

Université de Montréal

Variations spatio-temporelles et biodisponibilité des métaux traces dans le panache de
dispersion des effluents de la Ville de Montréal

par
Adina Boeriu

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en chimie

mai, 2007

©, Adina Boeriu, 2007



21
3
U54
2007
V-036

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Variations spatio-temporelles et biodisponibilité des métaux traces dans le panache de
dispersion des effluents de la Ville de Montréal

Présenté par :

Adina Boeriu

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Karen Waldron
présidente

Sébastien Sauvé
directeur de recherche

Christian Gagnon
codirecteur de recherche

Dominic Rochefort
membre du jury

SOMMAIRE

La caractérisation et la compréhension de la dynamique des transformations des métaux traces dans le panache de dispersion des effluents de la ville de Montréal ont été ciblées afin d'évaluer leur risque écotoxicologique.

Pour étudier la mobilité et la biodisponibilité des métaux, des travaux de spéciation chimique ont été accomplis sur le Cd, le Co, le Cr, le Ni, le Pb, le Cu et le Zn. Les concentrations de fractions métalliques totale, totale dissoute et labile ont été analysées suite à des travaux réalisés au laboratoire et *in situ*. Pour le dosage de la fraction métallique labile, potentiellement biodisponible, la technique de *Diffusive gradients in thin films* (DGT – gradients diffusifs en couches minces) a été employée. Cinq stations d'échantillonnage ont servi pour l'étude des niveaux de concentrations et des profils spatio-temporels des diverses fractions métalliques. Les niveaux des concentrations le long du panache couvrent des intervalles relativement étendus et les profils des variations spatiales de toutes les formes métalliques suivent généralement le même patron, caractérisé par une augmentation nette des concentrations en aval près du point de rejet, suivie d'une diminution rapide vers les niveaux de la station contrôle et une éventuelle légère tendance ascendante enregistrée pour les fractions dissoutes et labiles à 9 km en aval du point de rejet. Les processus de transformations des espèces métalliques ne sont pas le résultat unique de la dilution et les caractéristiques physico-chimiques du milieu et les processus géochimiques semblent influencer le devenir des métaux traces dans les effluents urbains. L'analyse de la variation temporelle suggère une légère variation d'un échantillonnage à l'autre. Les résultats des applications DGT indiquent une bonne applicabilité de la technique *in situ*, mais les résultats semblent moins fiables lors des applications DGT au laboratoire. L'ensemble des résultats obtenus recommande l'approche DGT comme un performant outil de spéciation des métaux traces applicable *in situ* dans les effluents urbains à la condition qu'un mode opératoire approprié et qu'un design expérimental adéquat soient fidèlement suivis.

Mots clés : Effluents urbains; Métaux traces; Spéciation; Biodisponibilité; DGT; Profils spatio-temporels

SUMMARY

The present study characterizes the dynamic transformations of trace metals and aims to evaluate the ecotoxicological risks generated by the dispersion plume of the waste water effluent of the city of Montreal.

The analysis of the mobility and the bioavailability has been accomplished through chemical speciation experiments of the following elements: Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Cu and Zn. The concentration of the total metallic fraction, total dissolved and the labile fraction were analyzed both by *in situ* and laboratory experiments. The *Diffusive gradients in thin films* (DGT) technique was chosen for the quantification of the labile metallic fraction, which is potentially bioavailable. The study of the concentration levels and the spatial-temporal profiles of the metallic fractions was based on five sampling sites. The concentration levels along the plume cover relatively large intervals and the spatial variation profiles of all metallic forms generally follow the same pattern, characterized by a sharp increase downstream and near the exhaust point. The pattern decreases rapidly until it reaches the levels of the reference site and then in some cases a slight increase tendency of the dissolved and labile fractions is observed in the first 9 kilometres downstream of the exhaust point. The transformation processes of the metallic species is not the unique result of dilution; as the physical and chemical features of the environment and geochemical processes also seem to influence the fate of the trace metals in urban effluents. The temporal variation analysis suggests minor differences from one sample series to another. The results obtained through DGT experiments show a good applicability for the *in situ* technique, but is less viable for laboratory applications. The overall results point to the DGT technique as a state-of-the-art tool in trace metal speciation when employed in *in situ* conditions of urban effluents but requires a strict manipulation protocol and experimental design.

Keywords: Urban effluents, Trace metals, Speciation, Bioavailability, DGT, Spatial-temporal profiles.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iii
SUMMARY	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xiii
REMERCIEMENTS	xvii
I. INTRODUCTION	1
I.1. Problème environnementale et analytique	1
I.2. Effluents urbains	3
I.2.1. Perception de la problématique des effluents au Québec et actions entreprises	4
I.2.2. Sources et composition des effluents	5
I.2.3. Effets environnementaux des métaux traces apportés par les effluents... 6	
I.2.4. Potentiel toxiques des effluents en Amérique de Nord et dans le monde	10
I.2.5. Niveau des concentrations des métaux dans les eaux du tronçon fluvial du Saint-Laurent et dans d'autres cours d'eau du monde	13
I.3. Métaux dans les milieux aquatiques	15
I.3.1. Risque Écotoxicologique, Biodisponibilité et Spéciation Chimique	15
I.3.2. Influence de la composition chimique et d'autres paramètres physico- chimiques du milieu aqueux sur la biodisponibilité.....	18
I.3.3. Techniques de Spéciation Chimique	21
I.3.4. La pertinence de l'étude et de la surveillance des écosystèmes aquatiques <i>in situ</i>	24

I.3.5.	Techniques de spéciation <i>in situ</i>	26
I.4.	Diffusive Gradients in Thin Films (DGT)	27
I.4.1.	Principe de fonctionnement.....	27
I.4.2.	Spéciation chimique par DGT.....	37
II.	MÉTHODOLOGIE ET INSTRUMENTATION	41
II.1.	Échantillonnage.....	41
II.1.1.	DGT <i>in situ</i>	41
II.1.2.	DGT au laboratoire	45
II.2.	Préparation des dispositifs DGT (<i>Diffusive Gradients in Thin Films</i>).....	47
II.2.1.	Synthèse d'un gel de Fye 15.8%T et 5.1%C.....	48
II.2.2.	Synthèse de la résine-gel.....	49
II.2.3.	Assemblage des dispositifs DGT	50
II.2.4.	Déploiement des assemblages DGT.....	51
II.3.	Préparation des solutions.....	54
II.4.	Préparation des échantillons.....	56
II.5.	Instrumentation	58
II.6.	Traitement des données.....	61
II.6.1.	Traitement des données des analyses faites sur ICP-MS.....	67
II.6.2.	Détermination du métal labile (ML_{DGT}).....	68
II.6.3.	Détermination de MT et de MTD (<i>Séries C et D</i>)	72
II.6.4.	Assignations de MT et de MTD pour les <i>Séries A et B</i>	73
II.6.5.	Usage du test Q	76
III.	RÉSULTATS ET DISCUSSION	78
III.1.	Niveaux des concentrations des métaux	78
III.1.1.	Intervalles des niveaux concentrations des différentes formes métalliques et leur comparaison à des niveaux rencontrés dans d'autres rivières du monde.....	78
III.2.	Estimation de la biodisponibilité des métaux traces dans le panache de dispersion des effluents urbains	81
III.2.1.	Mesures <i>in situ versus</i> mesures au laboratoire.....	81
III.2.2.	L'impact du phénomène de <i>biofouling</i>	83

III.3.	Variation spatiale et temporelle des concentrations des différentes formes métalliques	89
III.3.1.	Comparaison des profils de l'évolution spatiale des différentes formes métalliques spécifiques à chaque métal – étude individuelle de chaque série d'échantillonnage.....	90
III.3.2.	Étude de la variation temporelle des niveaux des concentrations et de l'évolution spatiale des différentes formes métalliques - étude comparative des séries d'échantillonnage	100
III.3.3.	Variation spatiale et temporelle du carbone organique dissous et des anions	100
III.4.	Spéciation des métaux traces - étude individuelle de chaque élément trace	104
III.4.1.	Chrome.....	105
III.4.2.	Cadmium.....	107
III.4.3.	Cobalt.....	110
III.4.4.	Cuivre.....	112
III.4.5.	Nickel	114
III.4.6.	Plomb	116
III.4.7.	Zinc	119
IV.	CONCLUSION.....	122
V.	BIBLIOGRAPHIE.....	126
ANNEXE 1	<u>i-1</u>
ANNEXE 2	<u>ii-1</u>
ANNEXE 3	<u>iii-1</u>
ANNEXE 4	<u>iv-1</u>

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. Effets écologiques et socioéconomiques des métaux toxiques apportés par les effluents urbains dans les plans d'eau (adapté de Environnement Canada, 2001)	7
Tableau II. Concentration moyenne annuelle et bilan massique annuel des métaux dans l'eau traitée à la station d'épuration pour 1993 et 1994 (adapté de Cejka, 2003)....	12
Tableau III. Intervalles des concentrations des métaux dissous dans le fleuve Saint-Laurent (de Cornwall à Québec) ainsi que dans différents cours d'eau du monde entier.....	14
Tableau IV. Classification des techniques de séparation en laboratoire	24
Tableau V. Répartition des assemblages DGT: <i>Série A et Série B</i> sur les stations d'échantillonnage	43
Tableau VI. Nombre d'applications DGT - <i>Série C et Série D</i> - réalisées par échantillon aqueux ponctuel	46
Tableau VII. Composition de la solution combinée utilisée pour la préparation de l'éluant.....	55
Tableau VIII. Historique des activités entreprises lors des sorties sur le fleuve.....	63
Tableau IX. Synthèse des mesures réalisées ou transférées pour chaque série des applications DGT <i>in situ</i>	65
Tableau X. Synthèse des mesures réalisées ou transférées pour chaque série des applications DGT au laboratoire	66
Tableau XI. Niveaux des concentrations mesurées des différentes formes métalliques ($\mu\text{g/L}$)	78
Tableau XII. Facteurs d'enrichissement des métaux traces entre l'amont et l'aval engendrés par les effluents urbains dans le fleuve Saint-Laurent	80
Tableau XIII. Concentrations des fractions métalliques dissoutes dans les effluents de la Ville de Montréal	81
Tableau XIV. Concentrations des métaux labiles obtenues suite à des mesures par DGT <i>in situ</i>	84

Tableau XV. Concentrations des métaux labiles obtenues suite à des mesures par DGT
au laboratoire.....86

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Relations entre les composantes d'un système aquatique et leur influence sur le comportement et le devenir des métaux traces (concentration, distribution, biodisponibilité et effets).....	8
Figure 2. Exemple d'une répartition du MT entre les fractions MTD, ML et la phase particulaire.....	20
Figure 3. Vue transversale d'un DGT.....	28
Figure 4. Modélisation du gradient de concentration en solution d'un ion dans un DGT déployé dans une solution bien agitée.....	30
Figure 5. Principe de la spéciation chimique par DGT (adaptée de Zhang et Davison, 1995) où M est l'ion métallique libre, ML le complexe métallique labile et ML' le complexe métallique non-labile	38
Figure 6. L'emplacement des stations d'échantillonnage (GRU 1 à GRU 5) le long du panache de dispersion de l'effluent de la Ville de Montréal dans le fleuve Saint-Laurent	42
Figure 7. Déploiement des assemblages DGT <i>in situ</i>	52
Figure 8. Déploiement d'un assemblage DGT au laboratoire.....	53
Figure 9. Logistique de l'assignation de MT pour les <i>Séries A et B (in situ)</i> par rapport aux mesures au laboratoire. Protocole identique pour MTD.	75
Figure 10. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale –MT– selon la distance du point de rejet (<i>Série C-1mm</i> d'échantillonnage).....	91
Figure 11. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale dissoute –MTD –selon la distance du point de rejet (<i>Série C-1 mm</i> d'échantillonnage).....	91
Figure 12. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale –MT– selon la distance du point de rejet (<i>Série C-0.4 mm</i> d'échantillonnage).....	92
Figure 13. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale dissoute –MTD –selon la distance du point de rejet (<i>Série C-0.4 mm</i> d'échantillonnage).....	92

