

Action 4.1.2 Contamination en métaux biodisponibles : variabilité temporelle en amont et en aval de Paris

Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin¹, Sylvie de Almeida¹, Isabelle Chardon¹, Rémy Buzier¹,
Françoise Elbaz-Poulichet et Jean-Luc Seidel²

¹ Cemagref-QHAN, parc de Tourvoie, BP 44, 92 163 Antony cedex,
<mailto:marie-helene.tusseau@cemagref.fr>

² UMR Hydrosociences, Maison des sciences de l'eau, Montpellier.

PIREN-Rapport-412-2004-01-29.doc

1. Introduction.....	1
2. Méthodologie.....	2
2.1. Mesure des métaux labiles et dissous.....	2
2.2. Echantillonnage.....	3
3. Variabilité temporelle à court et moyen terme des concentrations des métaux dissous.....	4
3.1. Analyse par site.....	4
3.2. Analyse sur l'ensemble des sites.....	7
4. Variations spatio-temporelles des métaux labiles.....	7
4.1. Qualité des résultats.....	7
4.2. Variabilité des métaux labiles.....	9
5. Conclusion.....	11
6. Bibliographie.....	12

1. Introduction.

Depuis une vingtaine d'années, on considère que le paramètre explicatif de la biodisponibilité d'une solution métallique est la concentration en métal cationique libre, sauf exceptions notoires (e.g. le méthyl-mercure, les complexes de la glycine). Le FIAM (« Free Ion Activity Model », (Morel 1983)), puis le BLM (« Biotic Ligand Model », (De Schamphelaere and Janssen 2002)), fournissent le cadre conceptuel d'interprétation de très nombreuses expériences portant sur la biodisponibilité des métaux en présence de ligands. La concentration en ion libre représente en fait la réactivité du métal par rapport à des ligands potentiels, parmi lesquels la membrane biologique. C'est ainsi que le formalisme de l'ion libre a pu être étendu à celui du modèle du ligand biologique qui représente l'organisme comme une collection de sites de complexation pour le métal. Ce modèle permet d'expliquer pourquoi les métaux sont également moins toxiques en présence de calcium, car le calcium entre en compétition avec le métal pour les sites biologiques.

Bien que les concentrations en métaux libres soient généralement très faibles dans le milieu naturel (typiquement, dans le cas du cuivre, de l'ordre de 1%, (Xue, Oestreich et al. 1996)), c'est vraisemblablement là, plutôt que dans les stocks particuliers (pourtant plus importants), que l'impact biologique est à rechercher. Cette façon différente d'envisager la contamination métallique des eaux de surface est complémentaire de l'inventaire du contenu des sédiments et des matières en suspension, dans la mesure où ces stocks réagissent de façon continue avec la phase dissoute. On sait par exemple que dans des conditions rédox particulières, la réduction des oxydes de fer conduit à la resolubilisation des métaux trace qui pouvaient être préalablement adsorbés, alors que, dans la colonne d'eau normalement oxygénée, les métaux dissous ont une affinité très forte pour les particules organiques. De même, dans la phase dissoute, la répartition entre métaux libres ou complexés est dynamique et varie selon la nature de la matière organique dissoute en présence.

Notre objectif est de mesurer et comprendre les variations de concentrations et de flux des métaux biodisponibles en Seine. Pour cela, nous avons évalué en laboratoire la méthode DGT (gradient de diffusion en couche mince), que nous avons cette année déployée en Seine. Les variations

spatio-temporelles des concentrations en métaux dissous et labiles nous renseignent à la fois sur les processus qui les contrôlent et sur l'origine de ces métaux.

2. Méthodologie.

2.1. Mesure des métaux labiles et dissous.

La mesure des métaux dissous en eau douce présente un certain nombre de difficultés, liées à la présence d'éléments minéraux qui peuvent provoquer des interférences analytiques. Cependant, dans le cas des milieux naturels, la principale difficulté provient surtout du très faible niveau des concentrations à mesurer. On rencontre non seulement des problèmes de niveau de détection, mais aussi des difficultés pour ne pas contaminer les échantillons au cours du prélèvement, du transfert au laboratoire et de la filtration. Le traitement des échantillons et l'analyse des métaux sur les prélèvements en Seine effectués en 2003 ont donc été confiés à un laboratoire spécialisé dans l'analyse des métaux au niveau de traces, ayant accès à une technologie de mesure très sensible (ICP-MS) et disposant d'une salle blanche et des compétences indispensables au traitement « propre » des échantillons (laboratoire Hydrosociences, Montpellier). Prélevés dans la journée dans des flacons spéciaux, les échantillons ont été expédiés le soir même en chronopost, reçus le lendemain à Montpellier et filtrés aussitôt en salle blanche sur membrane polycarbonate de porosité 0,45µ. Les analyses ont été réalisées en ICP-MS, ce qui permet de mesurer pratiquement tous les éléments en une seule analyse, avec une très bonne sensibilité.

La mesure des métaux labiles peut être réalisée avec différentes techniques, dont la plupart requièrent des compétences extrêmement spécialisées en chimie, voire en électrochimie ((Belmont-Hébert, Tercier et al. 1998), (Filella, Buffle et al. 1990)). Ces techniques ne sont pas applicables pour tous les métaux, ni dans toutes les matrices minérales et organiques ((Davison 1978)). Nous avons choisi, au contraire, d'exploiter la technique proposée dans les années 90 par William Davison (université de Lancaster), qui repose sur l'emploi de gels de diffusion et de fixation des métaux ((Davison and Zhang 1994)) et qui constitue une alternative aux techniques électrochimiques classiques pour la mesure des métaux libres dans l'environnement aquatique. Brièvement, cette technique utilise les propriétés chélatantes d'une résine échangeuse d'ions positionnée à l'arrière d'un gel diffusif exposé au milieu (Figure 1).



Figure 1. Mise en place sur un support DGT en plastique des différents gels chélatant et diffusif.

