

# Impact des rejets urbains de temps de pluie sur les concentrations en métaux labiles dans les cours d'eau anthropisés: optimisation des méthodes électrochimiques utilisées pour la détermination des concentrations de métaux labiles en solution en présence de matière organique dissoute

Imane Adraoui, Benoit Pernet-Coudrier, Stéphanie Pouliquen, Gilles Varrault

Université Paris-Est- Cereve- Université Paris 12, 61 av du Gal de Gaulle 94010 Créteil  
Cedex

1.	Introduction .....	1
2.	Matériel et méthodes .....	2
2.1.	Les méthodes électrochimiques utilisées pour l'analyse des métaux.....	2
2.1.1	La voltamétrie à redissolution anodique à impulsions différentielles (DP-ASV) .....	3
2.1.2	La chronopotentiométrie par redissolution (SCP) .....	3
2.1.3	Les interférences potentielles liées à la présence de matière organique dissoute en solution lors de l'analyse des métaux .....	3
2.2.	La matière organique dissoute utilisée .....	4
2.3.	Protocole expérimental : l'analyse des métaux en présence de matière organique dissoute ...	4
3.	Résultats et discussion.....	5
3.1.	La voltamétrie à redissolution anodique à impulsions différentielles (DP-ASV) .....	5
3.2.	La chronopotentiométrie par redissolution (SCP).....	7
3.3.	Comparaison des deux méthodes en termes d'interférence liées à la présence de matière organique dissoute .....	8
4.	Conclusion et perspectives .....	8
5.	Bibliographie.....	9

## 1. Introduction

Les métaux traces tels que le cuivre, le cadmium, le plomb et le zinc sont des éléments qui peuvent présenter une toxicité importante dans les écosystèmes aquatiques. Il est généralement admis que c'est leur spéciation, c'est-à-dire la forme chimique dans laquelle ils se trouvent, qui dans une certaine mesure, va déterminer leur impact (biodisponibilité et toxicité) et leur devenir dans l'environnement. Il existe une forte affinité entre la matière organique dissoute (MOD) et les métaux traces, la spéciation des métaux dissous est donc fortement influencée par la MOD.

Les rejets urbains de temps de pluie (RUTP), fortement chargés en métaux traces (Meybeck *et al.*, 1998; Bertand-Krajewski *et al.*, 1998; Gromaire *et al.*, 2001) et en MOD (Westerhoff et Anning, 2000; Gromaire *et al.*, 2001; Suárez et Puertas, 2005) ont une influence non négligeable sur les teneurs mais aussi sur la spéciation des métaux dissous dans les milieux récepteurs. L'objectif de ce volet vise à évaluer l'impact des rejets urbains de temps de pluie sur les teneurs en métaux (plomb et zinc) labiles et dissous dans les milieux récepteurs, la Seine dans le cas qui nous intéresse. Les métaux labiles représentent les métaux libres ainsi que les métaux engagés dans des complexes facilement dissociables. La fraction de métal labile nous permet d'estimer de manière plus fine (que la fraction dissoute ou totale) la fraction de métal biodisponible pour les organismes vivants.

Pour évaluer l'impact des RUTP sur les teneurs en métaux dans le milieu récepteur, il est prévu durant cette phase 5 de réaliser des mesures de métaux labiles, dissous et totaux dans le milieu récepteur à l'aval immédiat de rejets de temps de pluie dans le cas de réseau d'assainissement unitaire mais aussi séparatif. La principale difficulté réside dans le fait que la spéciation des métaux en solution

évolue généralement très vite. Pour la mesure des concentrations en métaux dissous, il est impératif de pouvoir filtrer immédiatement après le prélèvement. De même pour la détermination de la concentration en métaux labiles, la mesure doit être effectuée immédiatement après le prélèvement et donc sur site afin de limiter l'évolution de la spéciation des métaux. Il est également nécessaire de pouvoir réaliser des mesures avec un pas de temps réduit afin de mettre en évidence les variations de concentrations en métaux labiles dues aux RUTP qui sont des événements de courte durée.

Pour la réalisation des mesures de métaux labiles, les techniques électrochimiques sont très couramment utilisées et semblent être particulièrement adaptées pour cet usage. En effet, elles permettent d'obtenir des niveaux de quantification extrêmement faibles (généralement inférieurs à la nanomole par litre) compatibles avec des mesures dans les milieux récepteurs. De plus, ce qui est crucial étant donné l'objectif de ce volet, la durée de la mesure est relativement courte ce qui permet de réaliser des mesures avec un pas de temps réduit et donc une fréquence élevée durant l'évènement pluvieux.