Figure 14. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale – <i>MT</i> - selon la distance du point de rejet (<i>Série D-1 mm</i> d'échantillonnage).....	93
Figure 15. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale dissoute – <i>MTD</i> -selon la distance du point de rejet (<i>Série D-1 mm</i> d'échantillonnage).....	93
Figure 16. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale – <i>MT</i> - selon la distance du point de rejet (<i>Série D 0.4mm</i> d'échantillonnage).....	94
Figure 17. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale dissoute – <i>MTD</i> -selon la distance du point de rejet (<i>Série D- 0.4mm</i> d'échantillonnage).....	94
Figure 18. Variation spatiale et temporelle du carbone organique dissous.....	102
Figure 19. Variation spatiale et temporelle de Cl ⁻	102
Figure 20. Variation spatiale et temporelle de NO ₃ ⁻	102
Figure 21. Variation spatiale et temporelle de SO ₄ ²⁻	103
Figure 22. Variation des fractions de Cr selon la distance du point de rejet – <i>Série A</i> ...106	
Figure 23. Variation des fractions de Cr selon la distance du point de rejet – <i>Série B</i> ...106	
Figure 24. Variation des fractions de Cr selon la distance du point de rejet – <i>Série C</i> ...106	
Figure 25. Variation des fractions de Cr selon la distance du point de rejet – <i>Série D</i> ..106	
Figure 26. Variation des fractions de Cd selon la distance du point de rejet – <i>Série A</i> ..108	
Figure 27. Variation des fractions de Cd selon la distance du point de rejet – <i>Série B</i> ..108	
Figure 28. Variation des fractions de Cd selon la distance du point de rejet – <i>Série C</i> ..108	
Figure 29. Variation des fractions de Cd selon la distance du point de rejet – <i>Série D</i> ..108	
Figure 30. Variation des fractions de Co selon la distance du point de rejet – <i>Série A</i> ..111	
Figure 31. Variation des fractions de Co selon la distance du point de rejet – <i>Série B</i> ..111	
Figure 32. Variation des fractions de Co selon la distance du point de rejet – <i>Série C</i> ..111	
Figure 33. Variation des fractions de Co selon la distance du point de rejet – <i>Série D</i> ..111	
Figure 34. Variation des fractions de Cu selon la distance du point de rejet – <i>Série A</i> ..113	
Figure 35. Variation des fractions de Cu selon la distance du point de rejet – <i>Série B</i> ..113	
Figure 36. Variation des fractions de Cu selon la distance du point de rejet – <i>Série C</i> ..113	
Figure 37. Variation des fractions de Cu selon la distance du point de rejet – <i>Série D</i> ..113	
Figure 38. Variation des fractions de Ni selon la distance du point de rejet – <i>Série A</i> ...115	

- Figure 39. Variation des fractions de Ni selon la distance du point de rejet –*Série B*... 115
- Figure 40. Variation des fractions de Ni selon la distance du point de rejet –*Série C*... 115
- Figure 41. Variation des fractions de Ni selon la distance du point de rejet –*Série D* .. 115
- Figure 42. Variation des fractions de Pb selon la distance du point de rejet –*Série A*... 117
- Figure 43. Variation des fractions de Pb selon la distance du point de rejet –*Série B*... 117
- Figure 44. Variation des fractions de Pb selon la distance du point de rejet –*Série C* .. 117
- Figure 45. Variation des fractions de Pb selon la distance du point de rejet –*Série D* .. 117
- Figure 46. Variation des fractions de Zn selon la distance du point de rejet –*Série A* .. 120
- Figure 47. Variation des fractions de Zn selon la distance du point de rejet –*Série B* .. 120
- Figure 48. Variation des fractions de Zn selon la distance du point de rejet –*Série C* .. 120
- Figure 49. Variation des fractions de Zn selon la distance du point de rejet –*Série D*.. 120

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A	Aire d'exposition
%C	Pourcentage massique «crosslinker» d'agent réticulant
C₀	Concentration des ions métallique à l'interface résine-gél de diffusion
C_a	Concentration de la fraction métallique dans la solution de déploiement
C_e	Concentration des ions dans l'éluant dilué
C_c	Concentration de la fraction métallique labile corrigée pour le phénomène de « <i>biofouling</i> »
\bar{C}_c	Moyenne des concentrations de la fraction métallique labile corrigées pour le phénomène de « <i>biofouling</i> »
COD	Carbone organique dissous
D	Coefficient de diffusion
D_f	Coefficient de diffusion dans le filtre
D_g	Coefficient de diffusion dans le gel
D_w	Coefficient de diffusion dans l'eau
DBL	« Diffusive boundary layer » Frontière de la couche de diffusion
DBO	Demande biologique en oxygène
DET	«Diffusive Equilibration in Thin Films» Équilibre de diffusion en couches minces
DGT	«Diffusive Gradients in Thin Films» Gradients de diffusion en couches minces
DGT-0.4mm	Dispositifs DGT munis des gels de diffusion de ≈ 0.4 mm épaisseur
DGT-1mm	Dispositifs DGT munis des gels de diffusion de ≈ 1.0 mm épaisseur
EDTA	«Ethylenediaminetetraacetic acid» Acide éthylènediaminetétraacétique
f_e	Facteur d'élution
f_{MT}	Facteur d'enrichissement de la fractione métallique totale
f_{MTD}	Facteur d'enrichissement de la fractione métallique totale dissoute
f_{ML}	Facteur d'enrichissement de la fractione métallique labile par DGT
F	Flux

F_M	Flux de métal
\overline{F}_M	Flux de métal intégré sur la période de déploiement des dispositifs DGT
$F_{M(DGT-0.4mm)}$	Flux de métal déterminé à partir des applications DGT-0.4mm
$\overline{F}_{M(DGT-0.4mm)}$	Flux de métal intégré sur la période de déploiement des dispositifs DGT (munis de gels de diffusion de ≈ 0.4 mm épaisseur)
$F_{M(DGT-1mm)}$	Flux de métal déterminé à partir des applications DGT-1mm
$\overline{F}_{M(DGT-1mm)}$	Flux de métal intégré sur la période de déploiement des dispositifs DGT (munis de gels de diffusion de ≈ 1.0 mm épaisseur)
FIAM	«Free Ion Activity Model» Modèle de l'Activité de l'Ion Libre
Δg	Épaisseur de la couche de diffusion
Δg_1	Épaisseur de la couche de diffusion du dispositif DGT-1mm
Δg_2	Épaisseur de la couche de diffusion du dispositif DGT-0.4mm
ICP-MS	«Inductively-coupled plasma – Mass spectrometry» Spectrométrie de masse à ionisation par plasma induit
K_d	Coefficient de partage
LD	Limite de détection
LDm	Limite de détection de la méthode
$m_{\text{acrylamide}}$	Masse d'acrylamide
$m_{\text{agent-liant}}$	Masse d'agent-liant
$m_{\text{bis-acrylamide}}$	Masse d'acrylamide
M_{inerte}	Fraction métallique inerte
$M_{\text{lié}}$	Fraction métallique liée
$m_{M^{z+}}$	Masse des ions métalliques libres concentrés sur la résine-gel
$\overline{m}_{M^{z+}}$	Masse moyenne des ions métalliques libres
$m_{1M^{z+}}$	Masse des ions métalliques libres concentrés sur la résine-gel lorsque des dispositifs DGT-1.0 mm sont utilisés
$m_{2M^{z+}}$	Masse des ions métalliques libres concentrés sur la résine-gel lorsque des dispositifs DGT-0.4 mm sont utilisés
$m_{\text{monomère}}$	Masse de monomère

MEF	Ministère de l'Environnement et de la Faune
ML	Concentration de la fraction de métal labile
ML_{DGT}	Concentration de la fraction de métal labile mesurée par la technique de DGT
\overline{ML}_{DGT}	Concentration de la fraction de métal labile intégrée sur la période de déploiement des dispositifs DGT
ML_{DGT-0.4mm}	Concentration de la fraction de métal labile mesurée par la technique de DGT (dispositifs DGT-0.4mm)
$\overline{ML}_{DGT-0.4mm}$	Concentration de la fraction de métal labile intégrée sur la période de déploiement des dispositifs DGT (munis de gels de diffusion de ≈ 0.4 mm épaisseur)
ML_{DGT-1mm}	Concentration de la fraction de métal labile mesurée par la technique de DGT (dispositifs DGT-1.0mm)
$\overline{ML}_{DGT-1mm}$	Concentration de la fraction de métal labile intégrée sur la période de déploiement des dispositifs DGT (munis de gels de diffusion de ≈ 1.0 mm épaisseur)
MT	Concentration de la fraction de métal total
MT_{ap}	Concentration de la fraction de métal total mesurée après des applications DGT
MT_{av}	Concentration de la fraction de métal total mesurée avant des applications DGT
MT-0.4mm	Concentration de la fraction de métal total mesurée dans des échantillons où des applications DGT-0.4mm ont été effectuées
MT-1mm	Concentration de la fraction de métal total mesurée dans des échantillons où des applications DGT-1.0mm ont été effectuées
MTD	Concentration de la fraction de métal total dissous
MTD_{av}	Concentration de la fraction métal total dissout mesurée avant des applications DGT
MTD_{ap}	Concentration de la fraction de métal total dissout mesurée après des applications DGT

MTD-0.4mm	Concentration de la fraction de métal total dissous mesurée dans des échantillons où des applications DGT-0.4 ont été effectuées
MTD-1mm	Concentration de la fraction de métal total dissous mesurée dans des échantillons où des applications DGT-1.0mm ont été effectuées
M^{z+}	Forme ionique libre du métal
PAEM	Projet d'assainissement des eaux usées
Q_{exp}	paramètre de Dixon
t	Temps
t₀	Moment de déploiement des DGT- <i>Série A</i>
t₆	Moment de récupération des DGT- <i>Série A</i> et de déploiement des DGT- <i>Série B</i>
t₁₂	Moment de récupération des DGT- <i>Série B</i>
T	Température absolue
%T	Pourcentage volumique de monomère total
TEMED	N, N, N', N'-tétraméthylethylènediamine
TOC	«Total organic carbon» Carbon organique total
x_n	Valeur la plus proche d'un résultat suspect
x_q	Résultat suspect
V_e	Volume d'élution
V_g	Volume de gel dans la résine-gel
V_{total}	Volume total de solution
δ	Épaisseur de DBL
η	Viscosité
w	Étendue d'un intervalle

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Sébastien Sauvé pour m'avoir donné l'opportunité de continuer mes études dans son groupe de recherche et pour tout son support, ses précieux conseils ainsi que pour son encouragement, offerts tout au long des mes études de maîtrise.

Je tiens également à remercier mon co-directeur de recherche Christian Gagnon et son équipe du Centre Saint-Laurent d'Environnement Canada. Les quelques journées bien remplies, fort intéressantes et instructives passées sur le bateau lors de l'échantillonnage entrepris dans le fleuve Saint-Laurent, dans le cadre du présent projet, m'ont laissé de beaux souvenirs. Le support assuré par Christian Gagnon durant la rédaction du mémoire a été grandement apprécié.

Je voudrais aussi souligner l'aide offerte et remercier le professeur William Hendershot pour m'avoir permis de réaliser une partie des analyses dans son laboratoire et Hélène Lalande pour son support technique.

Merci aussi à tous mes collègues de laboratoire, leur esprit d'entraide, les échanges et les discussions portées ont compté énormément pour moi et ont contribué à la création d'une amitié qui restera longtemps.

Pour son soutien moral, l'encouragement mais surtout pour sa compréhension à ce qui est devenu une des mes phrases clichées «Il faut que je finisse le mémoire et ensuite on pourra faire ça...et ça...», je désire offrir un grand merci à mon bien-aimé Bobby.

I. INTRODUCTION

I.1. Problème environnementale et analytique

Intimement liée à la vie – la « *sine qua non* » de la vie – l'eau, détient un rôle biologique et socio-économique essentiel justifiant l'importance et l'intérêt perpétuel manifesté envers la protection, le traitement, la surveillance et le contrôle de la qualité des eaux naturelles.

Source de substances toxiques, persistantes, potentiellement bioamplifiables, les effluents urbains sont responsables de la dégradation de plusieurs écosystèmes et demeurent une des sources critiques des problèmes reliés à la pollution des eaux au Canada.

Depuis quelques années, de nombreuses études ont été mises en place afin de mieux identifier les enjeux environnementaux émergents reliés aux rejets urbains. Dans ce contexte, la gestion des eaux usées et l'estimation de l'impact global des effluents urbains sur l'intégrité écologique des eaux réceptrices s'inscrivent parmi des préoccupations primordiales. Des nombreuses études récentes confirment l'apport significatif des effluents en terme de métaux traces dans les systèmes dynamiques des eaux réceptrices.

Bien que les métaux se retrouvent naturellement dans la biosphère, tous les métaux deviennent toxiques à partir d'un seuil précis (sujet de recherche de la toxicologie).

Dans le contexte scientifique actuel, il est bien accepté que la concentration totale des éléments traces ne représente pas un indicateur réel de leur toxicité, la détermination de la spéciation chimique représente une préoccupation commune des études reliées à l'estimation de la biodisponibilité, de la toxicité et de la mobilité des métaux dans l'environnement. L'association biodisponibilité - fraction métallique labile est devenue incontournable dans les études des risques écotoxicologiques reliés aux éléments traces en milieu aquatique.