Les cations métalliques se fixent sur la résine à une vitesse constante contrôlée par les propriétés physiques du gel et leur concentration dans le milieu à échantillonner. Certains complexes métalliques peuvent également diffuser dans le gel et éventuellement donner lieu à un cation qui se fixera sur la résine. Ces complexes sont dits « labiles » et sont mesurés en tout ou partie par la DGT. Leurs caractéristiques ont été étudiées récemment dans le cadre du PIREN-Seine ((Tusseau-Vuillemin, Gilbin et al. 2003)). La quantité de métal accumulée pendant l'exposition est proportionnelle à la

concentration en métal labile de la solution : $C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{tAD}$ (M est la masse de métal accumulée, Δg

est l'épaisseur du gel, t le temps d'exposition, A la surface de gel exposée, et D le coefficient de diffusion du métal dans le gel, pré-déterminé par Lancaster Research Ltd). Cette quantité est déterminée par analyse (en absorption atomique ou par une autre méthode) de l'éluat acide de la résine, relevée après l'exposition dans la solution.

La technique du gradient de diffusion en couche mince présente donc plusieurs avantages, qui rendent son utilisation tout à fait envisageable dans le cadre de la surveillance des milieux :

- pré-concentration de l'échantillon sur la résine (détection de faibles contaminations, diminution du risque de contamination)
- analyse chimique finale dans une matrice simple (acide concentré au lieu d'eau naturelle)
- échantillonnage spécifique *in situ* intégrateur au cours du temps.

Le lien entre les concentrations métalliques labiles mesurées par la DGT, libres et biodisponibles dépend de l'ensemble de la matrice chimique ((Tusseau-Vuillemin, Gilbin et al. 2003)) ainsi que des organismes. (Webb and Keough 2002a), (Webb and Keough 2002b) ont comparé les concentrations de métaux labiles mesurées par DGT à des mesures biologiques et physico-chimiques plus conventionnelles, sans vraiment conclure sur le sujet. En 2002, dans le cadre du PIREN Seine, nous avons mis en évidence l'adéquation entre cuivre labile en solution et cuivre inorganique biodisponible en présence de ligands organiques formant des complexes inertes ou de grande taille : EDTA, substances humiques ((Tusseau-Vuillemin, Gilbin et al. submitted)). Selon ces travaux, la présence d'exudats de phytoplancton peut au contraire conduire à la formation de complexes labiles mais non toxiques, c'est à dire à une surestimation de la concentration du cuivre biodisponible, par la mesure DGT. Il est donc important de contrôler la nature de la matière organique dissoute présente au cours de la mesure DGT, le fractionnement sur résines XAD semblant pertinent ((Tusseau-Vuillemin, Gilbin et al. 2003)). Afin de garantir la cohérence avec les mesures de métal total dissous, les métaux labiles ont également été analysés en ICP-MS. Après leur exposition dans la rivière pendant plusieurs jours, les résines de DGT ont été éluées dans l'acide, puis expédiées au laboratoire Hydrosociences de Montpellier.

2.2. Echantillonnage.

Trois stations de mesure ont été identifiées pour un suivi temporel : Quatre-Cents (bassin de l'Orgeval), Saint-Maurice (Marne, amont de Paris), Andrésey (Seine, aval de Paris et de la station Seine Aval).

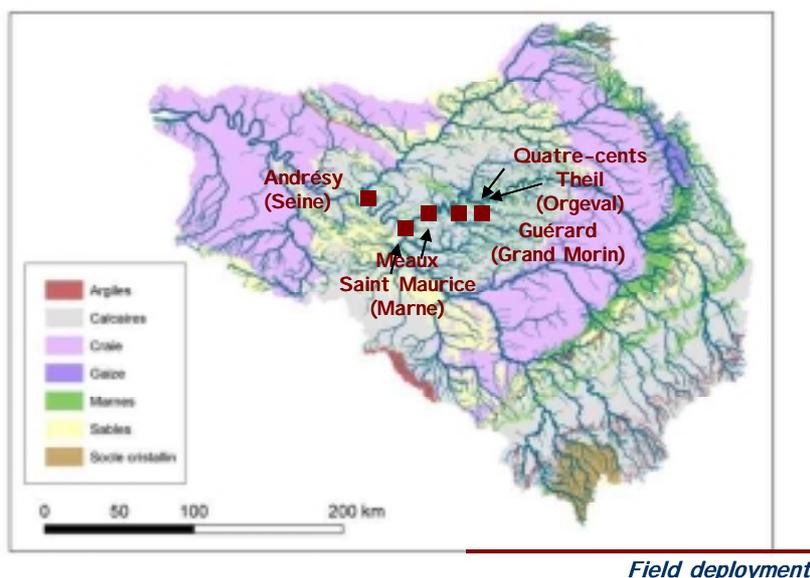


Figure 2. Localisation des sites de prélèvements et de mesure sur le bassin de la Seine.

Du fait des conditions climatiques exceptionnelles de l'été 2003, la station de l'Orgeval s'est trouvée à sec dès le mois de mars. En novembre, nous avons de plus réalisé une campagne spatiale sur cinq sites répartis de l'amont de la Marne à Andrésey. L'échantillonnage est résumé dans le Tableau 1 et les sites sont répertoriés sur la carte de la Figure 2.

Tableau 1. Echantillonnage pour la mesure des métaux labiles et dissous en 2003.

Métaux dissous et labiles						
Bassin	Orgeval		Grand Morin		Marne	
Site	(Quatre-cents)	Theil	Guérard	Meaux	Saint Maurice	Andrésy
juil-02					X	X
févr-03	DGT perdues				DGT perdues	DGT perdues
mars-03	X				X	X
avr-03	à sec				X	X
mai-03	à sec				X	X
juil-03	à sec				X	X
nov-03	à sec	X	X	X	X	X

Les DGT ont été exposées pendant plusieurs jours (typiquement trois et huit jours) en même temps qu'une sonde enregistreuse de température. Chaque campagne donne donc lieu à trois passages sur le site, et à autant de prélèvements pour analyse des métaux dissous. De plus, différentes mesures complémentaires ont été effectuées, parmi lesquelles les concentrations en anions et cations majeurs, la chlorophylle, le carbone organique dissous total, l'aromaticité (par mesure de l'indice SUVA normalisé au COD). Au printemps, des volumes importants d'eau de Seine et de Marne ont été collectés puis fractionnés sur des résines XAD afin de caractériser le caractère hydrophobe, hydrophile ou transphilique de la matière organique dissoute.

