153 |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | 0,043 | 0,032 | 0,257 |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,091 | 0,047 | 0,107 |
| HAP totaux | | | 17,547 | 6,229 | 8,512 |

Tableau E-3 : Concentrations des HAP particuliers de la rivière Saguenay, août 2003

| HAP | m/z | TR | Pont Ste-Anne | Pont de la Dam 2 | Évacuateur # 7 |
|---------------------------------|--------|-------|---|---|--|
| | | | Chicoutimi échantillonnage 21/08/2003 extraction 10/11/2003 ng/L | Shipshaw échantillonnage 21/08/2003 extraction 10/11/2003 ng/L | ALCAN, Alma échantillonnage 21/08/2003 extraction 10/11/2003 ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 0,209 | 0,085 | 0,085 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 0,391 | 0,159 | 0,185 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,026 | N/A | N/A |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 0,103 | 0,093 | 0,091 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 0,434 | 0,423 | 0,459 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | 0,159 | 0,139 | 0,139 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 0,027 | 0,025 | 0,019 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 0,457 | 0,015 | 0,250 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | 0,115 | 0,094 | 0,089 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | N/A | 0,099 | 0,080 |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 0,059 | 0,013 | 0,036 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | 0,074 | 0,056 | 0,075 |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | 0,023 | 0,019 | 0,010 |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,004 | 0,008 | 0,008 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 0,008 | 0,008 | 0,001 |
| Benzo(a)fluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,031 | 0,025 | 0,010 |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | 0,016 | 0,050 | 0,027 |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,053 | 0,041 | 0,014 |
| HAP totaux | | | 2,188 | 1,354 | 1,579 |

Tableau E-4 : Concentrations des HAP particuliers de la rivière Saguenay, novembre 2003

| HAP | m/z | TR | Pont Ste-Anne | Pont de la Dam 2 | Évacuateur # 7 |
|---------------------------------|--------|-------|---|---|--|
| | | | Chicoutimi échantillonnage 25/11/2003 extraction 17/12/2003 ng/L | Shipshaw échantillonnage 24/11/2003 extraction 17/12/2003 ng/L | ALCAN, Alma échantillonnage 24/11/2003 extraction 17/12/2003 ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 0,527 | 0,556 | 0,443 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 0,358 | 0,424 | 0,282 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,292 | 0,405 | 0,245 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 4,859 | 6,186 | 4,171 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 1,271 | 1,196 | 1,309 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | 1,544 | 0,461 | 0,895 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 6,554 | 8,503 | 5,556 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 0,942 | 1,318 | 1,008 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | 1,234 | 2,316 | 1,422 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | 1,017 | 0,772 | 0,800 |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 0,330 | 0,386 | 0,301 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | 0,151 | 0,292 | 0,104 |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | 0,075 | 0,038 | 0,047 |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,038 | 0,047 | 0,085 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 0,094 | 0,066 | 0,104 |
| Benzofluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,179 | 0,235 | 0,188 |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | 0,085 | 0,094 | N/A |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,282 | 0,282 | 0,301 |
| HAP totaux | | | 19,831 | 23,578 | 17,260 |

ANNEXE F : Extraction des HAP particuliers, fjord du Saguenay 2001 et 2003

Tableau F-1 : Concentrations des HAP particuliers du fjord du Saguenay, mai 2001

| HAP | m/z | TR | Station SL1 | Station 2 | Station 7 |
|---------------------------------|--------|-------|---|---|---|
| | | | échantillonnage 01/05/2001 extraction 14/01/2004 ng/L | échantillonnage 01/05/2001 extraction 14/01/2004 ng/L | échantillonnage 01/05/2001 extraction 13/01/2004 ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 0,250 | 0,469 | 0,278 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,333 | 0,469 | 0,417 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 0,000 | 0,000 | 0,069 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 0,000 | 0,000 | 0,139 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | 0,083 | 0,469 | 0,347 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 3,333 | 3,750 | 5,208 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 0,000 | 0,469 | 0,903 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | N/A | 0,469 | 0,556 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | N/A | 0,469 | N/A |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 0,000 | 0,781 | 2,500 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | 0,750 | N/A | 1,319 |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | N/A | 0,313 | N/A |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,000 | 0,625 | 0,347 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 1,000 | 0,156 | 0,139 |
| Benzofluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,167 | 0,000 | 0,278 |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | 0,000 | N/A | 0,069 |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,583 | 0,313 | 0,903 |
| HAP totaux | | | 6,500 | 8,750 | 13,472 |