La compréhension du rôle crucial des différentes formes sous lesquelles les éléments traces peuvent se retrouver dans les eaux naturelles dans des conditions données a conduit au développement de plusieurs modèles thermodynamiques et plusieurs techniques analytiques pour la spéciation chimique des métaux traces.

De plus, en réponse à la recherche permanente d'une meilleure exactitude et fiabilité des résultats, le développement d'approches innovatrices applicables « *in situ* » s'avère d'un grand intérêt. Leur popularité croissante est motivée par leur capacité à surmonter certains inconvénients des techniques traditionnelles de laboratoire, soit le fait que les techniques réalisables *in situ* permettent de passer outre les étapes d'échantillonnage, transport, entreposage et prétraitement d'échantillons. Leur importance est aussi cruciale pour la détermination de la spéciation chimique, puisque l'échantillonnage et la préservation de l'échantillon vont transformer les formes chimiques des analytes.

Dans la dernière décade, la technique de DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*) a suscité continuellement l'intérêt de la communauté scientifique. De nombreuses études et applications ont généralement confirmé ses capacités spécifiques pour discriminer les espèces de plusieurs métaux traces simultanément, assurer leur préconcentration et réaliser l'intégration des concentrations mesurées dans le temps. Leur relative facilité d'application accentue l'utilité de l'approche DGT dans la mesure de la spéciation et de la biodisponibilité des éléments traces dans des écosystèmes naturels. Toutes ces qualités indiquent que la technique par DGT semble un outil prometteur de surveillance aquatique.

Le présent projet de recherche vise l'utilisation de l'approche DGT pour l'évaluation de la spéciation de métaux dans le panache de la dispersion d'effluents de la Ville de Montréal.

Plus spécifiquement, les objectifs du projet sont :

- Approfondir la caractérisation et la compréhension de la dynamique de transformations des métaux traces dans les eaux réceptrices du Saint-Laurent.
- Évaluer la possibilité de l'application pratique de la technique de DGT dans le panache de dispersion d'effluents de la ville de Montréal.
- Appliquer l'approche DGT au laboratoire sur des échantillons aqueux ponctuels prélevés aux stations de déploiement des assemblages DGT *in situ*. Estimer la possibilité d'utiliser le DGT *in situ* :
 - pour mesurer la forme labile de quelques éléments traces: Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
 - comme outil de monitoring de la biodisponibilité *in situ*
 - comme système d'alarme dans l'efficacité de traitement des eaux usées ou de déversements toxiques imprévus.

I.2. Effluents urbains

Les effluents d'eaux usées municipales demeurent l'une des plus importantes sources de problèmes reliés à la pollution des eaux canadiennes (Weber, 1981, Canviro Consultants, 1989, Orr *et al.*, 1992, Rutherford *et al.*, 1993, Tétreault *et al.*, 1994, Chambers *et al.*, 1997, Environnement Canada, 2001, Ministère de l'Environnement du Québec et Environnement Canada, 2001). Ils sont responsables de la dégradation de plusieurs écosystèmes. Leurs impacts peuvent découler des effets combinés ou indépendants de l'augmentation des charges nutritives, d'une réduction de l'oxygène dissous et du rejet de substances toxiques dont un grand nombre peuvent se bioaccumuler et se bioamplifier dans la faune sauvage aquatique. De plus, des changements physiques qui leur sont associés tels que l'élévation de la température, l'augmentation du débit des eaux réceptrices (pouvant causer des inondations et de l'érosion), l'augmentation de la matière en suspension dans les plans d'eau, peuvent aussi causer des effets nuisibles à l'environnement. Aux impacts socio-économiques connus tels que la transmission des maladies infectieuses, la contamination de l'eau et des sédiments, l'eutrophisation des plans d'eau, on doit d'ailleurs maintenant rajouter l'apparition dans les eaux usées des nouveaux contaminants, les substances «émérgentes». Ces contaminants sont susceptibles de perturber le système endocrinien, de provoquer des anomalies morphologiques et une réduction de la reproduction chez les organismes aquatiques (Gagné *et al.*, 2001, Gagné *et al.*, 2002, Gagnon et Saulnier, 2003, Sabik *et al.*, 2003, Sabik *et al.*, 2004). Les substances émergentes agissent de manière complémentaire aux substances dites conventionnelles. Parmi celles-ci, les métaux demeurent un problème majeur et complexe dû à leur omniprésence et au grand volume d'eaux usées rejetées.

Pour une meilleure compréhension de la problématique complexe des effluents, une révision des leurs aspects théoriques, pratiques et des implications écologiques et socio-économiques tels que présentés par la littérature scientifique sera donnée dans cette section.

I.2.1. Perception de la problématique des effluents au Québec et actions entreprises

Depuis quelques années des nombreuses études ont été mises en place afin de mieux identifier les enjeux environnementaux émergents reliés aux effluents urbains. Parallèlement, diverses démarches ont été adoptées pour modifier les activités humaines quotidiennes et améliorer le traitement des déchets et la capacité de traitement des eaux usées.

C'est à partir des années 1960 que l'opinion publique s'est peu à peu éveillée à la dégradation des différents milieux naturels parmi lesquels les Grands Lacs et le fleuve Saint-Laurent tout particulièrement. Une menace très réelle résulte de l'évolution industrielle: le prix de notre confort est une exploitation effrénée des ressources et la quantité croissante de contaminants mettent en danger, à plus ou moins long terme, toutes les formes de vie, y compris les humains (Robitaille, 1998). Devant l'urgence de cette situation, des actions concrètes ont commencé à être entreprises en Amérique de Nord. Un intérêt marqué est manifesté présentement envers l'estimation de l'impact global des effluents sur l'intégrité biologique des eaux réceptrices. En connaissant la situation actuelle réelle, la gestion des eaux usées est inscrite parmi les préoccupations majeures des gouvernements fédéraux, provinciaux, municipaux, des organismes de protection de l'environnement et d'autres établissements de recherche et d'enseignement. À cet effet, on se retrouve en recherche permanente du développement de méthodes et d'approches innovatrices pour l'évaluation du risque écotoxicologique des effluents mais aussi de mesures efficaces de remédiation pour protéger la vie aquatique.

La biosurveillance des effets joue un rôle central dans les programmes scientifiques qui ciblent la protection de la vie aquatique des effets adverses des effluents par l'entremise de ses deux fonctions :

- l'évaluation de la toxicité et des propriétés biostimulatives des effluents
- l'évaluation des effets des effluents sur l'intégrité biologique des eaux réceptrices qui fait référence aux propriétés de base : l'abondance, la répartition des espèces, *le métabolisme et l'état des organismes aquatiques indigènes* (Weber, 1981).

Le programme « Rejets urbains » (dont fait partie le présent projet) du Centre Saint-Laurent dans sa mission de mieux évaluer l'impact de la pollution exercée par les effluents municipaux dont celui de la Ville de Montréal, sur l'écosystème fluvial, a comme objectifs majeurs : l'identification des substances chimiques contenues dans les effluents urbains, la connaissance des zones d'influence de ces substances dans le fleuve et leur évolution (durée de vie, biodisponibilité et transformation) (Environnement Canada, 2000).

I.2.2. Sources et composition des effluents

Les effluents urbains sont définis en termes simples comme des déchets liquides issus des égouts et des usines de traitement des eaux usées urbaines. Trois types de déchets sont identifiables : les eaux domestiques provenant des habitations, ceux industriels provenant des entreprises et des industries et finalement les eaux pluviales provenant de la pluie ou de la fonte des neiges qui ruissellent sur les pelouses, les routes et d'autres surfaces urbaines. À Montréal, la majeure partie des eaux domestiques, industrielles et pluviales sont généralement combinées et traitées avant d'être rejetées dans un plan d'eau. Par contre, lors de pluies intenses ou à la fonte de la neige, quand la capacité de traitement de la station d'épuration est excédée, les eaux d'égouts brutes sont rejetées directement dans le milieu naturel. Après le traitement subi dans les usines d'épuration, les concentrations de nombreux polluants présents dans les eaux d'égout brutes sont réduites. Cependant, étant donnée le débit, les concentrations des polluants résiduels présents dans tous les effluents urbains évacués dans l'environnement peuvent être suffisamment élevées pour l'endommager. Trois classes des composantes des effluents exerçant des impacts nocifs sont identifiables (Environnement Canada, 2001)

- *la composante chimique* représentée par les éléments nutritifs (P et N), les contaminants toxiques dont les produits chimiques entraînant la perturbation des fonctions endocriniennes,
- *la composante physique* où on dénombre des facteurs tels que l'augmentation du débit d'eau, les solides en suspension, la DBO (Demande Biologique en Oxygène), le réchauffement des eaux réceptrices, les débris flottants,

- *la composante biologique* représentée par les différents pathogènes (bactéries, virus, protozoaires, etc).

Les effluents urbains contiennent : *du sable, des débris, des solides en suspension, des pathogènes (virus, bactéries, parasites), des matières organiques biodégradables, des éléments nutritifs*, ainsi qu'environ 200 *produits chimiques répertoriés* (dont les métaux traces) dont nombreux sont toxiques. Certains produits chimiques peuvent avoir des effets à long terme sur l'environnement étant bioaccumulables dans les organismes aquatiques et bioamplifiables par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire (Environnement Canada, 2001).

I.2.3. Effets environnementaux des métaux traces apportés par les effluents

Parmi environ 200 produits chimiques différents, les métaux traces, en dépit de leurs très faibles concentrations dans les effluents des eaux usées sont préoccupants. Ils peuvent être la cause d'une toxicité aiguë ou chronique pour les organismes aquatiques et manifester un risque pour la santé humaine.

Bien qu'il existe plusieurs autres sources de substances toxiques persistantes et bioamplifiables, dont les rejets industriels et les contaminants déposés par l'atmosphère, les rejets urbains, par leurs grands volumes demeurent parmi les plus importantes (Gouvernement du Canada, 1996).

Le Tableau I résume les effets écologiques et socioéconomiques des métaux toxiques apportés dans les plans d'eau.

I.2.3.a. Voies d'exposition aux effluents

Suite aux différentes formes de traitement que les eaux d'égout brutes subissent, soit un traitement primaire, secondaire ou tertiaire suivis ou non d'une désinfection, les quantités de contaminants (dont les métaux traces) varient. Cependant les traitements accomplis par les stations d'épuration ne réussissent pas à les réduire suffisamment afin que les polluants résiduels ne représentent aucun danger pour l'environnement. Une fois dans les eaux de

Tableau I. Effets écologiques et socioéconomiques des métaux toxiques apportés par les effluents urbains dans les plans d'eau (adapté de Environnement Canada, 2001)

Qualité de l'eau, habitat	Effets écologiques		Effets socioéconomiques
	Végétaux	Animaux	Santé, économie, loisirs
<ul style="list-style-type: none"> • augmentation des concentrations de contaminants toxiques dans l'eau et les sédiments 	<ul style="list-style-type: none"> • toxicité aiguë ou chronique, (touchant la reproduction, la croissance et la survie) qui modifie l'abondance et diversité des espèces - bioaccumulation des contaminants toxiques 	<ul style="list-style-type: none"> • toxicité aiguë ou chronique, (touchant la reproduction, la croissance et la survie) qui modifie l'abondance et diversité des espèces • bioaccumulation des contaminants toxiques • bioamplification des contaminants aux niveaux supérieurs du réseau trophique 	<ul style="list-style-type: none"> • risque pour la santé résultant de la consommation de poissons, mollusques et crustacés contaminés • risque pour la santé résultant de la consommation d'eau potable contaminée • pertes économiques résultant de la fermeture de zones coquillières et aquacoles contaminées par des métaux et/ou des composées organiques • porte d'utilisation de certains plans d'eau pour une activité récréative

surface, les métaux emploient différentes voies de déplacement dans le milieu aquatique et plusieurs mécanismes différents actionnent ou modifient leurs concentrations, leur répartition et leurs formes chimiques. La vie aquatique et les humains rencontrent une probabilité élevée d'exposition aux métaux en relation directe avec leurs sources et leurs voies de déplacement dans les eaux réceptrices. L'environnement hétérogène représenté par la colonne d'eau, la colonne d'air retrouvée au-dessus de celle d'eau, la matière en suspension, les sédiments, la végétation et les organismes aquatiques offre un cadre complexe de comportement et devenir des métaux traces apportés par les effluents dans les eaux réceptrices (Ritter *et al.*, 2002) (Figure 1).

Un éventail des facteurs spécifiques au milieu aquatique, à la quantité et qualité des effluents régit le comportement, le devenir et les différentes formes de stress imposés par les métaux apportés par les effluents urbains dans le l'écosystème fluvial.