Cependant, les techniques électrochimiques les plus fréquemment utilisées, notamment la voltamétrie à redissolution anodique à impulsions différentielles (i.e. DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry) subissent des interférences dues à la présence de matière organique dissoute (MOD) dans les échantillons provenant de milieux aquatiques, ce qui peut entraîner un biais significatif dans les résultats obtenus (Raspor et Valenta, 1988; Soares et Vasconcelos, 1995; Achterberg et Braungardt, 1999; Locatelli et Torsi, 2001; Omanović et Branica, 2003). C'est en raison de ces interférences que nous avons décidé de tester une autre méthode, la chronopotentiométrie par redissolution (i.e. SCP : Stripping ChronoPotentiometry). Cette méthode a été présentée comme une alternative à l'ASV pour la détermination des métaux dans un milieu riche en matière organique (Town et van Leeuwen, 2002b; van Leeuwen et Town 2002). Ces auteurs ont montré que pour la détermination du plomb et du cadmium, la MOD (matière organique naturelle) provoque moins d'interférences en SCP comparée à la DP-ASV.

**L'objectif de cette étude préliminaire** consiste à évaluer les interférences subies par ces deux méthodes électrochimiques en présence de matière organique dissoute afin de choisir, pour la suite du programme, la méthode la plus fiable pour les mesures des métaux labiles en milieu anthropisé. L'originalité de ce travail tient au fait que l'estimation des biais entraînés par les interférences dues à la présence de MOD a été réalisée en présence de matière organique humifiée d'origine naturelle mais également en présence de matière organique urbaine. En effet, en milieu urbanisé, dans les écosystèmes aquatiques fortement anthropisés, la proportion de substances non humiques due aux rejets urbains peut atteindre 60% (Imai *et al.*, 2002 ; Jarusutthirak *et al.*, 2002). Il est donc à notre sens, important de tester l'effet de cette MOD urbaine sur la fiabilité des mesures réalisées à l'aide de ces techniques électrochimiques.

Dans la suite de ce rapport nous présenterons donc les résultats obtenus concernant les mesures de zinc et plomb réalisées en DP-ASV et en SCP dans des milieux riches en MOD.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1. Les méthodes électrochimiques utilisées pour l'analyse des métaux**

Les deux techniques employées ici utilisent l'électrode à goutte de mercure pendante (HMDE Hanging Mercury Drop Electrode) comme électrode de travail. Elle est largement utilisée en raison de ses nombreux avantages, en particulier, sa facilité d'usage et son excellente reproductibilité. Généralement, afin d'augmenter la sensibilité des méthodes électrochimiques, les espèces métalliques à analyser sont préalablement réduites suite à l'imposition d'un potentiel réducteur au niveau de la goutte de mercure. Cette étape, appelée le dépôt, conduit à la préconcentration des métaux dans la goutte de mercure. L'analyse proprement dite est effectuée lors de l'étape de « redissolution anodique » qui consiste à réoxyder les métaux préalablement réduits en imposant des conditions oxydantes (potentiel oxydant dans le cas de la DP-ASV, courant oxydant dans le cas de la SCP).

### **2.1.1 La voltamétrie à redissolution anodique à impulsions différentielles (DP-ASV)**

Dans le cas de la DPASV, la réoxydation est imposée par une augmentation du potentiel dans la goutte de mercure. Une rampe linéaire de potentiel est imposée à laquelle s'ajoutent toutes les 150 à 200 ms des pulsations de faible amplitude ( $\Delta E = 25$  à  $50$  mV) et de durée  $t_p$  (typiquement  $50$  ms). La vitesse de balayage du potentiel est lente ( $5$  à  $25$  mV/s). Le courant est mesuré juste avant et juste après l'application de chaque pulse. Ceci a pour effet de maximiser le courant faradique, qui correspond à l'oxydation des métaux préconcentrés dans la goutte de mercure (proportionnel à la quantité de métal préconcentré dans la goutte), par rapport au courant capacitif (qui ne dépend pas de la concentration du composé analysé). La sensibilité est ainsi fortement augmentée. Le signal analytique mesuré est la différence entre ces 2 courants en fonction du potentiel.