3. Variabilité temporelle à court et moyen terme des concentrations des métaux dissous.

Nous disposons d'une quinzaine de mesures sur les deux sites amont et aval de Paris, de juillet 2002 à novembre 2003, ce qui nous permet d'aborder la question de la variabilité temporelle à court et moyen terme.

3.1. Analyse par site.

La Figure 3 et la Figure 4 représentent les concentrations des métaux dissous pour chacun des prélèvements. Alors que le cobalt, le cadmium, le plomb et l'uranium (concentration dissoute moyenne à Saint Maurice de 0,7 µg/L, $\sigma = 0,04$ µg/L, $n = 14$) sont mesurés à des niveaux relativement stables dans le temps, on observe de très fortes variations pour le nickel (concentration dissoute moyenne à Saint Maurice de 0,7 µg/L, $\sigma = 0,7$ µg/L, $n = 14$), le cuivre, le manganèse et dans une moindre mesure le chrome. La variabilité du zinc dissous reste assez difficile à interpréter car les prélèvements n'ont pas été réalisés dans les conditions ultra-propres que nécessite la chimie de cet élément très facilement contaminable. Le cobalt présente un pic de concentration dissoute très important en mars, à Saint-Maurice comme à Andrésy, ce qui laisse envisager une pollution ponctuelle originaire de l'amont de Paris.

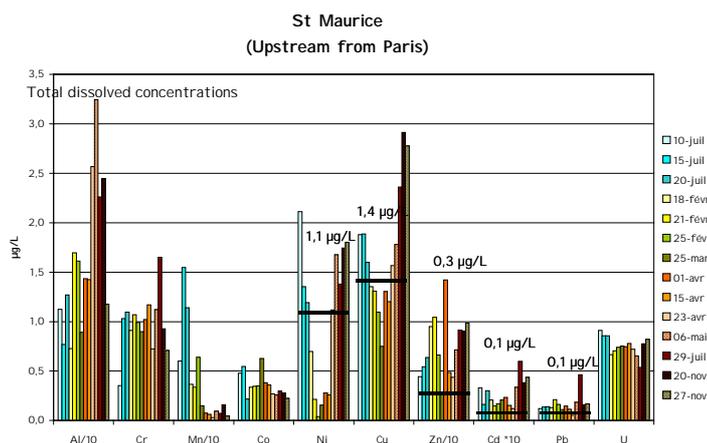


Figure 3. Variabilité temporelle (juillet 2002-novembre 2003) des concentrations en métaux dissous à Saint-Maurice (Marne). Les barres représentent les moyennes des mesures réalisées en hiver 1993-1994 dans le cadre du PIREN (deux points).

Très peu de données sont disponibles sur les métaux dissous dans la Seine et cet ensemble de mesures permet maintenant de resituer les mesures ponctuelles effectuées au cours de l'hiver 1993-1994 ((Huang and Mouchel 1995)). Une éventuelle évolution de la contamination en nickel ou du cuivre, par exemple, ne pourra s'évaluer qu'en analysant les facteurs de variabilité de cet élément et non en comparant des valeurs moyennes et ponctuelles. Sur la base de ces valeurs de référence établies il y a dix ans, nous pouvons cependant conclure que le plomb dissous est resté stable à des concentrations de l'ordre de 0,1 µg/L à Saint Maurice et 0,3 µg/L à Andrésy. Le cadmium dissous, en revanche, est en augmentation à Saint Maurice (0,023 µg/L en moyenne ($\sigma = 0,01$ µg/L) sur les 15 mesures de 2002-2003, comparé à 0,01 µg/L en 1993-1994) et en baisse significative à Andrésy (0,03 µg/L en moyenne ($\sigma = 0,01$ µg/L) sur les 15 mesures de 2002-2003, comparé à 0,07 µg/L en 1993-1994, ($\sigma = 0,01$ µg/L)). Cette diminution est à mettre en regard avec la chute des teneurs en cadmium des boues de la station Seine Aval : spectaculaire sur la décennie 1980-1990, cette diminution est beaucoup plus progressive depuis 1990, du même ordre de grandeur que celle que nous observons dans les concentrations en cadmium dissous ((Thévenot, Meybeck et al. 2002)). Sur la période 1993-1998, les teneurs en cadmium des matières en suspensions relevées par le SNS à Poses sont baisse très légère ((Meybeck, Horowitz et al. 2003)).

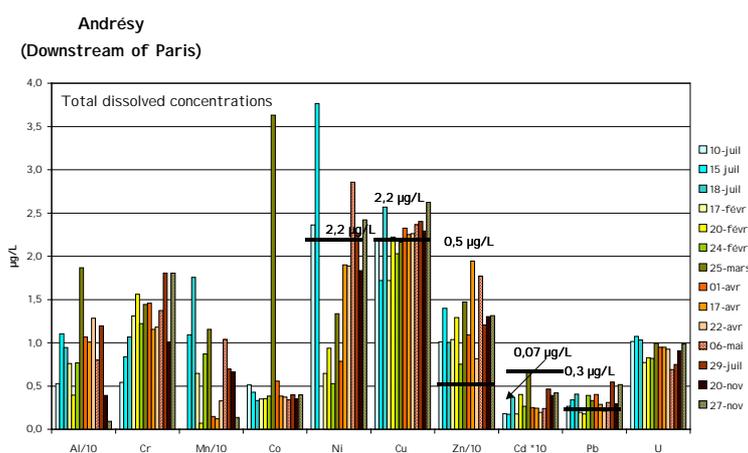


Figure 4. Variabilité temporelle (juillet 2002-novembre 2003) des concentrations en métaux dissous à Andrésy (Seine). Les barres représentent les moyennes des mesures réalisées en hiver 1993-1994 dans le cadre du PIREN (deux points).

Bien que le rû se soit trouvé rapidement à sec, nous disposons d'une série de cinq mesures sur le bassin versant de l'Orgeval, sous couvert forestier. Cet ensemble de mesures (Figure 5) collectées

sur un site hors influence urbaine et agricole nous permet de visualiser l'importance de la variabilité hydrologique sur les concentrations en métaux dissous. Tous les éléments montrent en effet une forte variation de concentration dissoute dans le prélèvement effectué le 4 mars, qui correspond à une forte pluie suivie d'une crue d'assez faible importance, en régime d'assèchement (Figure 5).