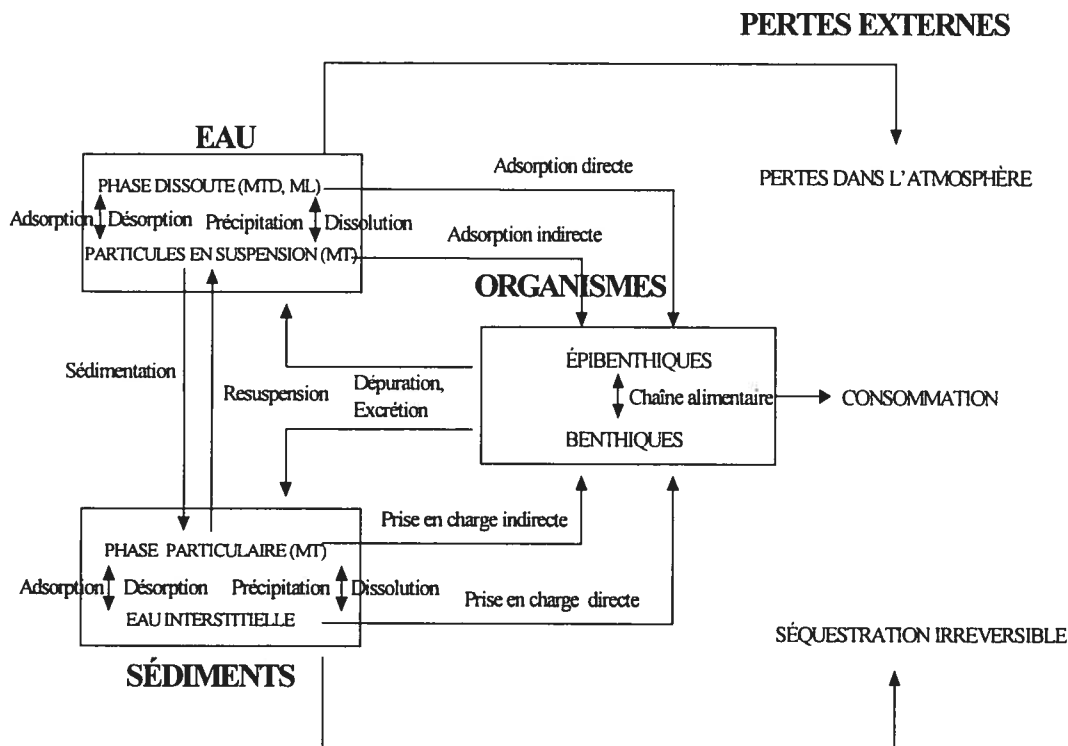


Figure 1. Relations entre les composantes d'un système aquatique et leur influence sur le comportement et le devenir des métaux traces (concentration, distribution, biodisponibilité et effets)

Parmi ces facteurs de nature chimique et physique, caractérisant le milieu récepteur et les effluents urbains porteurs, on identifie le volume du rejet, la qualité de l'effluent (les types et les quantités des contaminants), les caractéristiques du milieu récepteur, la capacité d'assimilation des eaux réceptrices, le climat et la saison (Gouvernement du Canada, 1996). Dû à leur importance majeure et à leur influence directe sur le comportement et le devenir des métaux traces, dans le présent mémoire on s'attardera uniquement sur deux de ces facteurs soient les caractéristiques du milieu récepteur et la capacité d'assimilation des eaux réceptrices.

1.2.3.b. Caractéristiques du milieu récepteur

Les impacts des effluents sur le milieu aquatique dépendent en très grande partie des caractéristiques physiques et chimiques des eaux réceptrices. Les paramètres tels que: le pH, la température, la dureté de l'eau, les concentrations de fond (concentration naturelle

sans contamination) de métaux et de nutriments ainsi que la nature physique et hydrologique du plan d'eau récepteur influencent significativement les effets engendrés par les effluents.

Parmi les facteurs physico-chimiques dont l'impact sur la toxicité des différentes substances chimiques a été étudié, le pH s'avère induire des modifications importantes (Mayer *et al.*, 1994). La biodisponibilité des métaux (Al, Cd, Pb, Hg.) est plus grande à pH acide du à l'intensification de la perméabilité des membranes biologiques pour les métaux (Spry et Weiner, 1991). Plusieurs autres travaux ont confirmé le rôle du pH acide à l'égard de l'augmentation de la toxicité et/ ou de la biodisponibilité des métaux traces envers différents organismes aquatiques (Luederitez et Nicklisch 1989, Belanger et Cherry, 1990, Rachlin et Grosso, 1991, Meador, 1991, Bentley, 1992).

Un autre paramètre variable d'un écosystème aquatique à l'autre et qui détient un rôle essentiel quant à la biodisponibilité et implicite à la toxicité autant des composés organiques que des métaux, est la matière organique. En formant des complexes avec la matière organique, la biodisponibilité des contaminants métalliques est généralement réduite. Les complexes des produits organiques avec la matière organique étant plus gros, ceux-ci ne peuvent habituellement pas traverser les membranes cellulaires (Gobas et Zhang, 1994).

I.2.3.c. Capacité d'assimilation des eaux réceptrices

L'intensité des effets toxiques au voisinage de point de rejet est en corrélation avec la capacité de dilution ou d'assimilation des effluents par le plan d'eau récepteur. Des facteurs principaux caractérisant l'eau réceptrice tels que le volume et le débit (régis en grande partie par les caractéristiques du bassin hydrographique) ainsi que des facteurs secondaires comme le volume du rejet, les quantités des précipitations, des eaux de ruissellements, des rejets souterrains ainsi que la végétation du bassin hydrographique et les marées dans les cas des eaux réceptrices estuariennes et marines déterminent la capacité de diluer et d'assimiler des effluents (Gouvernement du Canada, 1996).

I.2.4. Potentiel toxiques des effluents en Amérique de Nord et dans le monde

Tel que présenté dans la section précédente, des nombreux facteurs régissent de manière indépendante ou en association la toxicité des effluents urbains. Des tests de toxicité réalisés sur les effluents urbains des stations d'épuration répandus partout en Amérique de Nord ont révélé que plusieurs effluents étaient toxiques pour les organismes aquatiques étudiés (algues, poissons, crustacés) (Rutherford *et al.*, 1993, Orr *et al.*, 1992). Les études ont montré que certains étaient extrêmement toxiques causant la mort des organismes dans une courte période de temps (toxicité létale aiguë) tandis que d'autres engendraient des effets à plus long terme (toxicité chronique).

Les conclusions obtenues suite aux études d'évaluation de la toxicité des effluents provenant de 37 stations municipales en Ontario, révèlent que les métaux étaient les contaminants les plus fréquemment rencontrés et dans des concentrations significatives par rapport aux critères de qualité de l'eau (Canviro Consultant, 1989). Dans une autre étude plus récente, 10 stations d'épuration municipale ont été analysées (Orr *et al.*, 1992). Les tests de toxicité aiguë réalisés sur 123 échantillons d'eau ont conduit à des résultats qui indiquent que 27% à 56 % de ceux-ci étaient toxiques (léthalité aiguë) pour les organismes aquatiques étudiés. Des tests de toxicité chronique également faits sur 80 échantillons ont révélé que 69% de ces échantillons ont causé une réduction de la croissance du poisson tête-de-boule et 56% ont affecté la reproduction du cladocère *Ceriodaphnia dubia*. Le chlore et l'azote ammoniacal ont été identifiés comme des causes majeures de la toxicité et la désinfection au chlore comme source principale de toxicité. Les métaux traces sont identifiés comme une autre source majeure de toxicité (Orr *et al.*, 1992).

Au Québec, la situation est différente étant donné qu'au moment de l'introduction des programmes d'assainissements des eaux, la toxicité reliée à la désinfection au chlore était déjà connue, et en conclusion, d'autres systèmes de désinfection ont été adoptés dans plusieurs endroits (Ministère de l'Environnement du Québec et Environnement Canada, 2001). Le rapport produit en février 1994 (Tétreault *et al.* 1994) ayant comme objectif l'analyse de l'état des 160 stations de Québec, indique que malgré le fait que la désinfection au chlore ne représente pas une cause de toxicité, les résultats des 38% des stations

indiquent des concentrations inquiétantes de 20mg/L pour l'azote ammoniacal. Les conclusions de ce rapport ont été à la base du projet réalisé entre 1996 et 1998 ayant comme objectif la caractérisation et l'évaluation du potentiel toxique, par des tests de toxicité, des effluents de 15 stations d'épuration municipales au Québec. Parmi les substances omniprésentes dans les rejets des ces 15 stations d'échantillonnage se retrouvent certains métaux traces : Cr, Cu, Hg, As (Ministère de l'Environnement du Québec et Environnement Canada, 2001). Concernant les tests de toxicité aiguë globale, 22% des échantillons analysés ont été trouvées toxiques pour la Truite arc-en ciel et 11% pour *Daphnia magna*. Seulement quelques cas de toxicité chronique ont été identifiés là où les cours d'eau ont une faible capacité assimilatrice. Les substances susceptibles de contribuer à la toxicité chronique mesurée sont l'azote ammoniacal, quelques métaux (Cu, Cr, Al principalement) les surfactants et certains pesticides. L'analyse des résultats indique que l'apport industriel serait un facteur déterminant du potentiel toxique des effluents. Le procédé de déphosphatation chimique appliqué dans certaines usines de traitement en plus d'enlever le phosphore, semblerait à avoir également un effet bénéfique sur l'enlèvement des métaux.

1.2.4.a. Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal

La Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal traitant un volume d'eau représentant 50 % des eaux usées municipales du Québec et ayant une capacité d'environ 7.6 millions de mètres cubes par jour est la plus importante station de traitement primaire physico-chimique des Amériques et la troisième au monde. Sa mission est d'intercepter et d'épurer les eaux usées du territoire de l'île de Montréal afin de contribuer à l'assainissement des cours d'eau dans un esprit de préservation des ressources.

La région desservie compte plusieurs sources potentielles de pollution de l'écosystème fluvial du Saint-Laurent, sources qui doivent être considérées pour l'accomplissement de la mission de la Station d'épuration des eaux usées de la Ville de Montréal. L'administration de la Ville de Montréal a beaucoup investi dans le projet d'assainissement des eaux municipales (PAEM). En opération depuis 1984, la station d'épuration a continué à

perfectionner et étendre ses activités et à la fin de l'année 1994, environ 83 % des résidents de Montréal étaient desservis par la station (Ville de Montréal, 2002).

Plusieurs rapports rédigés suite à des suivis environnementaux de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Montréal indiquent que le traitement primaire par des procédés physico-chimiques offerts par la station, s'avère efficace en ce qui concerne l'enlèvement de certains métaux tels le Cr, le Zn, l'Ag et le Pb. Pourtant, malgré un taux d'enlèvement déclaré comme satisfaisant, une variabilité de celui-ci, tant au niveau quantitatif que qualitatif a été détecté. De plus, des éléments tels que Cu, le Fe, l'Ag, le Cr et l'As ne rejoignent pas les normes fixées. Quant à l'évaluation des impacts des déversements des rejets dans la zone de l'émissaire, les relevés du Réseau de suivi écologique estiment que seuls le Cu, le Fe et l'azote ammoniacal ne respectaient pas les critères du MEF (Ministère de l'Environnement et de la Faune) avant 5 kilomètres.

Le Tableau II donne une indication du degré d'efficacité du traitement de la Ville de Montréal en ce qui a trait à l'enlèvement des éléments toxiques.

Tableau II. Concentration moyenne annuelle et bilan massique annuel des métaux dans l'eau traitée à la station d'épuration pour 1993 et 1994 (adapté de Cejka, 2003)

ÉLÉMENT	LD	1993				1994			
		EAU BRUTE			EAU TRAITÉE	EAU BRUTE			EAU TRAITÉE
		NORD	SUD	NORD- SUD		NORD	SUD	NORD- SUD	
Ag (µg/L)	0.1	5.1	5.1	2.1	1.8	5.4	4.4	5.0	2.0
As (µg/L)	1	1	1	1	1	2	2	2	2
Cd (µg/L)	0.1	1.5	2.0	1.7	1.2	0.9	1.2	1.1	0.7
Cr (µg/L)	1	17	20	18	8	27	17	24	10
Cu (µg/L)	1	53	50	52	26	70	70	70	39
Fe (µg/L)	0.1	1.5	1.2	1.4	2.0	1.6	1.3	1.5	2.2
Ni (µg/L)	1	17	23	19	14	15	18	16	12
Pb (µg/L)	1.0	16.0	13.0	15.4	7.0	13.0	13.0	13.0	5.0
Zn (µg/L)	5	108	122	114	58	71	110	89	46

Note : NORD désigne l'intercepteur nord; SUD désigne l'intercepteur sud; NORD-SUD désigne l'interconnexion des intercepteurs nord et sud; LD : la limite de détection rapportée par Cejka (2003).