### **2.1.2 La chronopotentiométrie par redissolution (SCP)**

Dans le cas de la SCP, la réoxydation des métaux est provoquée par un courant d'oxydation  $I_{ox}$  constant imposé tandis que le signal analytique mesuré est le temps (temps de transition  $\tau$ ) nécessaire à la réoxydation des métaux préalablement réduits dans la goutte de mercure durant l'étape de dépôt. Cette méthode chronopotentiométrique par redissolution a fait l'objet d'un développement théorique récent pour l'étude de la spéciation (Town et van Leeuwen, 2001; van Leeuwen et Town 2002). Elle permet de limiter les problèmes d'interférences liés à la présence de matière organique (Town et van Leeuwen, 2002a et 2002b). Le courant d'oxydation imposé a été choisi de façon à réaliser les mesures de métaux dans des conditions telles que la totalité du métal accumulé dans la goutte de mercure durant l'étape de préconcentration soit oxydée durant l'étape de réoxydation (courant faible,  $I_{ox}\tau$  constant,  $\tau$  proportionnel à la concentration du métal).

### **2.1.3 Les interférences potentielles liées à la présence de matière organique dissoute en solution lors de l'analyse des métaux**

Lors de l'analyse des métaux labiles en solution, la présence de matière organique dissoute va produire ce que l'on appelle des phénomènes secondaires (Buffle, 1990). Ces phénomènes secondaires sont principalement liés à l'adsorption de macromolécules organiques à la surface de la goutte de mercure. En effet l'adsorption de macromolécules organiques (par exemple les substances humiques des écosystèmes aquatiques) est favorisée par leur hydrophobicité et/ou le gain d'entropie réalisé lors de l'adsorption sur la goutte de mercure. Dans le cadre de ce travail expérimental, les macromolécules organiques étudiées ne sont pas électroactives. Nous considérons également qu'elles ne sont pas complexantes dans la mesure où lors de cette étude préliminaire, les mesures ont été effectuées à pH 2. A ce pH très acide, il est communément admis que la complexation du plomb et du zinc par la MOD des écosystèmes aquatiques est extrêmement faible. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire l'adsorption de macromolécules organiques non électroactives et non complexantes, les phénomènes secondaires potentiels sont :

- **La diminution de la constante de vitesse de transfert de charge du couple métallique  $M^{z+}/M^0$ .** Il apparaît que si la surface de la goutte de mercure est entièrement recouverte de macromolécules organiques, les vitesses réactionnelles de réduction et d'oxydation du métal à la goutte de mercure vont être considérablement diminuées ce qui conduit à une forte diminution du signal analytique mesuré (Buffle, 1990).
- **La modification des conditions physico-chimiques à la surface de l'électrode de travail.** La diffusion des espèces métalliques à mesurer vers l'électrode de travail peut être ralentie si les macromolécules organiques forment un film à la surface de l'électrode. De plus, si les macromolécules organiques sont de même charge que les espèces métalliques qui sont chargées positivement (cations), une répulsion électrostatique peut survenir diminuant également la diffusion des espèces métalliques vers l'électrode de travail. Dans les deux cas, cette diminution du coefficient de diffusion des espèces métalliques se traduit par une baisse du signal analytique (Buffle, 1990).

La MOD présente dans les échantillons affecte donc à la fois les étapes de dépôt et de réoxydation des métaux à analyser et peut donc conduire à une forte baisse du signal analytique mesuré.

## 2.2. La matière organique dissoute utilisée

Dans le cadre de ce travail, nous avons décidé de travailler avec de la MOD issue de milieu naturel mais également de milieu urbain. Les acides fulviques de la rivière Suwannee (Etats-Unis) ont été obtenus auprès de l'International Humic Substances Society (IHSS) et représentent la matière organique humifiée d'origine naturelle. La MOD d'origine urbaine a été obtenue dans le cadre du projet Biomet piloté par le Cereve et dont l'objectif est d'évaluer l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux traces dans les écosystèmes aquatiques fortement anthropisés.

Pour ce faire, plusieurs échantillons ont été prélevés :

- En Marne à Méry/Marne (amont de l'agglomération parisienne) en janvier 2007. Nous considérons que ce site représente un site non urbanisé du bassin de la Seine.
- Dans les effluents de sortie de la station d'épuration (STEP) Seine-Aval en Avril 2006, à l'aval de Paris. Ce site représente une source importante de la MOD urbaine rejetée dans le milieu récepteur.