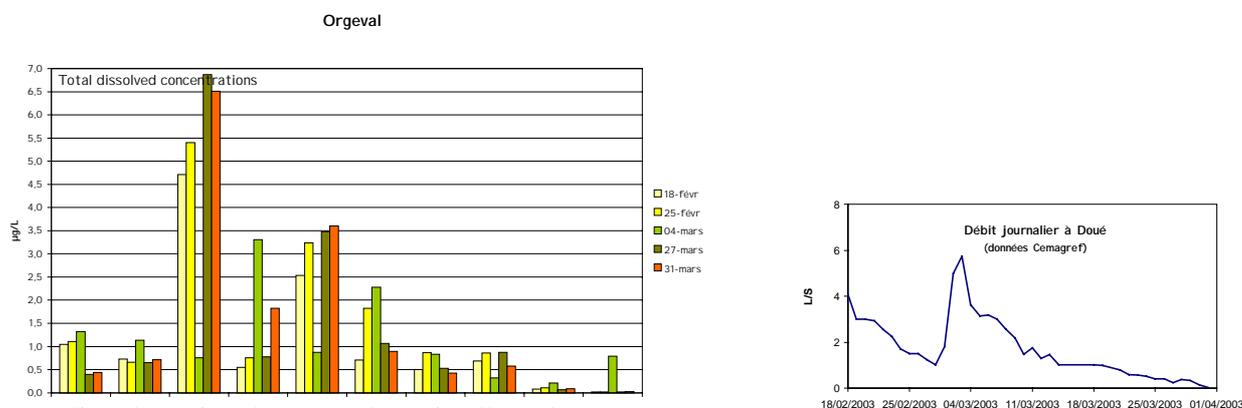


Figure 5. Variabilité temporelle (février 2002-mars 2003) des concentrations en métaux dissous au site des Quatre-cents (Orgeval). Débit journalier mesuré sur le site (Patrick Ansart et Marine Riffard, suivi du bassin versant de l'Orgeval, Cemagref).

Les pics de cobalt, cuivre et uranium (+200%, +86%, +190% par rapport à la moyenne) répondent aux creux de manganèse, nickel et cadmium dissous (-78%, -60%, -41% par rapport à la moyenne). Ces variations sont intéressantes, car elles nous renseignent sur l'origine de ces éléments qui circulent en phase dissoute dans tout l'hydrosystème. Une stabilité voire une augmentation des concentrations avec le débit est caractéristique d'une source liée au lessivage des sols superficiels par ruissellement. Au contraire, une diminution des concentrations avec le débit signale la dilution d'une source plutôt constante par les eaux de la crue, ce qui semble être le cas du nickel. Le petit bassin forestier est particulièrement intéressant du fait qu'il ne comporte pas a priori de source urbaine ((Riffard, Tourbenize et al. 2002)). Le suivi pluriannuel réalisé par le Cemagref a montré en revanche l'importance des apports par les nappes souterraines, pour lequel les concentrations en chlore constituent un traceur fiable. Sur la Figure 6, on a reporté la chronique des débits, des concentrations en chlore et en nickel dissous, qui montrent que la crue de début mars correspond à une dilution de la nappe souterraine par les pluies ((Riffard, Tourbenize et al. 2002)). On pourra donc faire l'hypothèse que le nickel dissous, sur le site des Quatre Cents trouve son origine dans les apports souterrains, ainsi probablement que les autres éléments au comportement semblable. Cet exemple montre comment les chroniques de métaux dissous permettent de faire des hypothèses quant à leur origine.

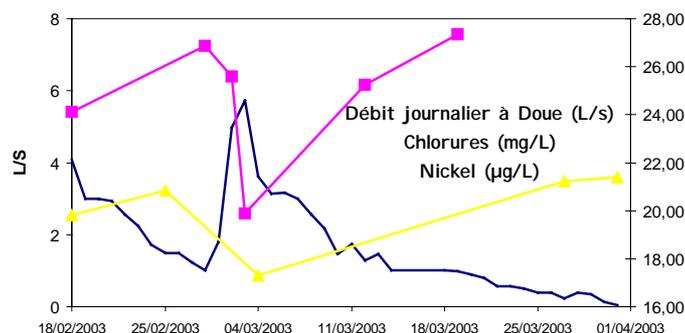


Figure 6. Chronique des débits, concentrations de chlorures (carrés roses) et nickel (triangles jaunes) au site des Quatre Cents (P. Ansart et M. Riffard, com. pers.).

3.2. Analyse sur l'ensemble des sites.

Le plomb, caractéristique d'une pollution urbaine, voire plus spécifiquement automobile, suit un gradient de concentrations dissoutes croissant de l'amont (80% des concentrations inférieures à 0,1 µg/L) vers l'aval de Paris (moyenne légèrement supérieure à 0,3 µg/L à Andrésy). Cette tendance est également suivie par le chrome dissous. Les concentrations des métaux dissous sont toujours plus élevées à Andrésy que sur les autres sites. En revanche, pour le cadmium, le nickel, le cuivre et le cobalt, les concentrations relevées sur le site forestier de l'Orgeval, sont plus élevées qu'à Saint-Maurice, ce qui laisse penser que les sources de ces métaux ne sont pas majoritairement urbaines, mais plutôt géologiques ou atmosphériques.

Les relations entre concentrations des éléments dissous et les débits peuvent être comparées, d'un site à l'autre, en utilisant la notion de débit spécifique (débit rapporté à la surface du bassin versant). Les surfaces de bassin versant correspondant aux points de mesure sont très différentes : 1,1 km² pour le prélèvement des Quatre-Cents sur l'Orgeval, 10 000 km² pour le prélèvement sur la Marne en amont de la confluence avec la Seine, 60 000 km² pour le prélèvement à Andrésy, en aval de la confluence de la Seine avec l'Oise.