I.2.5. Niveau des concentrations des métaux dans les eaux du tronçon fluvial du Saint-Laurent et dans d'autres cours d'eau du monde

Afin de rendre compte de l'importance et du niveau de contamination induite par les contaminants métalliques des effluents de la ville de Montréal dans Saint-Laurent, la connaissance de leurs teneurs effectives ne serait pas suffisante. Une évaluation plus objective pourrait être obtenue par l'intégration des concentrations métalliques mesurées (dans ce projet) dans le tableau général des teneurs retrouvées dans le tronçon fluvial du Saint-Laurent et en identifiant leurs positions sur l'échelle des concentrations mondiales retrouvées dans des milieux semblables. Cette étude sera faite dans le chapitre « Résultats et discussion » tandis que dans cette section on vise juste une documentation des niveaux de concentrations des métaux dans le fleuve Saint-Laurent par rapport à d'autres rivières du monde entier.

Un aperçu général des concentrations d'une importante série de contaminants dans le tronçon fluvial du Saint-Laurent de l'embouchure du lac Ontario jusqu'à l'exutoire à Québec est donnée dans un rapport préparé suite à un suivi de ce tronçon durant une période de 18 mois (1995-1996). Les conclusions de ce rapport établissent que les teneurs en métaux potentiellement toxiques (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) sont de l'ordre de grandeur de celles rencontrées dans des milieux considérés comme peu ou pas contaminés (Cossa *et al.*, 1998). Afin de comparer les niveaux de teneurs en métaux traces dans Saint-Laurent, rapportés à ceux retrouvés dans différents autres cours d'eaux à l'échelle mondiale on fait référence au Tableau III. Celui-ci représente une sélection des teneurs moyennes des fractions dissoutes de 6 des 7 métaux qui ont fait également l'objet de notre étude. Ces valeurs ont été extraites des résultats du rapport susmentionné (Cossa *et al.*, 1998). L'analyse du Tableau III indique que les concentrations des eaux du Saint-Laurent en métaux dissous sont généralement inférieures à celles mesurées dans les fleuves européens les plus contaminés. Donc le fleuve Saint-Laurent n'est pas contaminé dans des régions lointaines des sources de contamination majeures, telle que Montréal.

Retrouve-t-on un même état de contamination dans la région des rejets urbains de la Ville de Montréal? Pour répondre à cette question, les données du Tableau III seront utilisées

dans le Chapitre III « Résultats et discussion » afin d'évaluer l'impact des rejets urbains sur la contamination du fleuve Saint-Laurent dans la région montréalaise.

Tableau III. Intervalles des concentrations des métaux dissous dans le fleuve Saint-Laurent (de Cornwall à Québec) ainsi que dans différents cours d'eau du monde entier

Cours d'eau	Concentration de MTD (ng/L)										
	Cd		Co		Cu		Ni		Pb		Zn
		Référence		Référence		Référence		Référence		Référence	
Saint-Laurent	8.3-10.8	1	45-63	1	661-874	1	446-656	1	< 15-35	1	299-586
Saint-Laurent	8.0-14.0	2	33-91	2	420-870	2	x		x		x
Lac Ontario	0.5-3.8	3	x		867-974	3	758-916	3	8.0-10.0	3	56-268
Mississippi	6.7	4	x		1460	4	1357	4	ND	13	196
Rhône (France)	16	5	ND	9	1300	5	x		40	5	1140
Seine (France)	5-75	6	x		1890	6	x		79-1160	6	11540
Garonne	40	7	x		x		x		x		1177
Kraka (Croatie)	x		x		110	10	x		x		x
Ob et Yeniseï	x		x		585-970	11	x		x		x
Amazone	13.5	4	ND	9	x		295	4	x		x
Zaire (Zaire)	x		ND	9	x		x		x		x
Yangzé (Chine)	<1.1	4	ND	9	x		150	4	x		x
Huang He	3	cité dans 6	x		800	12	x		x		x
Oubangui	20-166	8	30-70	8	x		1239	8	ND	14	x

Note : ND - non déterminé x - référence non disponible

1 Cossa <i>et al.</i> (1998)	6 Cossa <i>et al.</i> (1994)	11 Dai et Martin (1995)
2 Quémerais <i>et al.</i> (1996)	7 Kraepiel <i>et al.</i> (1997)	12 Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> (1990)
3 Nriagu <i>et al.</i> (1996)	8 Seyler et Elbaz-Poulichet (1996)	13 Trefry <i>et al.</i> (1986)
4 Shiller et Boyle (1987)	9 Thomas et Martin (1982)	14 Dupré <i>et al.</i> (1996)
5 Pont (1996)	10 Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> (1989)	15 Brugmann (1995)

I.3. Métaux dans les milieux aquatiques

I.3.1. Risque Écotoxicologique, Biodisponibilité et Spéciation Chimique

Composants naturels de la biosphère, certains métaux sont essentiels à la vie. Malgré leur rôle essentiel, tous les métaux deviennent toxiques à partir d'un seuil quelconque spécifique. Le rôle de la toxicologie est de définir le potentiel d'une certaine substance pour produire des effets adverses et étudier ces effets nuisant à la santé des différents systèmes biologiques incluant les humains. Le seuil de la composition naturelle en métaux de plusieurs systèmes biologiques, soit celui qui assure le bien-être, se trouve à être voisin de la limite de toxicité des métaux. C'est pourquoi une problématique complexe entoure la limitation entre ce qui est essentiel à la vie et ce qui y nuit, visant l'identification et la quantification des formes métalliques disponibles pour les organismes vivants et potentiellement toxiques ainsi que l'évaluation du risque manifesté par celles-ci quant à la santé. Cette problématique continue à engendrer des défis dans le monde de la chimie environnementale.

Dans ce contexte, l'évaluation du risque, la disponibilité chimique, la biodisponibilité, la spéciation et/ou le fractionnement chimique, les bioessais sont devenus des notions clés dont la connaissance de leur signification et de leurs interconnexions constituent les bases fondamentales de la toxicologie environnementale.

Si l'évaluation du danger constitue la probabilité que des effets adverses soit développés par l'exposition à des substances reconnues ou suspectées comme toxiques, « l'évaluation du risque » est une quantification probabilistique de l'évaluation du danger (Paustenbach, 1989). Une différenciation est également mise en évidence dans la littérature entre « l'évaluation de risque écologique » et « l'évaluation de risque à la santé » (Morre, 2002, Sauvé, 2003) la première visant des investigations des niveaux environnementaux et est « site-spécifique » tandis que l'autre, anthropocentrique, vise des investigations des niveaux suspectés comme induisant des risques pour la santé humaine.

Pour que l'exposition à une substance chimique entraîne des risques toxiques envers un organisme, la substance doit être disponible pour celui-ci. « La disponibilité envers des organismes vivants » a conduit au terme de « disponibilité biologique » dont la forme condensée dans un seul mot est la « biodisponibilité ». La perception exacte de la notion est

abordée différemment dans les domaines distincts de la science (pharmacie, biologie, microbiologie, chimie, etc.) et même d'un auteur à l'autre appartenant à la même branche scientifique. Dans le cadre de ce mémoire, la biodisponibilité sera souvent associée à un contaminant ou à une fraction d'un contaminant, d'où la notion de contaminant/fraction biodisponible, dont les caractéristiques et les propriétés écotoxicologiques sont celles relevées par la définition suivante :

La biodisponibilité représente la propriété d'une certaine fraction d'un contaminant qui est suffisamment biologiquement réactive pour qu'elle induise une réponse biologique (bénéfique ou nuisible) ou pour qu'elle soit absorbée par un organisme.

I.3.1.a. Facteurs influençant la biodisponibilité

L'évaluation des impacts des métaux traces dans le milieu aquatique doit être accomplie dans un contexte de compréhension approfondie de l'ensemble des processus qui contrôlent la biodisponibilité. Des nombreux processus environnementaux et biologiques peuvent influencer l'accessibilité des métaux par les organismes, soit leur biodisponibilité.

À la suite de leur émission dans un système aquatique, les métaux sont distribués entre la phase aqueuse et solide de l'écosystème (Figure 1, section 1.2.3.a). Un fractionnement (terme utilisé pour la phase solide, particulaire) et une spéciation (terme utilisé pour la phase aqueuse, solution) des métaux entre différentes fractions métalliques (totale, MT; totale dissoute, MTD; labile, ML; les ions métalliques libres, M^{2+}) sont identifiables dans les deux phases. Les deux phases, aqueuse et particulaire, constituent des voies d'exposition distinctes. L'assimilation et la bioaccumulation des différentes fractions métalliques sont déterminées par des processus intervenants à l'interface de l'organisme avec son environnement. Parmi ces processus, on compte les caractéristiques de l'interface, la réactivité de chaque forme métallique avec l'interface biologique, des facteurs physico-chimiques (la température et le pH), la présence d'autres métaux toxiques ou cations majeurs pouvant stimuler ou empêcher l'assimilation. De plus, la quantité de métal qui traverse les tissus biologiques est influencée également par l'état physiologique de l'organisme et d'autres facteurs reliés au métabolisme du métal. L'exposition des organismes aux métaux résulte, en effet, d'une exposition aux associations des métaux avec

divers ligands, d'où la nécessité de l'usage du terme de spéciation. L'objet de la spéciation est l'étude de différentes formes chimiques sous lesquelles se présentent les métaux.

Même si les biochimistes avaient déjà véhiculé l'idée que l'assimilation des éléments traces essentiels par le corps humain est faite seulement sous des formes chimiques précises, l'importance de la spéciation dans le domaine des sciences environnementales a été reconnue seulement vers la fin des années 1960 (Luoma, 1983).

I.3.1.b. Spéciation chimique dans l'évaluation des risques écotoxicologiques des métaux traces

La *spéciation* d'un certain élément chimique est définie comme l'identification et la quantification des différentes formes chimiques sous lesquelles elles sont présentes dans le milieu. Ces formes chimiques sont aussi connues sous le nom d'espèces chimiques des éléments respectifs. Une distinction entre la *spéciation physique* et la *spéciation chimique* des métaux est également nécessaire. Si la *spéciation physique* représente la répartition d'un métal entre la phase dissoute, colloïdale et particulaire, la *spéciation chimique* d'un métal est utilisée pour différencier les espèces métalliques présentes dans une même phase. Une confusion ou un usage inapproprié des termes est souvent apparu entre le fractionnement et la spéciation. Le *fractionnement* d'un métal est employé pour caractériser sa répartition entre les différentes formes et associations dans la phase solide. La compartimentation du métal basé sur les différences d'état physico-chimique est faite pour distinguer la fraction de métal total (MT), de celle colloïdale, de celle de métal total dissous (MTD) et de l'ion métallique libre. Cette compartimentation ne fait pas l'objet d'une spéciation mais plutôt d'un fractionnement.

En route vers la spéciation, l'identification d'espèces chimiques distinctes n'est pas directement accessible et la première étape discriminatoire à franchir est celle du fractionnement dans des classes des composées ayant des propriétés physiques, chimiques ou biologiques similaires à travers des séparations physico-chimiques.

La spéciation chimique trouve des applications plus utiles dans l'étude des cycles géochimiques que dans celles biologiques dont la compréhension est à la base la spéciation chimique (Borgmann, 1983, Florence, 1983, Turner, 1984). Les cycles géochimiques

comportent les phénomènes de transport, d'adsorption et de précipitation d'un élément dans un système aquatique tandis que celles biochimiques comportent les processus de transformation, bioaccumulation, bioamplification, biodisponibilité et toxicité. L'étude et la description de la corrélation entre la spéciation, le fractionnement chimique et la biodisponibilité fait l'objet des nombreux travaux de référence dans la littérature scientifique (Leppard 1983, Luoma, 1983, Morrison, 1989, Morel et Hering, 1993, Newman et Jagoe, 1994, Tessier et Turner, 1995, Sauvé, 2001, Sauvé, 2003).

L'étude toxicologique de la biodisponibilité emploie la spéciation chimique pour l'identification et la quantification des espèces métalliques ayant potentiellement la capacité d'induire des effets adverses envers les organismes vivants.

En référence aux interactions métaux – organismes vivants, trois champs d'étude semblent appropriés: la spéciation du métal dans le milieu externe, les interactions des métaux avec la membrane biologique représentant l'interface entre l'organisme et son environnement, la répartition des métaux à l'intérieur de l'organisme et l'évaluation de leurs effets biologiques (Sunda, 1991). Dans le contexte scientifique actuel, où il est bien reconnu que la concentration de métal total présent dans la solution n'est pas un indicateur approprié de la biodisponibilité et de la toxicité et que chaque forme physico-chimique différente d'un métal a une toxicité différente, un rôle significatif doit être accordé à la spéciation chimique des métaux dans le milieu d'exposition (Campbell, 1995). La détermination et le contrôle de la spéciation chimique exigent la connaissance précise et exacte du milieu.