Pour chacun des ces échantillons, la MOD (filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$ ) a été fractionnée selon des critères de polarité sur des résines chromatographiques placées en série (résines XAD-8 et DAX-4). Trois fractions sont alors obtenues : hydrophobe (HPO), transphilique (TPH) et hydrophile (HPI). Chaque fraction a été purifiée et lyophilisée afin de faciliter sa conservation et son utilisation ultérieure. Les substances fulviques éventuellement présentes sont contenues dans la fraction hydrophobe. La grande difficulté de ce protocole réside dans la purification (c'est-à-dire l'élimination des sels) de la fraction hydrophile. C'est pour cette raison que la MOD hydrophile est généralement très peu étudiée. Dans le cadre de ce travail, en plus des acides fulviques de la rivière Suwannee (*AF Suwannee*), trois fractions ont donc été utilisées :

- La fraction hydrophobe de Mery/Marne (*HPO Méry*)
- La fraction hydrophobe de la STEP Seine-Aval (*HPO STEP*)
- La fraction hydrophile de la STEP Seine-Aval (*HPI STEP*)

Le protocole expérimental détaillé concernant la collecte et le fractionnement de la MOD est détaillé par ailleurs (Pernet Coudrier *et al.*, 2007).

## 2.3. Protocole expérimental : l'analyse des métaux en présence de matière organique dissoute

Le but de ce travail expérimental est d'évaluer les interférences dues à la présence de MOD lors de l'analyse des métaux labiles par voie électrochimique. Deux méthodes électrochimiques différentes ont été testées, la DP-ASV et la SCP. Le zinc et le plomb ont été étudiés en présence de différentes fractions de MOD (d'origine et de polarité différentes).

Les mesures des concentrations en métaux ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat Autolab PGSTAT12 (EcoChemie) contrôlé par un logiciel GPES 4.9, connecté à un poste de mesure Metrohm VA 663. La cellule électrochimique est composée d'une électrode de travail (électrode à goutte de mercure pendante HMDE), d'une électrode de référence (Ag/AgCl/KCl 3M) et d'une électrode auxiliaire en graphite.

L'eau ultra pure MilliQ a été utilisée pour le rinçage et la préparation des solutions. Les solutions métalliques monoélémentaires de plomb et zinc ont été préparées à partir de solutions mères à 1  $\text{g.L}^{-1}$  (Merck, pour analyse). Une solution de  $\text{KNO}_3$  de concentration 0.1  $\text{mol.L}^{-1}$  a servi comme électrolyte support. Les solutions mères de matière organique ont été préparées en diluant 5 mg de

chaque fraction de MOD (*AF Suwannee*, *HPO Méry*, *HPO STEP*, *HPI STEP*) dans 2 ml d'eau ultra pure.

Les expérimentations ont été réalisées à des teneurs différentes en MOD (3 ; 10 et 30 mg.L<sup>-1</sup>) pour chacune des quatre fractions et des deux métaux. La concentration **constante** en métal dans tous les tests est de 5 µg.L<sup>-1</sup>. Dans le but d'évaluer l'impact de la présence de MOD sur les mesures de métaux, les signaux analytiques (l'intensité du pic de réoxydation dans le cas de la DP-ASV et le temps de transition dans le cas de la SCP) obtenus en présence de MOD sont normalisés par rapport au signal analytique obtenu en matrice minérale (sans MOD). Le même travail a été fait pour les deux méthodes électrochimiques.

Les mesures de métaux ont été effectuées à pH 2. Il a été décidé de travailler dans un premier temps à ce pH dans la mesure où nous voulions nous affranchir des effets de complexation des métaux par la MOD. En effet, à pH plus proche des conditions du milieu, le signal analytique est modifié en raison de la complexation des métaux par la MOD. Or, dans le cadre de ce travail, nous voulons étudier uniquement les effets des interférences dues à la MOD et non les effets de la complexation. C'est pourquoi nous nous plaçons à pH 2, ce qui limitera très fortement la complexation des métaux par la MOD et augmentera les interférences dues à la présence de MOD (Town et van Leeuwen, 2002b; van Leeuwen et Town 2002)

Avant analyse, les solutions sont dégazées pendant 600 secondes par un flux d'azote afin d'éliminer l'oxygène. Pour les deux méthodes, le dépôt des métaux (préconcentration) est fait à -1,2 V/ECS pour le zinc et à -0,8 V/ECS pour le plomb pendant 180 secondes sous agitation, suivie par un temps d'équilibre de 10 secondes avant la réoxydation. Pour la SCP, le courant d'oxydation imposé est de 2.10<sup>-9</sup> A et pour la DP-ASV, les paramètres principaux utilisés sont les suivants : une amplitude de 25 mV et une vitesse de balayage de 10 mV/s.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. La voltamétrie à redissolution anodique à impulsions différentielles (DP-ASV)

La figure 1 présente la variation du signal normalisé en fonction des concentrations des différentes fractions MOD pour le zinc et le plomb.