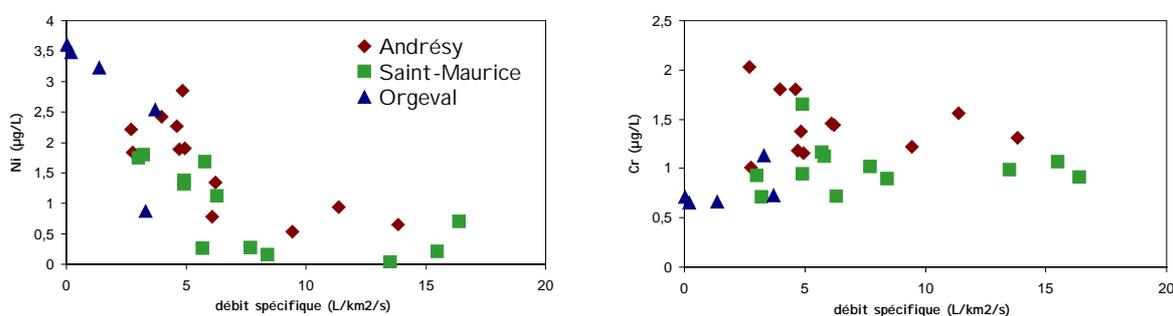


Figure 7. Relations concentrations en métal dissout-débit spécifique pour le nickel et le chrome : mesures provenant du site forestier de l'Orgeval, du site amont de Paris sur la Marne, du site aval de Paris sur la Seine.

La Figure 7 présentent les comportements très différents du nickel et du chrome dissous en fonction du débit spécifique. La cohérence des concentrations mesurées sur des sites extrêmement différents est remarquable. Les concentrations de nickel dissous diminuent très nettement, quel que soit le bassin, lorsque le débit spécifique augmente, jusqu'à une valeur limite d'environ 7,5 L/km²/s au-delà de laquelle une concentration plancher de l'ordre de 0,2 µg/L est atteinte. L'hypothèse d'une source géologique, diluée par le ruissellement, semble donc pouvoir être étendue aux régions aval du bassin. Au contraire, les concentrations dissoutes de chrome semblent globalement constantes en fonction du débit spécifique (sur le site d'Andrésy seul, on noterait une tendance décroissante), ce qui laisse supposer des apports par ruissellement lors des événements pluvieux.

4. Variations spatio-temporelles des métaux labiles.

4.1. Qualité des résultats.

Les DGT ont été déployées en Seine pendant d'assez longues durées (trois à huit jours). Les forts débits du mois de février ont arraché les gels de la plupart des systèmes qui ont ensuite été sécurisés au moyen d'une membrane en nitrate de cellulose qui augmente l'épaisseur des gels. Les températures, enregistrées au cours des déploiements, sont indispensables à la transformation des mesures d'accumulation en concentrations ambiantes en métaux labiles. Ces températures ont généralement assez faiblement varié pendant les expositions (+/- 2°C), ce qui a justifié a posteriori l'utilisation d'une température moyenne. L'un des intérêts majeurs de la DGT est de permettre une pré-concentration de l'échantillon in situ, proportionnelle au temps d'exposition. En laissant plus longtemps les gels dans la rivière, on augmente les quantités fixées et, à seuil de détection constant, on peut mesurer des concentrations labiles plus faibles, avec une meilleure précision. Cependant, la

comparaison des données obtenues avec des expositions contrôlées en laboratoire et dans le milieu, en Seine, nous montre que les événements hydrologiques, les différents usages du fleuve (notamment la navigation) sont susceptibles de perturber, de façon mécanique, les performances accumulatrices des DGT. Sur la Figure 8, on voit que les durées d'exposition les plus longues correspondent à une variabilité significativement plus faible que celle observée à trois jours d'exposition, mais ce gain est relativement symbolique. La variabilité plus importante observée sur plusieurs mesures réalisées en sept jours correspondent à une crue. En conclusion, une exposition plus longue permet bien de détecter des concentrations plus faibles, mais la probabilité d'être soumis à des perturbations augmentant, le gain en précision n'est pas très net.

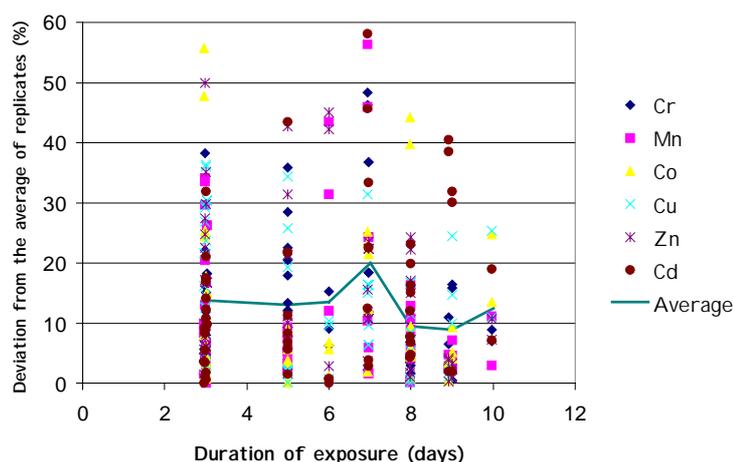


Figure 8. Pourcentages de variation des triplicats par rapport à leur moyenne en fonction de la durée d'exposition en Seine.

Cette variabilité, probablement induite mécaniquement, est différente selon les sites. Les résultats obtenus sur le site de l'Orgeval sont ainsi bien plus répétables que ceux d'Andrésey (Figure 9).