Les corrélations établies entre les mesures de spéciation physico-chimiques avec les résultats des bioessais, faits sur un large éventail d'espèces aquatiques, conduiraient probablement à des conclusions fiables quant à la biodisponibilité des métaux traces dans le milieu aquatique.

I.3.2. Influence de la composition chimique et d'autres paramètres physico-chimiques du milieu aqueux sur la biodisponibilité

La forme simplifiée du modèle de l'activité de l'ion métallique libre (FIAM – *Free Ion Activity Model*) qui assume que la biodisponibilité d'un métal peut être reliée avec une

bonne précision seulement à l'activité de la forme libre du métal, semble générer des écarts significatifs et ne pas constituer un modèle approprié pour l'estimation de la biodisponibilité. L'importance des ligands a été souvent négligée dans des études assumant que seul l'ion métallique libre contrôle la biodisponibilité et que les complexes métalliques ne sont pas biodisponibles. Malgré cela, de nombreuses exceptions ont été démontrées et discutées ultérieurement, ce qui démontre le rôle essentiel des ligands et implicitement le fait que la fraction métallique labile soit un meilleur indicateur de la biodisponibilité (Buffle, 1988, Newman et Jagoe, 1994, Stumm et Morgan, 1996). Seulement une fraction de la quantité totale d'un métal présent dans les eaux naturelles peut se retrouver comme cation hydraté libre, le restant forme des complexes stables avec une gamme de ligands inorganiques et organiques qui influencent la biodisponibilité, la toxicité et la mobilité des métaux. Si la prise en charge d'un métal par un organisme aquatique est faite seulement sous la forme ionique libre du métal M^{z+} , la disponibilité de M^{z+} n'est pas contrôlée qu'uniquement par la fraction métallique libre mais également par la thermodynamique et la cinétique des réactions de dissociation des différentes espèces chimiques où le métal est impliqué dans le transfert (Bourg, 1988a).



La capacité de dissociation des espèces métalliques suite à laquelle des ions métalliques libres sont obtenus désigne la « *labilité* » de ces espèces. La fraction métallique labile (ML) (réactive) représente un certain pourcentage de la fraction métallique totale dissoute (MTD) et la différence entre ces fractions désigne la fraction métallique *inerte* soit non réactive (Florence, 1989).

$$MTD - ML = M_{\text{inerte}} \quad (\text{Équation 2})$$

La fraction métallique totale dissoute (MTD) représente un certain pourcentage de la fraction métallique totale (MT) (pool de métal total), soit celle présente dans la phase aqueuse de l'échantillon. Afin de mieux illustrer la répartition du teneur métallique d'un échantillon entre les différentes fractions métalliques (MT, MTD, ML) on prend l'exemple suivant :

Les résultats de l'analyse d'un échantillon aqueu révèlent les concentrations suivantes pour les fractions totales, totales dissoutes et labiles du Ni : MT = 4.0

$\mu\text{g/L}$, $\text{MTD} = 2.8 \mu\text{g/L}$, $\text{ML} = 0.8 \mu\text{g/L}$ (Note : les résultats ci-haut présentés ont été tirés des données réelles que nous avons obtenues suite aux analyses des échantillons aqueux du Fleuve Saint-Laurent). Ces données nous conduisent à dire que 70% du MT est présent en phase dissoute (MTD) et le restant de 30% sous forme de Ni particulaire. Dans le cadre de la phase dissoute, une partie est représentée par la forme labile (ML), soit 29%. On comprend qu'une certaine partie du ML est représentée par les ions métalliques libres (Ni^{2+}) (comme le présent projet n'a pas comme objectif la quantification des ions métalliques libres, ces données ne sont pas quantifiées dans l'exemple antérieur). Ces informations sont illustrées de façon graphique dans la Figure 2.

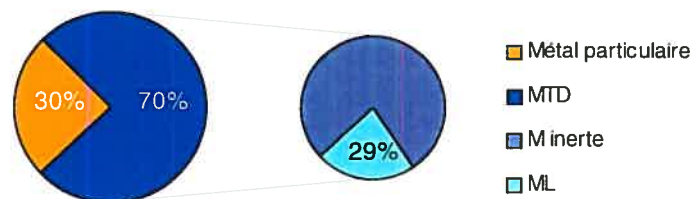


Figure 2. Exemple d'une répartition du MT entre les fractions MTD, ML et la phase particulaire

Les espèces métalliques qui doivent être prises en considération et intégrées dans les tableaux de la spéciation sont :

- les ions métalliques libres hydratés (M^{z+})
- les complexes inorganiques dissous (les chloro-, les carbonato-, les sulfato-, les oxo-, les hydroxo-, etc. complexes)
- les complexes organiques dissous, formées avec des ligands organiques d'origine biologique et ayant une structure bien élucidée (acides aminés, hydroxyacides, monosaccharides, etc.) ou moins bien caractérisée (acides fulviques, acides humiques, peptides, polysaccharides, lipides, protéines, etc.) ou divers polluants organiques (EDTA, etc.)
- les espèces métalliques colloïdales
- les espèces métalliques adsorbées sur les colloïdes ou la matière en suspension

En référence aux espèces métalliques colloïdales ou adsorbées sur la matière en suspension, 95% des métaux lourds transportés des surfaces terrestres vers la mer par les eaux de surface sont adsorbées sur des particules minérales ou sur la couche organique enveloppant ces particules (Salomons et Forstner, 1984). La variation des paramètres physico-chimiques du milieu aqueux lors de la migration de ces particules, peut entraîner la redistribution des espèces adsorbées entre les phases liquide et solide de l'écosystème en route vers des nouveaux équilibres (Salomons et Förstner, 1984, Bourg 1988a). Dans ce contexte, les particules en suspension agissent comme des tampons de la composition du milieu. Une augmentation des métaux traces dissous sera partiellement compensée par une adsorption ou une précipitation de ceux-ci. Réciproquement, une diminution de la charge métallique dissoute, identifiée par exemple lors du mélange des eaux d'une composition différente, provoquera une remobilisation partielle des métaux (Bourg, 1988b). Des processus de floculation et déposition des particules suivis ou non par leur incorporation dans des sédiments peuvent avoir lieu surtout dans des estuaires de part l'augmentation du contenu en sels de l'eau générant la neutralisation partielle des charges des particules et la présence de matière humique favorisant leur agrégation (Horne, 1969, Aster, 1978). Des phénomènes semblables ont été observés dans les premiers 10 km du panache de dispersion des effluents municipaux de la ville de Montréal générant la variation du coefficient de partage des métaux traces (K_d) dans le sens de la diminution de la fraction métallique dissoute et l'augmentation de la fraction particulaire (Gagnon et Saulnier, 2001, 2003). Dans le présent mémoire on assume que le meilleur indicateur de la biodisponibilité d'un métal est la fraction métallique labile désignée comme « potentiellement biodisponible ».

I.3.3. Techniques de Spéciation Chimique

La détermination de la spéciation chimique est devenue une préoccupation centrale des études d'interactions métaux-organismes aquatiques reliées à l'estimation de la biodisponibilité, toxicité et mobilité de métaux en milieu aquatique. La biodisponibilité des métaux peut être corrélée directement à la spéciation chimique par l'entremise de l'activité (la concentration) des ions métalliques libres et/ou des complexes métalliques réactifs

(fraction métallique labile). Ce pourquoi, la détermination de la spéciation chimique d'un métal trace exige l'identification et la quantification des ions métalliques libres et des complexes métalliques labiles. La variation de la spéciation chimique d'un métal affecte également le degré de l'adsorption sur la matière en suspension, son transfert sur les sédiments ainsi que le transport global dans un système aquatique (Waite, 1989). De plus, la spéciation chimique est également utile pour prédire la distance sur laquelle une rivière sera affectée par les effluents rejetés d'une source ponctuelle (Chapman *et al.*, 1983). La compréhension du rôle crucial de différentes formes sous lesquelles les métaux peuvent se retrouver dans les eaux naturelles dans des conditions données a conduit au développement de plusieurs modèles thermodynamiques et de plusieurs approches analytiques qui essaient de fournir une meilleure combinaison de l'aspect pratique et de l'exactitude, la précision, la pertinence ainsi que la possibilité de validation des données de spéciation fournies.

Les objectifs et les exigences des techniques de spéciation sont la détection des différentes fractions des métaux dont les niveaux de concentration se retrouvent habituellement au-dessous de 100 nM, d'où l'exigence d'une extrême sensibilité des techniques et la nécessité des procédures de contrôle de qualité très rigoureuses.

Une technique de spéciation idéale devrait être réalisée sans ou avec une perturbation minimale de l'environnement chimique du milieu (Apte et Batley, 1995). Dans la pratique, cette capacité est attribuée seulement aux procédures non invasives (ex. : résonance magnétique nucléaire et résonance de spin électronique) et aux techniques électrochimiques, dont seulement un nombre très limité de techniques peuvent détecter de teneurs si basses que celles caractérisant les systèmes naturels. Les autres techniques de spéciation induisent inévitablement des séparations où des changements de l'état physico-chimique de l'échantillon et le niveau jusqu'à ce que ces perturbations soient acceptables, doit être pris en considération. Étant donnée que seulement quelques techniques analytiques permettent la mesure directe de ces espèces, celles-ci doivent souvent être calculées en connaissant la concentration totale de métal en solution et sa composition chimique. Une différenciation entre la « spéciation analytique » (déterminée à partir de techniques analytiques) et la « spéciation calculée » (déterminée à partir de calculs de modélisation de spéciation chimique) est exigée. Ainsi les modèles de spéciation chimique jouent un rôle central dans l'interprétation des résultats des études expérimentales sur les interactions

métaux traces-organismes aquatiques et dans la prédiction de la spéciation chimique et l'identification des conditions de non-équilibre (Turner, 1995).

L'identification et la quantification des espèces métalliques discrètes potentiellement biodisponibles, l'objectif de la « spéciation analytique », n'est souvent pas directement accessible sur un échantillon aqueux quelconque. Avant de procéder à la spéciation chimique, le fractionnement préalable de l'échantillon à travers des techniques de séparations s'avère nécessaire. La crainte de perturber l'équilibre naturel de la solution a toujours entouré la validation de la justesse de ces procédures de séparations. Malgré cela, les scientifiques justifient que si l'échantillonnage n'est pas considéré perturbateur de l'équilibre, la séparation des particules de la phase dissoute ne devrait pas non plus le troubler pour autant que la cinétique des interactions dans la solution soit lente à l'échelle des mesures analytiques effectuées (Batley, 1989).

On doit être conscient des limites des méthodes de spéciation en laboratoire et en même temps intensifier les recherches de techniques de spéciation applicables *in situ*. Lorsqu'on désire obtenir une image globale de la spéciation chimique des métaux traces, certaines méthodes analytiques spécifiques à chacune des multitudes des espèces présentes dans les eaux naturelles, seraient désirables. Malheureusement il n'existe aucune méthode de détermination directe applicable pour l'ensemble des espèces métalliques. Étant donné que seulement quelques techniques permettent la mesure directe d'une certaine espèce, la combinaison des diverses méthodes est souvent appliquée afin d'estimer la spéciation effective. Dans ce cas, la spéciation est obtenue en appliquant des schémas classiques de spéciation.

Le Tableau IV donne un aperçu des méthodes de spéciation/fractionnement disponibles pour les métaux dans les eaux naturelles. La description et les détails concernant chacune des techniques qui n'ont pas été employées dans le présent projet ne font pas l'objet de ce travail, par contre des ouvrages de référence peuvent être consultés à cet effet (Apte et Batley, 1995, Mota et Correia Dos Santos, 1995, Skoog *et al.*, 1997).

Parmi les techniques énumérées dans le Tableau IV, nous avons appliqué des techniques de fractionnement. Celles-ci sont des techniques de séparations des fractions métalliques basées sur les différences de certaines de leurs propriétés physico-chimiques (les dimensions moléculaires et les charges ioniques). Il s'agit de premiers procédés appliqués à

la spéciation des métaux dans laboratoire (Steinness, 1981, De Mora et Harrison, 1983, Batley 1989).

Tableau IV. Classification des techniques de séparation en laboratoire

Séparation d'après la taille	Séparation d'après la réactivité	Détermination spécifique des composés isolés
Filtration	Méthodes électrochimiques	Chromatographie gazeuse
Ultrafiltration	Échange ionique	Chromatographie liquide
Centrifugation	Réactions de concurrence (ligands, phases solides)	Méthodes spectroscopiques
Dialyse		
Chromatographie sur gel		

De plus, elles demeureront des outils indispensables de spéciation pour autant que des difficultés reliées à la connaissance exacte des constantes d'équilibre empêchent la conception des modèles de spéciation chimique pertinents (Batley, 1989) ou que des approches fiables pour la spéciation *in situ* seront développées. La compartimentation du métal, basée sur les différences d'état physico-chimique est faite pour distinguer le pool de métal total, de celui de métal colloïdal, total dissous ou de l'ion métallique libre.