Tableau F-2 : Concentrations des HAP particuliers du fjord du Saguenay, mai 2001

| HAP | m/z | TR | Station 9 | Station 13 | Station 16 |
|---------------------------------|--------|-------|---|---|---|
| | | | échantillonnage 01/05/2001 extraction 13/01/2004 ng/L | échantillonnage 01/05/2001 extraction 12/01/2004 ng/L | échantillonnage 01/05/2001 extraction 12/01/2004 ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 0,082 | 0,000 | 0,000 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 0,653 | 0,551 | 0,207 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,490 | 0,394 | 0,207 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | N/A | 0,236 | 0,138 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 0,408 | 1,811 | 0,345 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | 0,490 | 0,551 | 0,345 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 11,265 | 0,236 | 4,966 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 2,041 | 1,969 | 0,759 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | 1,959 | 0,866 | 0,483 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | N/A | N/A | N/A |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 2,531 | 1,575 | 1,310 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | 2,204 | 0,866 | N/A |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | 0,327 | N/A | N/A |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,327 | 0,236 | 0,207 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 0,163 | 0,079 | 0,000 |
| Benzofluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,082 | 0,079 | N/A |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | N/A | 0,000 | 0,000 |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,571 | 0,551 | 0,345 |
| HAP totaux | | | 23,592 | 10,000 | 9,310 |

Tableau F-3 : Concentrations des HAP particuliers du fjord du Saguenay, mai 2001

| HAP | m/z | TR | Station FJ0 | Station FJ1 |
|---------------------------------|--------|-------|---|---|
| | | | échantillonnage 01/05/2001 extraction 12/01/2004 ng/L | échantillonnage 01/05/2001 extraction 13/01/2004 ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 0,000 | 0,000 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 0,267 | 0,401 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,356 | 0,334 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 0,000 | N/A |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 0,089 | 0,268 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | 0,267 | 0,334 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 2,400 | 7,559 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 0,533 | 1,070 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | N/A | 0,936 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | N/A | N/A |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 1,956 | 1,739 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | 0,178 | N/A |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | N/A | N/A |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,000 | 0,401 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 0,000 | 0,000 |
| Benzofluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,178 | 0,134 |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | 0,889 | 0,000 |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,800 | 0,401 |
| HAP totaux | | | 7,911 | 13,579 |

Tableau F-4 : Concentrations des HAP particuliers du fjord du Saguenay, juin 2003

| HAP | m/z | TR | Baie Ste-Marguerite |
|---------------------------------|--------|-------|---------------------|
| | | | ng/L |
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 0,076 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 0,162 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 0,023 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 0,045 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 0,241 |
| Fluorene | 166 | 25,43 | 0,188 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | N/A |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 2,698 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | 0,566 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | 0,267 |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 0,598 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206 | 37,50 | 0,036 |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | 0,070 |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 0,014 |
| Chrysene | 228,2 | 43,31 | 0,046 |
| Benzo(b)fluoranthene | 252,12 | 48,01 | 0,097 |
| 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene | 256,3 | 48,07 | 0,042 |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 0,193 |
| HAP totaux | | | 5,363 |

**ANNEXE G : Charge en matière particulaire en suspension dans la rivière Saguenay
calculée à partir des volumes d'eau filtrés**

Tableau G-1 : Charge en matières particulaires en suspension dans la rivière Saguenay
calculée à partir des volumes d'eau filtrés

| Station | Échantillonnage | MPS (g/L) | Moyenne (g/L) | Tonne / an | moyenne | Écart- type |
|---------------|-----------------|--------------|------------------|---------------|---------|----------------|
| Chicoutimi | Mai | 0,00199 | 0,00173 | 74904 | | |
| | Juin | 0,00105 | | | | |
| | Août | 0,00090 | | | | |
| | Novembre | 0,00298 | | | | |
| Shipshaw | Mai | 0,00122 | 0,00154 | 66895 | 71446 | 4115 |
| | Juin | 0,00161 | | | | |
| | Août | 0,00069 | | | | |
| | Novembre | 0,00266 | | | | |
| Évacuateur #7 | Mai | 0,00223 | 0,00167 | 72537 | | |
| | Juin | 0,00125 | | | | |
| | Août | 0,00032 | | | | |
| | Novembre | 0,00290 | | | | |