Pour les deux métaux, nous constatons une baisse du signal analytique en présence de MOD. Cette diminution varie toutefois selon le métal et la fraction de MOD considérés.

C'est dans le cas du **zinc** que la diminution du signal est la plus forte. En effet en présence de 10 mg.L<sup>-1</sup> de MOD, la diminution du signal est de l'ordre de 90% en présence de la fraction *HPO STEP* et de plus de 95% en présence des fractions *HPO Méry* et *HPI STEP*. La diminution du signal est plus faible en présence des *AF Suwannee* mais elle atteint tout de même 75%. En présence de 30 mg.L<sup>-1</sup> de MOD, il n'y a pas d'évolution significative du signal analytique comparé aux valeurs obtenues avec 10 mg.L<sup>-1</sup> de MOD. Notons que même pour des concentrations de MOD plus faibles mais plus représentatives du milieu c'est-à-dire 3 mg.L<sup>-1</sup> (≈ 1,5 mgC.L<sup>-1</sup>), le signal normalisé diminue déjà très fortement (-50% pour la fraction *AF Suwannee* à -80% pour les fractions *HPI STEP*, *HPO Méry* et *HPO STEP*).

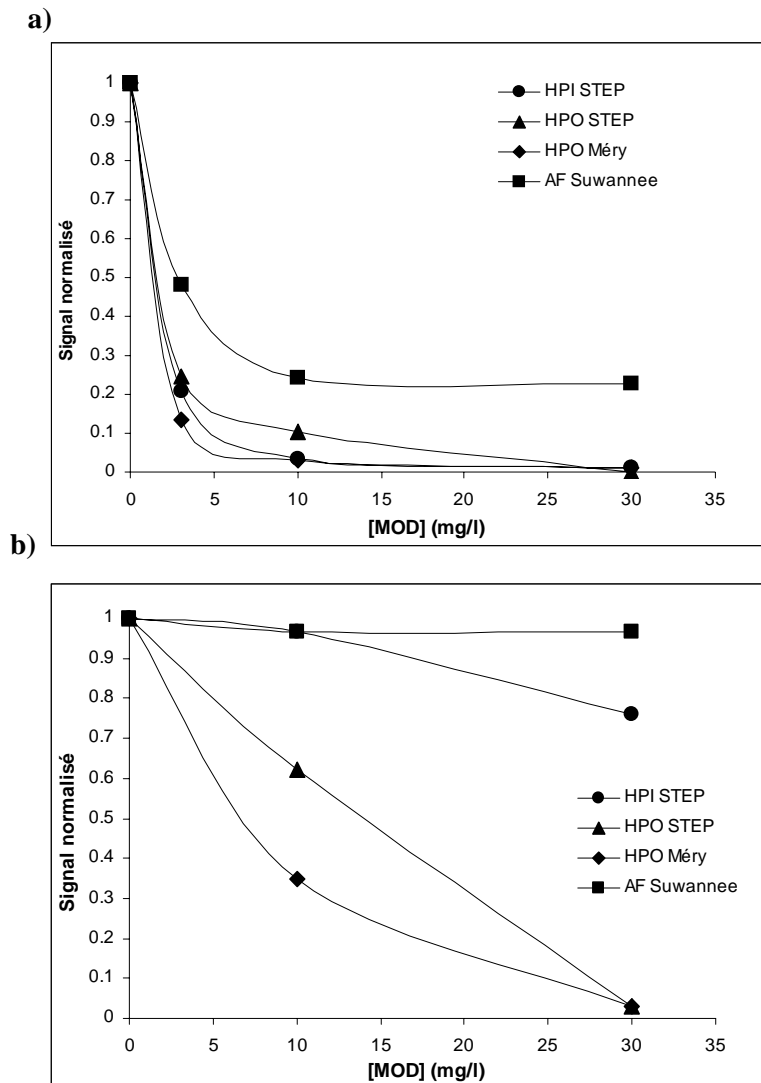


Figure 1: Evolution du signal normalisé en fonction de la concentration en MOD pour (a) le zinc ( $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), (b) le plomb ( $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) en DP-ASV.