En route vers la spéciation, l'identification des espèces chimiques discrètes n'est pas toujours directement accessible et la première étape discriminatoire à franchir est celle du fractionnement dans des classes des composées ayant des propriétés physico-chimiques similaires à travers des séparations physico-chimiques.

I.3.4. La pertinence de l'étude et de la surveillance des écosystèmes aquatiques *in situ*

Depuis environ 15 ans, de nombreux efforts et études sont orientés vers le développement des méthodes de mesure de la qualité de surveillance aquatique applicables *in situ*. Deux approches sont actuellement disponibles pour les analyses et le suivi de la qualité des eaux. La première et la plus répandue, consiste dans une étape d'échantillonnage accompagnée du transport vers le laboratoire, l'entreposage, le prétraitement et l'analyse effectués au

laboratoire. Cette approche en plus d'être dispendieuse lorsqu'elle s'applique à des analyses délicates est soumise aux risques de plusieurs artefacts dont la contamination. De plus, elle n'est généralement pas en mesure de fournir des données reliées aux distributions spatiales ou évolutions temporelles des certains paramètres physico-chimiques d'intérêt. Dans la deuxième méthode, *in situ*, les analyses sont effectuées de façon à respecter les conditions physico-chimiques de l'environnement du système aquatique (le lac, la rivière, la mer, etc.). Étant donné que les quatre premières étapes : l'échantillonnage, le transport, l'entreposage, le prétraitement, entraînant généralement des artefacts dans les approches classiques sont contournées, plusieurs avantages caractérisent les techniques *in situ* dont les plus importants sont énumérés ci-dessus (Buffle *et al.*, 1997, Buffle et Horvai 2000) :

- élimination des nombreux artefacts dont peut-être le plus important est qu'elles réussissent à minimiser ou même éliminer les perturbations sur le système environnemental.
- minimiser les coûts totaux d'analyse, particulièrement dû à la réduction du temps d'analyse.
- possibilité d'analyse en temps réel, permettant éventuellement la détection rapide d'un déversement de contaminants (applications dans le suivi des déchets industriels ou de la qualité de l'eau dans les stations d'épuration).
- capacité de fournir et d'accumuler des données détaillées des distributions ou des variations spatiales et temporelles d'un écosystème.
- possibilité de réaliser des mesures dans des lieux difficilement accessibles (fosses, lacs profonds, océans, etc.).
- possibilité de mesurer des gradients de concentration et des flux à des interfaces environnementales (sédiment-eau, air-eau) et avec une haute résolution spatiale.
- capacité des certaines techniques de réaliser une intégration des concentrations mesurées dans le temps.

Parmi ces avantages, celui d'éliminer certains d'artefacts a une importance majeure et représente probablement l'exigence clé des études reliées au fonctionnement des écosystèmes et à la qualité des protocoles de monitoring (surveillance) des eaux, des sédiments et des sols.

L'évaluation de l'impact réel d'un certain contaminant sur son environnement exige la connaissance de sa distribution parmi la diversité des espèces chimiques retrouvées dans le milieu : le fractionnement et la spéciation. Le comportement des métaux dans les eaux naturelles est gouverné par des interactions dynamiques plutôt que par un état d'équilibre. Donc, même le prélèvement d'un échantillon d'eau à des fins d'analyse, en l'isolant du système dynamique dont il faisait partie, l'isole des sources potentielles d'entrées ou des pertes des métaux et peut altérer la balance des processus chimiques et physiques responsables de la spéciation et du fractionnement des métaux. Ce pourquoi, le fractionnement et la spéciation des métaux sont très sensibles autant à des changements des paramètres physico-chimiques (pression, température, conditions redox) qu'à des perturbations associées à l'échantillonnage, à l'entreposage et au prétraitement des échantillons (pertes de contaminants dues à l'adsorption sur les parois des contenants d'entreposage, des émissions des certains produits chimiques pouvant interférer avec le contaminant d'intérêt, des changements de pression et de pH, la coagulation de la matière en suspension suivie de la sédimentation des associations des agrégats formés et les contaminants traces qui y sont associés, l'oxydation des certains éléments tels que le Fe et le Mn, l'activité microbienne) (Buffle et Leppard, 1995, Buffle *et al.*, 1997, Buffle et Horvai 2000).

Afin de surmonter ces inconvénients, le développement des techniques applicables *in situ* constitue la solution clé offrant la possibilité de réaliser des mesures sur des échantillons à leur état naturel, sans que les processus dynamiques chimiques, physiques ou biologiques les caractérisant soient perturbés.

1.3.5. Techniques de spéciation *in situ*

En réponse à la demande des techniques de spéciation qui soient en mesure de surmonter les inconvénients des techniques analytiques traditionnelles et les incertitudes des modèles de spéciation reliés aux possibilités limitées de caractérisation des ligands, colloïdes et particules organiques naturelles, plusieurs techniques applicables *in situ* ont été développées dans les deux dernières décades. Sur la base de deux critères soient la

fréquence et la localisation des analyses, on différencie trois classes de techniques applicables *in situ* :

- *les capteurs* représentés par les électrodes et les optrodes qui sont des dispositifs conçus pour mesurer continuellement les concentrations d'espèces chimiques définies (Cai et Reimers, 2000, De Beer, 2000, Glud *et al.*, 2000, Kuhl et Steuckart, 2000).
- *les analyseurs autonomes à flux d'injection* (Johnson *et al.*, 2000) et les techniques voltamétriques (Buffle et Tercier-Waeber, 2000) qui réalisent des séries des mesures discrètes directement *in situ* ou sur des échantillons sur le site.
- *les dialyseurs, les DET (diffusive equilibration in thin films) et les DGT (diffusive gradients in thin films)* qui initient le fractionnement et réalisent une préconcentration de l'élément d'intérêt *in situ* mais l'analyse sur la fraction obtenue est accomplie au laboratoire.

Une caractéristique commune de ces 3 techniques est le fait que le fractionnement soit engendré par la diffusion à travers une membrane semi-perméable.

I.4. Diffusive Gradients in Thin Films (DGT)

La présente section est dédiée à la présentation des caractéristiques spécifiques à la technique de DGT, caractéristiques liées au principe de fonctionnement, assemblage, capacités analytiques, conditions de déploiement, facteurs influençant la technique, etc.

I.4.1. Principe de fonctionnement

Conçue et proposée en 1994 par W. Davison et H. Zhang (Davison et Zhang, 1994), l'approche par DGT permet l'obtention des données utiles à la spéciation chimique par la mesure des éléments traces sous formes labiles. L'applicabilité de la technique de DGT s'appuie sur quelques étapes simples : des dispositifs simples et robustes, qui s'assemblent très facilement, peuvent être déployés autant au laboratoire qu'*in situ* pour des périodes de temps désignées préalablement. L'accumulation des solutés, opérationnellement sélectionnés, sur un agent complexant (e.g. résine ionique ou oxyde de fer) après la

diffusion contrôlée dans une couche mince d'hydrogel (gel de diffusion) serait une description simple du principe de fonctionnement du DGT. Les dispositifs sont ensuite récupérés dans le but d'être analysés au laboratoire et les résultats des analyses obtenus soient ensuite compilés et traités en utilisant quelques relations mathématiques simples s'appuyant sur les lois de diffusion de Fick.

La technique est applicable dans des eaux naturelles (rivières, estuaires, lacs, mers) (Alfaro-De la Torre et al., 2000, Odzak et al., 2002, Twiss et Moffett, 2002, Webb et Keough, 2002, Dunn *et al.*, 2003, Gimpel *et al.*, 2003, Munksgaard et Parry, 2003, Meylan *et al.*, 2004,) dans des sédiments (Alcock *et al.*, 2002) ainsi que dans des sols pour la spéciation/fractionnement des différents éléments soit un éventail des métaux traces, le phosphore (Zhang *et al.*, 1998), le soufre (Teasdale *et al.*, 1999), l'azote (Kobayashi, 1999) et des éléments radioactifs (Cs, Sr) (Chang *et al.*, 1998, Murdock *et al.*, 2001).

Quand la technique de DGT est appliquée à des fins d'estimation de la biodisponibilité des métaux traces, une couche de résine ionique Chelex est incorporée dans un hydrogel. Théoriquement, seulement les fractions métalliques libres et labiles seront mesurées par le DGT. Un assemblage DGT typique est illustré dans la Figure 3.

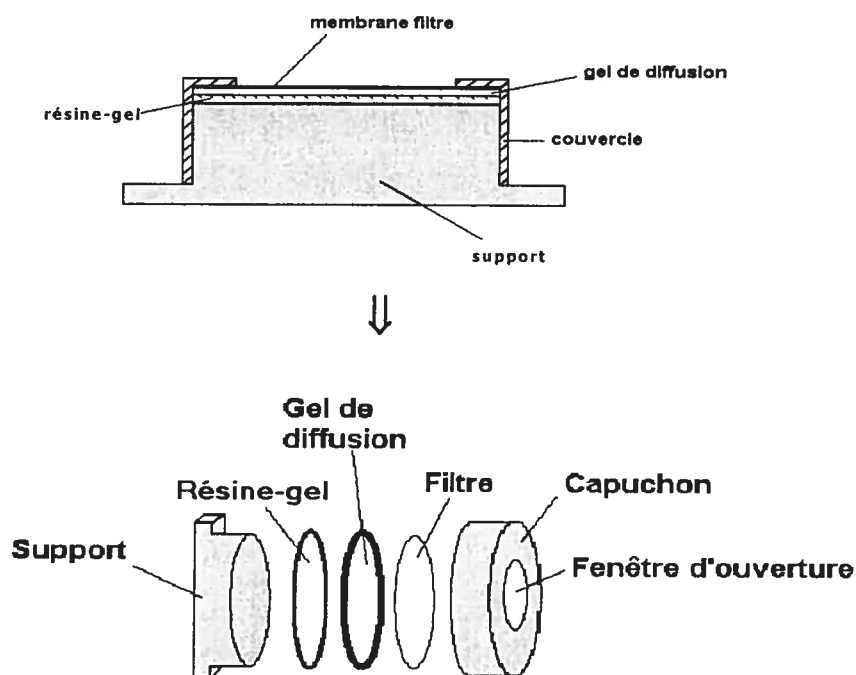


Figure 3. Vue transversale d'un DGT

L'assemblage est constitué de deux composantes actives chimiquement: la résine-gel (résine Chelex incorporée dans l'hydrogel) et le gel de diffusion (les diamètres des disques de la résine-gel et du gel de diffusion sont de 2.0 cm) et de deux composantes inactives: une membrane de filtre et l'ensemble support-couvercle (le diamètre du support est de 2.5 cm avec une ouverture de 2.0 cm et une hauteur de 1.5 cm), ayant le rôle de soutenir et fixer les composantes actives.

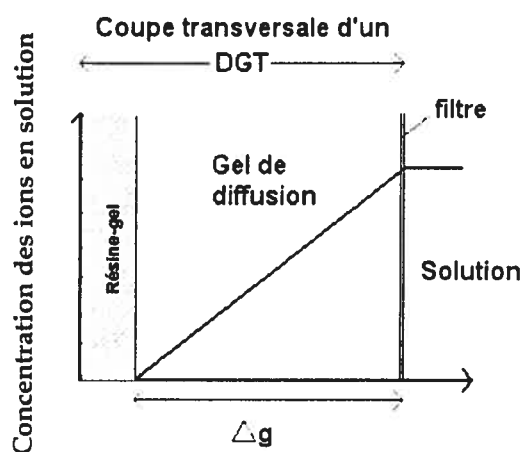
Chacune des composantes actives a un rôle opérationnel bien défini :

- *la membrane filtre* (dont les dimensions de pores sont de 0.45 μm), empêche que des particules existantes dans le milieu n'adhèrent sur le gel, perturbant la diffusion des espèces métalliques; il a été démontré que le filtre fonctionne comme une extension du gel de diffusion, les coefficients de diffusion des espèces métalliques dans le filtre étant comparables à ceux dans le gel de diffusion.
- *le gel de diffusion* assure une diffusion contrôlée des espèces sélectionnées selon leurs dimensions de par caractéristiques physico-chimiques bien maîtrisées du gel (l'épaisseur la composition chimique et les dimensions des pores: 2-5 nm) (Zhang et Davison, 1999).
- *la résine-gel* lie instantanément et de façon irréversible par chélation et échange ionique les ions métalliques (M^{z+}) qui arrivent à son interface.