ANNEXE H : Apport des HAP en kg/an pour l'année 2003 par la rivière Saguenay

Tableau H-1 : Concentrations moyennes des HAP particuliers, moyenne effectuée avec les données des trois stations pour les quatre saisons

| HAP | m/z | TR | Moyenne pour toutes les stations pour chaque HAP ng/g (MPS) |
|-------------------------------------|--------|-------|--|
| Naphthalene | 128,12 | 11,15 | 318,207 |
| 2-methylnaphthalene | 141,17 | 18,96 | 485,778 |
| Acenaphthylene | 152,15 | 23,05 | 271,927 |
| Acenaphthene | 153,17 | 23,70 | 2373,830 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 155,19 | 25,19 | 515,469 |
| Fluorene | 166,00 | 25,43 | 512,647 |
| Phenanthrene | 178,16 | 29,65 | 1596,249 |
| Anthracene | 178,16 | 29,94 | 463,082 |
| 2-methylanthracene | 192,17 | 32,93 | 523,261 |
| Fluoranthene | 202,17 | 36,00 | 523,563 |
| Pyrene | 202,17 | 37,07 | 319,703 |
| 9,10-dimethylanthracene | 206,00 | 37,50 | 141,421 |
| Benzo(c)phenanthrene | 228,18 | 42,15 | 26,905 |
| Benzo(a)anthracene | 228,21 | 43,17 | 24,389 |
| Chrysene | 228,20 | 43,31 | 29,062 |
| Benzofluoranthene | 252,12 | 48,01 | 63,660 |
| 7,12- dimethylbenzo(a)anthracene | 256,30 | 48,07 | 57,908 |
| Benzo(a)pyrene | 252,21 | 49,25 | 84,984 |
| HAP totaux | | | 8488,541 |

ANNEXE I : Estimation des HAP dissous de la rivière Saguenay selon les K_{ps}

Tableau I-1 : Estimation des HAP dissous de la rivière Saguenay à la station Évacuateur #7

Alcan (Station A)

| HAP | K_{partage} (dissous/part.) | Mai (ng/L) | Juin (ng/L) | Août (ng/L) | Novembre (ng/L) |
|--------------------------|---|---------------|----------------|----------------|--------------------|
| Acénaphène | 1,92 | 12,78 | 0,64 | 0,17 | 8,01 |
| Fluorène | 0,42 | 0,35 | 0,39 | 0,06 | 0,37 |
| Phénanthrène | 0,20 | 0,91 | 0,07 | 0,00 | 1,11 |
| Fluoranthène | 0,62 | 0,66 | 0,77 | 0,05 | 0,50 |
| Pyrène | 0,93 | 0,45 | 1,58 | 0,03 | 0,28 |
| Benzo(a)anthracène | 0,10 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Chrysène | 0,32 | 0,02 | 0,03 | 0,00 | 0,03 |
| Benzo(b,j,k)fluoranthène | 0,07 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| Benzo(a)pyrène | 0,03 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |

Tableau I-2 : Estimation des HAP dissous de la rivière Saguenay à la station du Pont Dam 2

à Shipshaw (Station B)

| HAP | K_{partage} (dissous/part.) | Mai (ng/L) | Juin (ng/L) | Août (ng/L) | Novembre (ng/L) |
|--------------------------|---|---------------|----------------|----------------|--------------------|
| Acénaphène | 1,92 | 13,02 | 0,89 | 0,18 | 11,89 |
| Fluorène | 0,42 | 0,53 | 0,18 | 0,06 | 0,19 |
| Phénanthrène | 0,20 | 1,18 | 0,26 | 0,00 | 1,70 |
| Fluoranthène | 0,62 | 0,83 | 0,86 | 0,06 | 0,48 |
| Pyrène | 0,93 | 0,69 | 0,19 | 0,01 | 0,36 |
| Benzo(a)anthracène | 0,10 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Chrysène | 0,32 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,02 |
| Benzo(b,j,k)fluoranthène | 0,07 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Benzo(a)pyrène | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |

Tableau I-3 : Estimation des HAP dissous de la rivière Saguenay à la station du Pont Sainte-Anne à Chicoutimi (Station C)

| HAP | K_{partage} (dissous/part.) | Mai (ng/L) | Juin (ng/L) | Août (ng/L) | Novembre (ng/L) |
|--------------------------|---|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| Acénaphène | 1,92 | 13,78 | 16,01 | 0,20 | 9,34 |
| Fluorène | 0,42 | 0,42 | 0,62 | 0,07 | 0,65 |
| Phénanthrène | 0,20 | 0,60 | 0,06 | 0,01 | 1,31 |
| Fluoranthène | 0,62 | 0,78 | 0,26 | — | 0,63 |
| Pyrène | 0,93 | 0,56 | 0,64 | 0,05 | 0,31 |
| Benzo(a)anthracène | 0,10 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Chrysène | 0,32 | 0,03 | 0,01 | 0,00 | 0,03 |
| Benzo(b,j,k)fluoranthène | 0,07 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Benzo(a)pyrène | 0,03 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |

ANNEXE J : Extraction des HAP dans les sédiments de surface du fjord du Saguenay.