Pour le **plomb**, le signal analytique n'évolue que très peu en présence des *AF Suwannee* et *HPI STEP* (diminution limitée à 25% en présence de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de *HPI STEP*). Pour les fractions *HPO Méry* et *HPO STEP*, la diminution du signal analytique est plus importante (environ -50% à  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  et disparition quasi-totale du signal analytique à  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ) mais reste plus limitée que dans le cas du zinc, en tout cas pour des concentrations de MOD de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

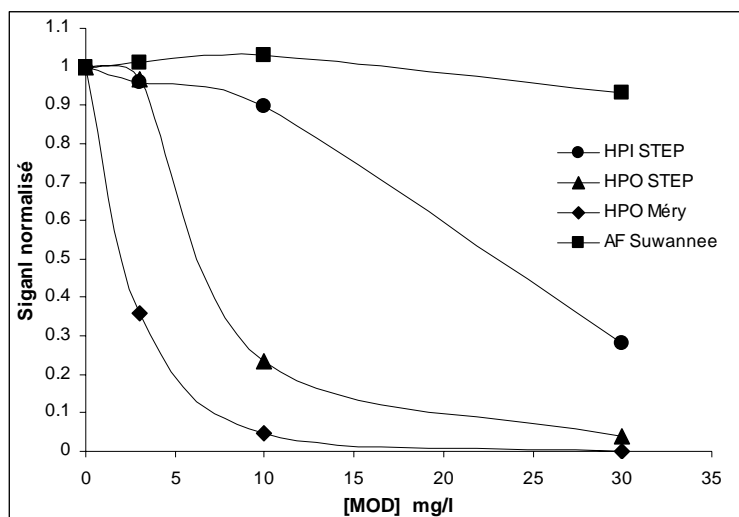
D'une manière générale, les fractions collectées dans le bassin de la Seine provoquent une diminution du signal beaucoup plus importante que la fraction *AF Suwannee*, plus représentative des fractions humifiées du milieu naturel. Cela semble tout à fait cohérent si l'on émet l'hypothèse que les interférences sont dues à l'adsorption de la MOD sur la goutte de mercure. En effet, pour des potentiels inférieurs à  $-0.6 \text{ V}$  (comme c'est le cas dans ce travail), des études antérieures ont montré que les acides fulviques ne sont pas adsorbés sur la goutte de mercure (Raspor et Valenta, 1988). En effet, à ces potentiels inférieurs à  $-0,6\text{V}$ , la goutte est chargée négativement, donc seuls les groupes positifs (comme les groupes amines) sont attirés. Or ces derniers sont peu présents sur les acides fulviques. Cela pourrait expliquer que la fraction *AF Suwannee* provoque une moindre diminution du signal normalisé. A l'opposé, ces groupements amines pourraient être présents en quantité importante sur nos fractions de MOD prélevées dans le bassin de la Seine comme semblent le suggérer les pourcentages massiques importants en azote dans ces fractions (3%, 5% et 12,3% d'azote

respectivement pour les fractions *HPO Méry*, *HPO STEP* et *HPI STEP*) contre seulement 0.7% d'azote pour *AF Suwannee*.

### 3.2. La chronopotentiométrie par redissolution (SCP)

La figure 2 présente la variation du signal normalisé en fonction des concentrations des différentes fractions de MOD pour le zinc et le plomb.

a)



b)

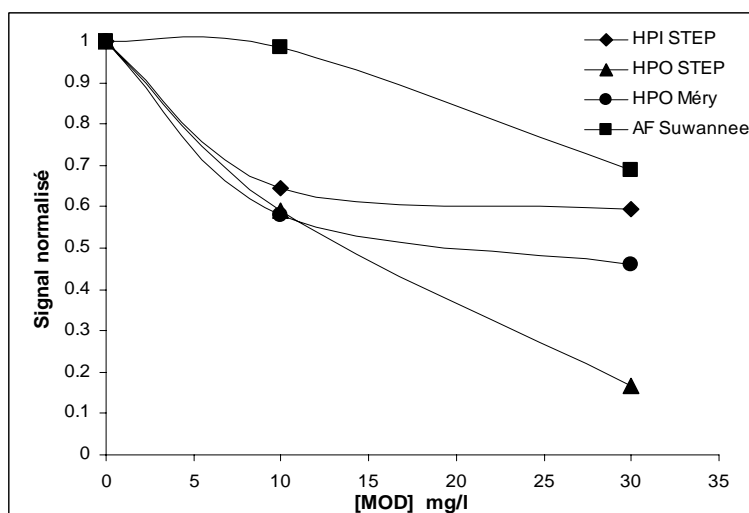


Figure 2: Evolution du signal normalisé en fonction de la concentration en MOD pour (a) le zinc ( $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et (b) le plomb ( $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), en SCP.