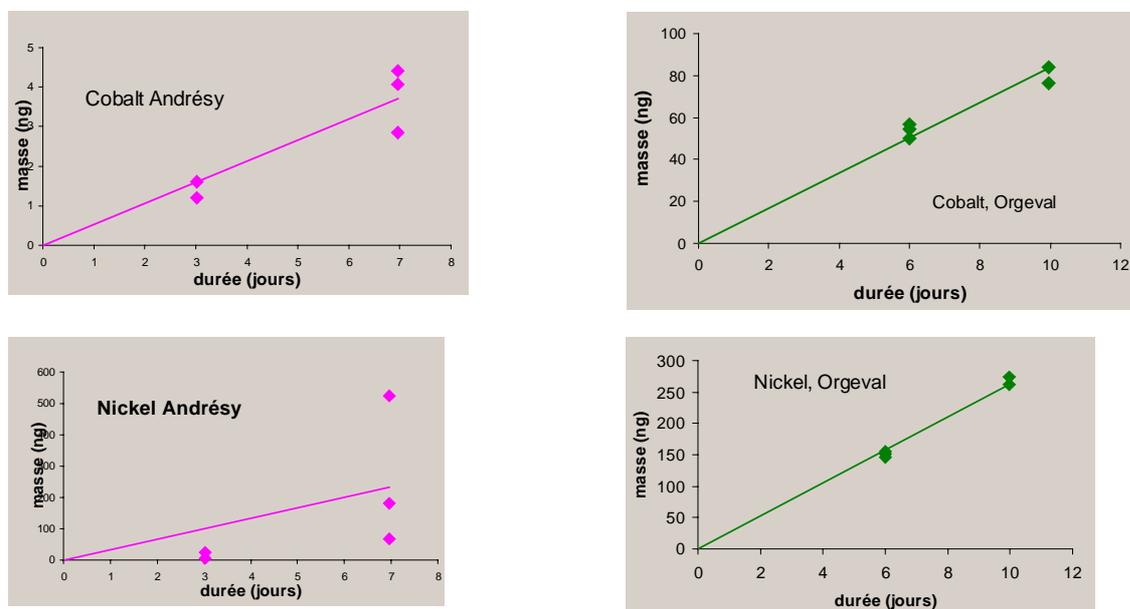


Figure 9. Métaux accumulés sur les résines des DGT en fonction du temps d'exposition, à Andrésey (gauche) et sur l'Orgeval (droite). Triplicats à deux durées d'exposition, campagne de mars 2003.

4.2. Variabilité des métaux labiles.

Le cuivre est un métal dont la spéciation et la toxicité sont particulièrement sensibles à la complexation par les ligands organiques dissous ((Xue, Oestreich et al. 1996)). Nous l'avons choisi pour illustrer la variabilité temporelle des fractions labiles des métaux. Le niveau de cuivre labile (Figure 10a) est très faible (généralement moins de 0,5 µg/L de cuivre labile), surtout au point de prélèvement de l'Orgeval, sous couvert forestier (cuivre labile en mars 2003 : 0,18 µg/L).

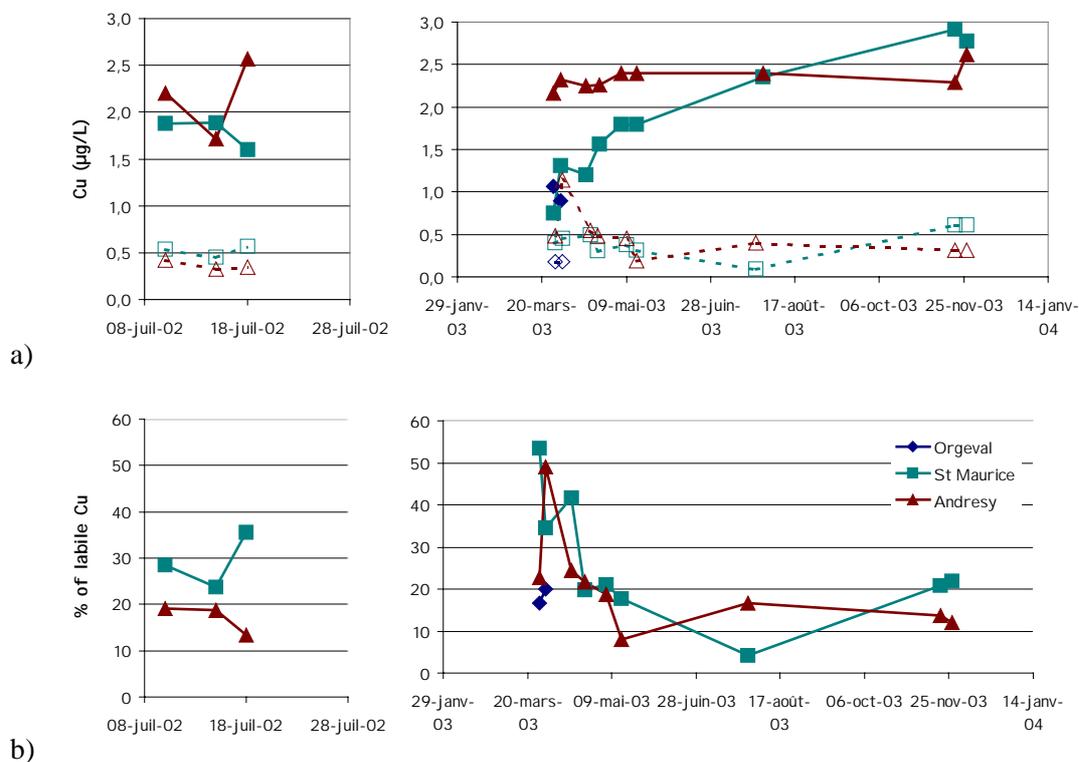


Figure 10. a) Evolution temporelle des concentrations en cuivre dissous (symboles et traits pleins) et labile (symboles ouverts et traits pointillés). b) Evolution temporelle des fractions de cuivre dissous sous forme labile. Prélèvements effectués sur l'Orgeval (losanges bleus), dans la Marne à Saint-Maurice (carrés verts) et dans la Seine à Andrésy (triangles bruns).

Les variations de labilité entre sites s'interprètent en fonction de la nature de la matière organique dissoute présente. Cette caractérisation est lourde à mettre en œuvre car, aux niveaux naturels de COD, elle nécessite de gros volumes. Nous avons réalisé une caractérisation fin avril-début mai 2003, sur les trois sites (Figure 11). La comparaison entre les sites de Saint-Maurice et Andrésy est rendue difficile du fait que les prélèvements ont été réalisés à quelques jours d'intervalle, qui correspondent à la chute brutale du bloom algal (Figure 12), précoce cette année. Notons en effet que cette matière organique est probablement pour partie composée d'exudats phytoplanctoniques, à un stade plus ou moins avancé de dégradation. Le COD prélevé sur le site forestier de l'Orgeval est logiquement dominé par la fraction hydrophobe (> 50%), caractéristique des substances humiques.