2001-2002

Tableau J-1 : Concentrations des HAP dans la carotte sédimentaire du fjord du Saguenay; station 9, année 2002

| Station | 9 | | |
|--|-----------------|-----------------|----------------|
| | 0.0-0.5 | 0.5-1 | |
| Profondeur (cm) : | | | |
| Date d'extraction : | 11/12/02 | 05/12/02 | |
| Concentration finale HAP (ng/g): | | | moyenne |
| HAP | | | |
| Naphtalène | 3,350 | 3,326 | 3,338 |
| 2-methylnaphthalene | 2,871 | 1,901 | 2,386 |
| Acenaphthylene | 0,957 | 0,950 | 0,954 |
| Acenaphthene | 3,828 | 9,504 | 6,666 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 42,588 | 9,029 | 25,808 |
| Fluorene | 0,000 | 0,950 | 0,475 |
| Phenanthrene | 15,312 | 26,136 | 20,724 |
| Anthracene | 3,350 | 5,702 | 4,526 |
| 2-methylanthracene | 33,975 | 45,619 | 39,797 |
| Fluoranthene | 28,711 | 41,817 | 35,264 |
| Pyrene | 32,539 | 47,995 | 40,267 |
| 9,10-dimethylanthracene | 1,436 | 4,752 | 3,094 |
| Benzo(c)phenanthrene | 3,350 | 2,851 | 3,100 |
| Benzo(a)anthracene | 21,055 | 24,235 | 22,645 |
| Chrysene | 30,146 | 44,193 | 37,170 |
| Benzo(a)fluoranthene | 23,926 | 36,590 | 30,258 |
| 7,12-dimethylbenz(a)anthracene | 27,275 | 13,781 | 20,528 |
| Benzo(a)pyrene | 11,484 | 35,164 | 23,324 |
| | | | |
| Profondeur, point milieu (cm) | 0,25 | 0,75 | 0,50 |
| Concentration totale HAP (ng/g) | 286,152 | 354,495 | 320,324 |
| Concentration totale HAP-EPA (ng/g) | 174,658 | 276,563 | 225,611 |
| Concentration Benzo(a)pyrene (ng/g) | 11,484 | 35,164 | 23,324 |

Tableau J-2 : Concentrations des HAP dans la carotte sédimentaire du fjord du Saguenay; station 5, année 2002

| Station | 5 | | |
|--|--------------|--------------|---------|
| | 0-0.5 | 0.5-1 | |
| Profondeur (cm) : | | | |
| Date d'extraction : | 10/12/02 | 10/12/02 | |
| Concentration finale HAP (ng/g): | | | moyenne |
| HAP | | | |
| Naphthalene | 1,913 | 2,495 | 2,204 |
| 2-methylnaphthalene | 0,956 | 1,996 | 1,476 |
| Acenaphthylene | 2,391 | 0,998 | 1,695 |
| Acenaphthene | 4,782 | 6,488 | 5,635 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 0,956 | 1,497 | 1,227 |
| Fluorene | 2,391 | 1,996 | 2,194 |
| Phenanthrene | 30,607 | 37,928 | 34,268 |
| Anthracene | 6,695 | 10,480 | 8,588 |
| 2-methylanthracene | 45,911 | 30,442 | 38,177 |
| Fluoranthene | 75,084 | 103,803 | 89,443 |
| Pyrene | 61,215 | 80,846 | 71,031 |
| 9,10-dimethylanthracene | 7,174 | 5,989 | 6,581 |
| Benzo(c)phenanthrene | 4,782 | 6,987 | 5,885 |
| Benzo(a)anthracene | 38,259 | 66,374 | 52,317 |
| Chrysene | 72,692 | 197,125 | 134,909 |
| Benzofluoranthene | 41,129 | 58,389 | 49,759 |
| 7,12-dimethylbenz(a)anthracene | 103,778 | 104,302 | 104,040 |
| Benzo(a)pyrene | 49,737 | 74,858 | 62,297 |
| | | | |
| Profondeur, point milieu (cm) | 0,25 | 0,75 | 0,50 |
| Concentration totale HAP (ng/g) | 550,454 | 792,993 | 671,724 |
| Concentration totale HAP-EPA (ng/g) | 386,896 | 641,781 | 514,338 |
| Concentration Benzo(a)pyrene (ng/g) | 49,737 | 74,858 | 62,297 |