Comme en DP-ASV, nous constatons une baisse du signal analytique en présence de MOD. Cette diminution varie toutefois selon le métal et la fraction de MOD considérés.

Globalement, c'est dans le cas du **zinc** que la diminution du signal est la plus forte. Toutefois, dans le cas de la fraction *AF Suwannee*, il n'y a pas de baisse significative du signal normalisé jusqu'à des concentrations de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ . Pour les trois fractions issues du bassin de la Seine, la diminution du signal normalisé est importante puisqu'elle dépasse 60% pour la fraction *HPI STEP* et même 90% pour les fractions *HPO Méry* et *HPO STEP* à  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nous pouvons constater que pour des concentrations de MOD plus représentatives du milieu récepteur, c'est-à-dire  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\approx 1,5 \text{ mgC.L}^{-1}$ ), le signal normalisé ne diminue plus de manière significative excepté pour la fraction *HPO Méry* (-65%).

Pour le **plomb**, contrairement au zinc, il y a une baisse de signal en présence de la fraction *AF Suwannee* mais à des concentrations importantes de MOD (30 mg.L<sup>-1</sup>). Pour les autres fractions, à 10 mg.L<sup>-1</sup>, la diminution du signal normalisé est de l'ordre de 40% et atteint même, à 30 mg.L<sup>-1</sup>, 80% pour la fraction *HPO STEP* tandis qu'elle reste stable pour les fractions *HPI STEP* et *HPO Méry*.

### 3.3. Comparaison des deux méthodes électrochimiques en termes d'interférence liées à la présence de matière organique dissoute

Dans le cas du **plomb**, les deux méthodes électrochimiques sont sujettes aux interférences en présence de MOD, probablement due à l'adsorption de cette dernière sur la goutte de mercure. Toutefois, à la concentration de MOD la plus proche de celle du milieu récepteur (les tests à 3 mg.L<sup>-1</sup> de MOD n'ont pas été réalisés dans le cas du plomb), c'est-à-dire 10 mg.L<sup>-1</sup> ( $\approx 5$  mgC.L<sup>-1</sup>), la diminution du signal normalisé semble très légèrement plus faible en SCP qu'en DP-ASV. Cependant, étant données les très faibles concentrations en plomb labile dans le milieu récepteur ( $\approx 0,1$   $\mu$ g.L<sup>-1</sup>) et la meilleure sensibilité de la DP-ASV, il est probable que nous soyons amenés à privilégier l'utilisation de la DP-ASV pour la mesure du plomb dans le milieu récepteur.

Dans le cas du **zinc**, les résultats obtenus sont bien meilleurs en SCP à toutes les concentrations de MOD et pour toutes les fractions (et particulièrement aux concentrations de MOD les plus représentatives du milieu, c'est-à-dire 3 mg.L<sup>-1</sup> et 10 mg.L<sup>-1</sup>). De plus, la SCP possède d'autres avantages que nous n'avons pas pu mettre ici en évidence en raison du pH acide choisi pour nos mesures. En effet cette technique permet d'obtenir des pics mieux résolus et évite dans une large mesure l'adsorption induite qui provoque une augmentation du signal analytique qui n'est plus proportionnel à la concentration en métaux labiles en solution. Enfin, les concentrations en zinc labile dans le milieu récepteur ( $\approx 10$   $\mu$ g.L<sup>-1</sup>) sont largement compatibles avec des mesures en SCP.

## 4. Conclusion et perspectives

Les mesures des concentrations métalliques dans le milieu naturel après des épisodes de rejets urbains de temps de pluie sont nécessaires afin d'évaluer leur impact sur l'environnement. Les techniques électrochimiques, notamment voltamétriques (DPASV,...) ont largement été utilisées dans le passé. Toutefois, il est connu que ces techniques présentent des biais en présence de matière organique dissoute. En effet, la MOD peut provoquer des interférences notamment lorsqu'elle s'adsorbe sur l'électrode de travail, souvent une goutte de mercure.