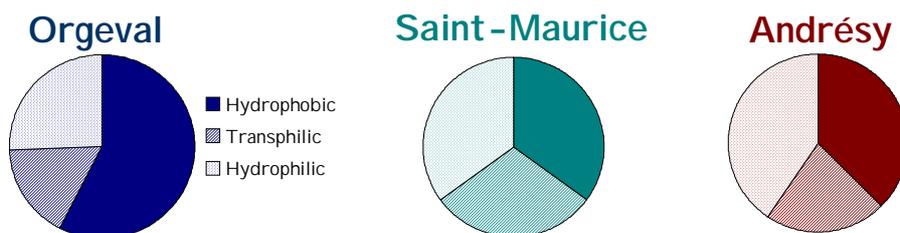


Figure 11. Caractérisation de la matière organique dissoute. Orgeval : 25 avril 2003 ; [COD]=2,35 mgC/L; Saint-Maurice : 17 avril 2003 ; [COD]=1,85 mgC/L; Andrésy : 6 mai 2003 ; [COD]=3,20 mgC/L. Pourcentages de COD présents dans les trois fractions : hydrophobe, transphilique et hydrophile.

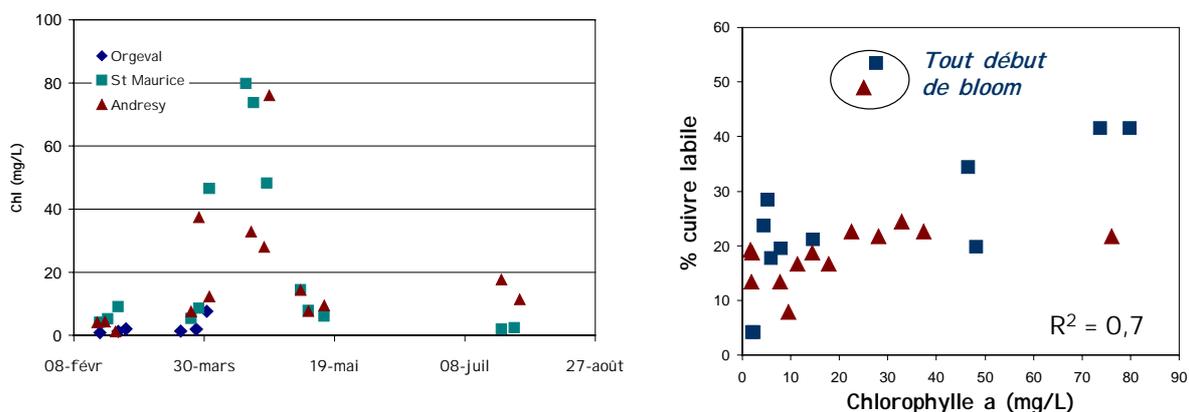


Figure 12. Evolution temporelle des concentrations de chlorophylle aux trois stations (gauche). Corrélation entre les fractions de cuivre labile et la concentration en chlorophylle mesurées à Andrésy et Saint-Maurice. Le coefficient de corrélation a été obtenu en excluant les deux points entourés sur la figure (droite).

Nous confirmons par ces mesures *in situ* les résultats obtenus au laboratoire en 2002, relatifs à l'importance des exudats algaux pour la spéciation et la biodisponibilité du cuivre dissous. Selon ces résultats, les complexes du cuivre avec les substances humiques sont totalement non-labiles, alors que les complexes du cuivre avec la matière organique dissoute issue d'exudats algaux sont en partie labiles, bien que non toxiques ((Tousseau-Vuillemin, Gilbin et al. submitted)). Cette propriété, qui complique l'interprétation des résultats de cuivre labile en termes de fraction biodisponible, est d'autant plus marquée que les algues sont « fraîches », c'est à dire en phase de croissance plutôt qu'en phase post-bloom de décomposition. La connaissance de la chronique du développement algal est donc tout à fait importante pour l'analyse comparée des mesures de cuivre labile. La corrélation entre la fraction de cuivre labile et la chlorophylle est à ce titre particulièrement intéressante (Figure 12). Cette corrélation positive est très significative, deux points se distinguant assez nettement de l'ensemble. Or, ces deux prélèvements correspondent, à Saint-Maurice et à Andrésy, au tout début de la période de bloom algal. On confirmerait donc que la matière organique dissoute issue des algues en début de floraison donne lieu à des complexes très labiles du cuivre, cette propriété étant moins marquée au fur et à mesure du développement de la floraison. Le cuivre labile est donc d'autant plus important que l'activité phytoplanctonique est intense. Il ne faut pas en conclure trop vite que ce cuivre est également biodisponible, voire toxique à cette période. En effet, nos travaux de laboratoire mettaient en évidence la labilité non toxique du cuivre complexé au matériau phytoplanctonique, et cela, à des rapports métal : ligand supérieurs à ceux rencontrés dans le milieu naturel. A ce stade, on ne peut conclure sur une éventuelle augmentation de la biodisponibilité du cuivre en début de printemps. L'étude d'effets biologiques plus subtils que la mortalité des micro-crustacés (daphnies) en

présence de ce type de MOD, récemment proposée dans le cadre d'un appel d'offres du ministère de l'environnement (projet CRIQUALADIM, PNETOX 2004) nous apportera en revanche des éléments d'interprétation à ce niveau de contamination.

A titre exploratoire, nous avons également réalisé, en novembre 2003, une première campagne multi-sites sur un gradient amont-aval pour partie inclus dans le site atelier Marne. Une partie des résultats est présentée en Figure 13. On observe, de façon générale, un gradient de contamination amont-aval, qui est plus ou moins marqué selon les éléments. Ces sites feront l'objet, en 2004, d'un suivi temporel, accompagné des mesures de caractérisation de la MOD nécessaires à l'interprétation des mesures de fractions labiles.