Tableau J-3 : Concentrations des HAP dans la carotte sédimentaire du fjord du Saguenay;
station 13, année 2002

| Station | 13 | | |
|--|----------------|----------------|----------------|
| | 0-0,5 | 0,5-1 | |
| Profondeur (cm) : | | | |
| Date d'extraction : | | | |
| Concentration finale HAP (ng/g): | | | moyenne |
| HAP | | | |
| Naphthalene | 5,890 | 4,943 | 5,417 |
| 2-methylnaphthalene | 5,105 | 5,608 | 5,356 |
| Acenaphthylene | 1,971 | 0,469 | 1,220 |
| Acenaphthene | 3,432 | 2,579 | 3,006 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 15,853 | 29,940 | 22,897 |
| Fluorene | 2,705 | 3,773 | 3,239 |
| Phenanthrene | 19,445 | 25,499 | 22,472 |
| Anthracene | 4,145 | 3,271 | 3,708 |
| 2-methylanthracene | 32,716 | 69,354 | 51,035 |
| Fluoranthene | 35,553 | 44,785 | 40,169 |
| Pyrene | 41,443 | 53,264 | 47,354 |
| 9,10-dimethylanthracene | 21,773 | 32,486 | 27,129 |
| Benzo(c)phenanthrene | 2,676 | 3,280 | 2,978 |
| Benzo(a)anthracene | 17,998 | 20,388 | 19,193 |
| Chrysene | 25,285 | 31,645 | 28,465 |
| Benzofluoranthene | 20,420 | 23,426 | 21,923 |
| 7,12-dimethylbenz(a)anthracene | 47,834 | 54,303 | 51,069 |
| Benzo(a)pyrene | 25,510 | 27,673 | 26,591 |
| | | | |
| Profondeur, point milieu (cm) | 0,25 | 0,75 | 0,50 |
| Concentration totale HAP (ng/g) | 329,755 | 436,686 | 383,220 |
| Concentration totale HAP-EPA (ng/g) | 203,798 | 241,714 | 222,756 |
| Concentration Benzo(a)pyrene (ng/g) | 25,510 | 27,673 | 26,591 |

Tableau J-4 : Concentrations des HAP dans la carotte sédimentaire du fjord du Saguenay; station 16, année 2001 et station 30, année 2002

| Station | 16 | | 30 | |
|--|-----------|----------|-----------|---------|
| Profondeur (cm) : | 0-1 | 0.0-0.5 | 0.5-1 | |
| Date d'extraction : | 07/01/03 | 20/12/02 | 20/12/02 | |
| Concentration finale HAP (ng/g): | | | | moyenne |
| HAP | | | | |
| Naphthalene | 7,497 | 7,635 | 7,367 | 7,501 |
| 2-methylnaphthalene | 4,217 | 3,340 | 6,385 | 4,863 |
| Acenaphthylene | 0,469 | 4,772 | 4,420 | 4,596 |
| Acenaphthene | 3,748 | 3,340 | 5,403 | 4,372 |
| 2,3,5-trimethylnaphthalene | 2,343 | 42,947 | 26,523 | 34,735 |
| Fluorene | 3,748 | 1,909 | 1,473 | 1,691 |
| Phenanthrene | 46,387 | 36,744 | 18,173 | 27,458 |
| Anthracene | 6,091 | 4,295 | 3,929 | 4,112 |
| 2-methylanthracene | 71,221 | 90,666 | 44,695 | 67,681 |
| Fluoranthene | 38,422 | 55,354 | 41,749 | 48,551 |
| Pyrene | 47,793 | 56,308 | 41,257 | 48,783 |
| 9,10-dimethylanthracene | 2,811 | 0,000 | 22,593 | 11,297 |
| Benzo(c)phenanthrene | 1,406 | 6,681 | 8,841 | 7,761 |
| Benzo(a)anthracene | 15,462 | 20,996 | 21,120 | 21,058 |
| Chrysene | 32,331 | 31,495 | 28,978 | 30,236 |
| Benzofluoranthene | 33,268 | 41,993 | 41,749 | 41,871 |
| 7,12-dimethylbenz(a)anthracene | 11,245 | 17,656 | 6,876 | 12,266 |
| Benzo(a)pyrene | 28,114 | 34,835 | 33,890 | 34,362 |
| | | | | |
| Profondeur, point milieu (cm) | 0,5 | 0,25 | 0,75 | 0,50 |
| Concentration totale HAP (ng/g) | 356,574 | 460,966 | 365,422 | 413,194 |
| Concentration totale HAP-EPA (ng/g) | 263,331 | 299,676 | 249,509 | 274,592 |
| Concentration Benzo(a)pyrene (ng/g) | 28,114 | 34,835 | 33,890 | 34,362 |