Dans le cadre de cette étude, nous avons mis en évidence les interférences liées à la présence de MOD pour deux techniques électrochimiques, la DP-ASV et la SCP. Cette seconde méthode est présentée comme étant, dans certaines conditions, moins sujette aux interférences liées à la MOD présente en solution. Dans nos conditions expérimentales, nous avons pu effectivement montrer que la SCP était moins sujette aux interférences liées à la présence de MOD pour l'analyse du zinc et du plomb. C'est donc cette méthode qui sera utilisée dans le cadre du Piren-Seine pour mesurer les concentrations de zinc labile dans le milieu récepteur lors des rejets urbains de temps de pluie. Dans le cas du plomb, des tests doivent être effectués en 2008 concernant la sensibilité de la SCP, mais il est probable que nous soyons amenés à réaliser les mesures en DP-ASV étant donnée la meilleure sensibilité de cette méthode et les très faibles niveaux de concentration en plomb labile dans le milieu récepteur.

Nous avons également montré que les interférences dépendaient assez fortement du type de MOD en solution et ce quelque soit la méthode électrochimique utilisée (SCP ou DP-ASV). En effet, pour les fractions fortement humifiées (acides fulviques de la rivière Suwannee), les interférences étaient systématiquement beaucoup moins importantes que pour des fractions probablement moins humifiées prélevées dans le bassin de la Seine à l'amont de l'agglomération parisienne et dans les effluents de sortie de la station d'épuration Seine-Aval (représentatives de la MOD présente dans les écosystèmes aquatiques fortement anthropisés). Ceci étant probablement dû à des caractéristiques physico-chimiques différentes pour ce type de matière organique.



## 5. Bibliographie

- Achterberg E. et Braungardt C. (1999). Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Analytica Chimica Acta*, **400**: 381-397
- Bertrand-Krajewski J.-L., Chebbo G. et Saget A. (1998). Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon. *Water Research*, **32**(8):2341-2356.
- Buffle J. (1990). Complexation reactions in aquatic system: an analytical approach. *Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry*.
- Gromaire M. C., Garnaud S., Saad M. et Chebbo G. (2001). Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Research*, **35**:521-533.
- Imai A., Fukushima T., Matsushige K., Kim Y.-H. et Choi K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment. *Water Research*, **36**:859-870.
- Jarusutthirak C., Amy G. et Croue J.-P. (2002). Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes. *Desalination*, **145**(1-3):247-255
- Locatelli C. et Torsi G. (2001). Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **509**: 80-89
- Meybeck M., De Marsily G. et Fustec E. (1998). *La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*. Elsevier. 749 pages.
- Omanović D. et Branica M. (2003). Pseudopolarography of trace metals: Part I. The automatic ASV measurements of reversible electrode reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **543** (1):83-92
- Pernet-Coudrier B., Varrault G., Clouzot L., Rousselot O., Tusseau-Vuillemin M.-H. et Mouchel J.-M. (2007) ; Caractérisation de la matière organique dissoute des rejets d'une importante station d'épuration et influence sur la biodisponibilité du cuivre. *TSM (Techniques-Sciences-Méthodes)*, **11** :35-42
- Raspor B. et Valenta P. (1988). Adsorption of humic substances isolated from marine and estuarine sediments. *Marine Chemistry*, **25**:211-226
- Soares H. M. V. M. et Vasconcelos M. T. S. D (1995). Potentiometric stripping analysis vs. differential pulse anodic stripping voltammetry for copper (II) analysis at relatively positive deposition potential. *Analytica Chimica Acta*, **303**:255-263
- Suárez J. et Puertas J. (2005). Determination of COD, BOD and suspended solids loads during combined sewer overflow (CSO) events in some combined catchments in Spain. *Ecological Engineering*, **24**:201-219.
- Town R.M. et Van Leeuwen H.P. (2001). Fundamental features of metal ion determination by stripping chronopotentiometry *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **509**, 58-65
- Town R.M. et Van Leeuwen H.P. (2002a). Effects of adsorption in stripping chronopotentiometric metal speciation analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **523** (1):1-15.
- Town R.M. et Van Leeuwen H.P. (2002b). Significance of wave form parameters in stripping chronopotentiometric metal speciation analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **535** (1): 11-25
- Van Leeuwen H.P. et Town R.M. (2002). Elementary features of depletive stripping chronopotentiometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **535** (1):1-9.
- Westerhoff P. et Anning D. (2000). Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona : influence of urbanization. *Journal of Hydrology*, **236**:202-222.