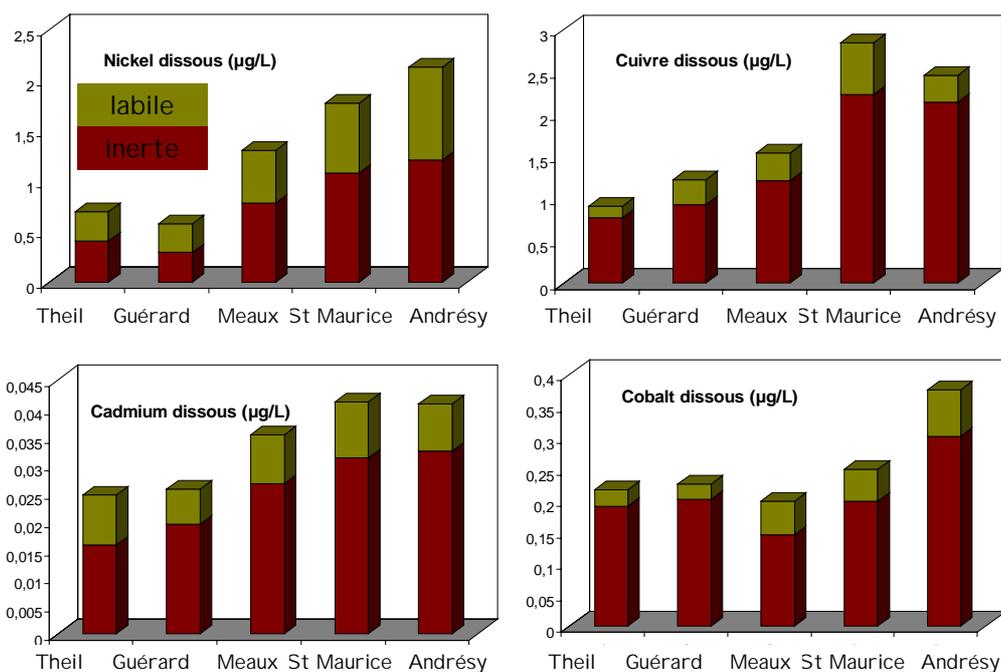


Figure 13. Spéciation du Nickel, cuivre, cadmium et cobalt dissous en novembre 2003. Theil : bassin de l'Orgeval ; Guérard : Grand Morin ; Meaux et Saint-Maurice : Marne ; Andrésey : Seine.

5. Conclusion.

L'usage de la méthode du gradient de diffusion en couche mince pour la mesure des métaux labiles à l'état de traces a été validé en Seine, sur un suivi temporel de deux stations situées en amont et en aval de Paris. Les variations temporelles des concentrations des métaux dissous ont pu être explorées grâce à une collaboration efficace avec l'équipe de l'UMR Hydrosociences de Montpellier. Les résultats obtenus mettent en évidence des comportements très différents selon les métaux et permettent de définir les conditions dans lesquelles les concentrations peuvent être comparées dans le but d'analyser les évolutions temporelles. De plus, ces résultats permettent de formuler des hypothèses quant à l'origine des métaux dissous dans le fleuve, notamment pour le nickel. Les métaux labiles sont mesurés en concentrations très faibles, inférieures aux seuils de toxicité sur micro-crustacés. Cependant, des variations significatives ont été mises en évidence, entre le site forestier de l'Orgeval et les sites plus aval de Saint-Maurice et d'Andrésey d'une part, en fonction de l'état de développement du bloom d'autre part. Ces informations sont originales et demandent à être validées quant à leur interprétation écotoxicologique.

Les perspectives 2004 comprennent à la fois une extension du suivi sur les cinq sites échantillonnés en novembre 2003 au moyen d'une poursuite de la collaboration avec l'UMR

Hydrosciences de Montpellier et une évaluation des apports en métaux totaux et labiles par la station de traitement des eaux usées de Seine aval, en collaboration avec le SIAAP.

6. Bibliographie

- Belmont-Hébert, C., M. L. Tercier, et al. (1998). "Gel-integrated microelectrode arrays for direct voltammetric measurements of heavy metals in natural waters and other complex media." Analytical Chemistry **70**(14): 2949-2956.
- Davison, W. (1978). "Defining the electroanalytically measured species in a natural water sample." Journal of Electroanalytical Chemistry **87**: 395-404.
- Davison, W. and H. Zhang (1994). "In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels." Nature **367**(february): 546-548.
- De Schamphelaere, K. A. C. and C. R. Janssen (2002). "A Biotic Ligand Model predicting acute copper toxicity for *Daphnia magna* : the effects of calcium, magnesium, sodium, potassium and pH." Environmental Science and Technology **36**(1): 48-54.
- Filella, M., J. Buffle, et al. (1990). "Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part I. Voltammetry of labile metal-fulvic complexes." Analytica Chimica Acta **232**: 209-223.
- Huang, W. W. and J.-M. Mouchel (1995). Concentrations totales et formes chimiques des métaux dissous dans la Seine. Montrouge, Noisy-le-Grand, CERGRENE: 22.
- Meybeck, M., A. J. Horowitz, et al. (2003). "Changes in sediment-associated trace element concentrations in the Seine river basin (1994-2001)." Journal de Physique IV **107**: 871-874.
- Morel, F. M. M. (1983). Principles of Aquatic Chemistry. New York, John Wiley & Sons.
- Riffard, M., J. Tourbenize, et al. (2002). Dynamique des bassins élémentaires de l'Orgeval. Antony, PIREN-Seine: 28.
- Thévenot, D. R., M. Meybeck, et al. (2002). Métaux lourds : des bilans en mutation. Paris, PIREN-Seine: 78.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., R. Gilbin, et al. (submitted). "DGT performance in evaluating the toxicity of copper to *Daphnia magna* in aqueous solutions containing various organic ligands." Environmental Toxicology and Chemistry.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., R. Gilbin, et al. (2003). Labile and Bioavailable trace metals monitoring of the Seine river (France) by means of DGT : a two-years experience. Aquatic and Ecosystem Health Management Society 7th annual meeting, Lyon, France.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., R. Gilbin, et al. (2003). "A dynamical model to characterize labile metal complexes collected with Diffusion Gradient in Thin films devices." Environmental Science and Technology **37**(8): 1645-1652.
- Webb, J. A. and M. J. Keough (2002a). "Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT) : a comparison of techniques." Marine Pollution Bulletin **44**: 222-229.
- Webb, J. A. and M. J. Keough (2002b). "Quantification of copper doses to settlement plates in the field using diffusive gradients in thin films." Science of the Total Environment **298**: 207-217.
- Xue, H., A. Oestreich, et al. (1996). "Free cupric ion concentrations and Cu complexation in selected Swiss lakes and rivers." Aquatic Sciences **58**(1): 69-87.