Dans l'assemblage DGT, une fois déployé, il y a formation d'une couche très mince (diffusive boundary layer DBL) entre le gel de diffusion et la solution externe du milieu où le transport des espèces est fait par diffusion. À l'interface du gel de diffusion, une première discrimination dimensionnelle des espèces est accomplie de sorte que seulement les espèces à des dimensions inférieures à celles des pores du gel arrivent à diffuser à travers le gel. Dans le gel, une discrimination cinétique basée sur la mobilité et la stabilité des complexes métalliques est accomplie. En conséquence l'approche DGT détecte seulement les espèces qui peuvent diffuser dans le gel et qui sont séquestrées par la résine-gel. Le gel de Chelex va lier les cations métalliques, le DGT détectant principalement les ions métalliques libres M^{z+} . Les complexes métalliques inorganiques et organiques qui peuvent dissocier lors de la diffusion dans l'hydrogel et ayant des petites dimensions, seront aussi liés mais ils sont minoritaires. On présume que seulement une petite fraction des complexes organiques sera éventuellement détectée. Les espèces métalliques colloïdales et

particulaires ne diffusent pas dans le gel (Zhang et Davison, 2000, Zhang et Davison, 2001). La concentration des cations métalliques à l'interface gel de diffusion/résine-gel est considérée nulle, de part les propriétés de la résine-gel de lier instantanément et irréversible tous les ions métalliques. Il y a donc un gradient de concentration qui est établi à l'interface entre la solution extérieure et la couche de résine. Dans un intervalle de quelques minutes de l'immersion, un état de quasi-équilibre est atteint et un gradient linéaire de concentration est établi dans le gel (Figure 4).

L'exploitation de cet état de quasi-équilibre constitue la clé du principe du DGT qui permet des mesures utiles à la spéciation *in situ*. Si la concentration de la fraction métallique labile, mesurée par DGT, ne varie pas, un flux constant des ions est transporté, et accumulé progressivement sur la résine durant toute la période de déploiement.



Δg = épaisseur de la couche de diffusion constituée du gel de diffusion et de la membrane filtre

Figure 4. Modélisation du gradient de concentration en solution d'un ion dans un DGT déployé dans une solution bien agitée

En s'assurant que le transport des espèces métalliques dans le gel est fait seulement par diffusion libre, la concentration de la fraction métallique labile dans la solution externe peut être calculée à l'aide de la masse mesurée des ions métalliques libres accumulés dans la résine-gel. Le flux d'un ion dans le gel, peut être exprimé par la première loi de diffusion de Fick qui stipule que le flux F est proportionnel au gradient de concentration :

$$F = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (\text{Équation 3})$$

où : F = le flux d'un ion dans le gel ($\text{ng M}^{z+}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

D = le coefficient de diffusion de l'ion métallique dans le gel de diffusion à une température donnée (cm^2/s)

dC/dx = le gradient de concentration de l'espèce métallique

L'expression de cette loi développée pour un DGT devient :

$$F = D \cdot \frac{(C_a - C_o)}{\Delta g + \delta} \quad (\text{Équation 4})$$

où : C_a = la concentration de la fraction labile (ML) dans la solution de déploiement (ng/L)

C_o = la concentration des ions métalliques à l'interface la résine- gel de diffusion (ng/L)

Δg = l'épaisseur de la couche de diffusion, formée du gel de diffusion et de la membrane du filtre (cm)

δ = l'épaisseur de DBL (*diffusive boundary layer*) (cm)

Tel qu'évoqué précédemment, C_o est effectivement zéro (cinétique d'adsorption > cinétique de diffusion). Si un gel de diffusion suffisamment mince est employé ($\Delta g \approx 1\text{mm}$), le flux de diffusion n'est pas influencé par les hydrodynamiques de la solution quand la convection de celle-ci dépasse un certain niveau limite (Zhang et Davison 1995). Dans des solutions bien agitées, l'épaisseur du DBL, δ , est négligeable par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion, Δg , qui est d'environ 1mm (δ varie entre 10 et 100 μm , ce qui représente au maximum 10% de Δg). Dans ces conditions, l'équation 3, prend la forme simplifiée de l'équation 5.

$$F = D \cdot \frac{C_a}{\Delta g} \quad (\text{Équation 5})$$

Le flux de diffusion, F , dépend des propriétés physico-chimiques du gel, de la température et de la concentration de la fraction labile dans la solution de déploiement (Zhang et Davison, 1995).

Dans la pratique, le DGT est déployé pour un certain intervalle de temps t , durant lequel le fractionnement et l'accumulation progressive de la fraction métallique d'intérêt sont accomplis *in situ*. Tel que précisé dans la classification des techniques applicables *in situ*, la mesure de la fraction labile est réalisée au laboratoire. Rapporté au laboratoire, le dispositif DGT est démonté et la masse des ions métalliques libres préconcentrés sur la résine, $m_{M^{z+}}$,

est analysée. La mesure de la masse $m_{M^{z+}}$, directement sur la résine-gel est accessible en appliquant certaines techniques spectrales telle que PIXE (Davison *et al.*, 1997) ou dans les cas des radionucléides, par spectrométrie gamma (Murdock *et al.*, 2001). Toutefois, les ions métalliques accumulés sur la résine-gel sont généralement élués dans un volume d'éluant, V_e , (une solution de HNO_3 , 1 ou 2 M). La concentration des ions, C_e , dans l'éluant dilué (le dosage des analytes exige un volume relativement grand d'éluant, ce pourquoi celui-ci est dilué avec de l'eau MilliQ) est ensuite mesurée par une technique analytique appropriée, souvent ICP-MS (*Inductively-coupled plasma – Mass spectrometry*). Par élution, seulement une fraction des ions préconcentrés sur la résine pourra être éluée. Le rapport entre la quantité des ions métalliques élués sur la quantité totale des ions sur la résine est connu sous le nom de facteur d'élution, f_e . Celui-ci a été mesuré suite à des expériences pratiques et des valeurs de 0.8 ont été obtenues pour les ions de Zn, Cd, Cu, Ni et Mn et de 0.7 pour les ions de Fe dans le cas des éluions à partir de résine Chelex, faites par HNO_3 à 1 ou 2 M (Zhang et Davison 1995). À l'aide de la concentration C_e mesurée et corrigée pour le facteur de dilution approprié, la masse des ions métalliques concentrée sur la résine-gel, $m_{M^{z+}}$, peut être calculée en appliquant l'équation 6 :

$$m_{M^{z+}} = C_e \cdot \frac{(V_g + V_e)}{f_e} \quad (\text{Équation 6})$$

Dans cette équation la signification de paramètres, $m_{M^{z+}}$, C_e , V_e et f_e est telle que précisée précédemment et V_g représente le volume de gel dans la résine-gel. La valeur de V_g a également été calculée comme étant environ 0.15 mL, pourtant cette valeur peut être négligée dans la pratique parce que le volume d'éluant, V_e , habituellement utilisé est de deux mL (Davison et Zhang, 1994).

La masse $m_{M^{z+}}$, introduite dans l'expression mathématique de définition du flux- (équation 7) peut servir à calculer le flux de métal, F_M , à travers l'aire d'exposition, A , connue dans le temps t .

$$F_M = \frac{m_{M^{z+}}}{At} \quad (\text{Équation 7})$$

En combinant les équations 5 et 7, la concentration de la fraction métallique labile intégrée sur la période de déploiement, ML_{DGT} , peut être calculée en appliquant directement

l'équation 8, où les 3 variables Δg (épaisseur de la couche de diffusion), t (temps de déploiement), A (aire de la surface d'exposition du DGT) sont des paramètres opérationnels caractérisant le dispositif DGT employé, D est le coefficient de diffusion pouvant être mesuré pour chaque température et $m_{M^{z+}}$ est mesurée analytiquement.

$$C_a = ML_{DGT} = \frac{m_{M^{z+}} \Delta g}{AtD} \quad (\text{Équation 8})$$

$$\text{d'où} \quad ML_{DGT} = \frac{F_M \Delta g}{D} \quad (\text{Équation 9})$$

Le coefficient de diffusion peut être mesuré expérimentalement à une certaine température T_1 (Zhang et Davison, 1999) et ensuite les valeurs des coefficients correspondants à des différentes températures peuvent être calculées en utilisant la relation Stokes-Einstein (équation 10). Dans cette équation D_1 , D_2 et η_1 , η_2 sont les coefficients de diffusion et les viscosités du milieu, correspondants aux températures absolues T_1 et T_2 respectivement.

$$\frac{D_1 \eta_1}{T_1} = \frac{D_2 \eta_2}{T_2} \quad (\text{Équation 10})$$

Le coefficient de diffusion d'une espèce quelconque est indépendant de la présence d'autres espèces et en conséquence une calibration individuelle dans des milieux spécifiques n'est pas nécessaire (Davison *et al.*, 2000). Dans la majorité des travaux où l'approche DGT a été appliquée, les gels et les filtres employés permettaient la libre diffusion des ions métalliques libres, leurs coefficients de diffusion dans ceux-ci étant identiques ou proches de ceux dans l'eau (Zhang et Davison, 1999). Dans ces conditions et quand la DBL est négligeable, l'équation 8 peut être utilisée avec confiance. Pourtant, pour les cas où l'épaisseur de la DBL, δ , ne peut pas être négligée et où les coefficients de diffusion dans le gel, D_g et dans le filtre, D_f sont spécifiques et différentes du coefficient de diffusion dans l'eau D_w , l'équation 11 doit être utilisée (Davison *et al.*, 2000).

$$\frac{1}{m_{M^{z+}}} = \frac{\Delta g}{DCtA} + \frac{\delta}{DCtA} \quad (\text{Équation 11})$$

I.4.1.a Gels de diffusion

En fonction de la composition et de la proportion d'agent liant utilisé (e.g. résine Chlex), plusieurs types d'hydrogels à base d'acrylamide et ayant différentes mesures de pores (dont le rayon varie entre 1 et 20 nm) peuvent être synthétisés pour des applications DGT reliées aux mesures des fractions labiles de métaux traces (Zhang et Davison, 1999). Étant donné que le principe et l'exactitude des mesures à base de DGT résident dans la diffusion contrôlée des espèces d'intérêt dans l'hydrogel, il est nécessaire d'assurer sa reproductibilité. C'est pourquoi un mode préparatoire précis et constant doit être suivi. La présentation détaillée du mode opératoire de la préparation du gel qui a été utilisé lors des applications DGT de ce projet est donnée dans la partie « *Matériel et méthodes* ».

I.4.1.b. Effet de la force ionique et du pH

Plusieurs tests ont été réalisés pour tester la robustesse et la reproductibilité des résultats fournis par la technique DGT quand la technique est appliquée à des milieux caractérisés par différents pH et forces ioniques. À la condition que les gels de diffusion aient été préalablement conditionnés dans un électrolyte (ex.: NaNO_3), la variabilité de la force ionique est reflétée seulement dans des changements associés aux coefficients de diffusion. La réduction des coefficients de diffusion de 8% dans une solution de 0.7M NaNO_3 (Zhang et Davison, 1999) et dans l'eau de mer par rapport à l'eau pure, est en concordance avec la prédiction théorique de l'effet de la force ionique sur les coefficients de diffusion due à des différences de viscosité (Atkins, 1982). En conséquence, l'usage de coefficients de diffusion dans l'eau même pour des applications faites dans une solution de 1M NaNO_3 , se soldera avec l'obtention des valeurs d'environ 10% plus basses que celles attendues.

Le remplacement des gels de polyacrylamide employant l'agarose comme agent liant (Davison et Zhang, 1994, Zhang et Davison, 1995, Zhang et Davison, 1999) par des gels à base de bis-acrylamide a contribué au succès des mesures par DGT. Cependant, des études faites par Reza Sangi *et al.* (2002) indiquent que cette deuxième catégorie de gels n'agit pas toujours comme une région inerte de transfert des espèces métalliques, sous conditions de croissance de la force ionique, Toutefois, à des forces ioniques supérieures à 10^{-3}M ,

spécifiques à la majorité des eaux naturelles, les variations de la force ionique cause seulement de très faibles variations dans la quantité de métal adsorbée sur la résine. Par ailleurs, des problèmes dans le fonctionnement de DGT dans des eaux caractérisées par des forces ioniques très faibles ont été également signalés (Alfaro-De la Torre *et al.*, 2000, Peters *et al.* 2003). Malgré ces problèmes évoqués précédemment, le DGT offre des résultats adéquats et conformes à la théorie originale pour une large gamme d'ions des éléments (Ca, Cd, Co, Cr(III), Cu, Mg, Ni, Pb, Zn), dans des milieux aqueux où la force ionique est supérieure à 0.1 mM, situation rencontrée dans la majorité des eaux naturelles (Davison *et al.*, 2000).

En ce qui concerne la réponse de DGT à des conditions de différents pH, quand la résine Chelex est utilisée pour la mesure des fractions métalliques labiles, la réponse du DGT demeure invariable pour un intervalle de pH compris entre 5 et 9 pour le Cd, entre 3.5 et 10 dans le cas de Co, Mn et Zn et pour un intervalle de pH de 2 à 10 pour la majorité des autres métaux traces mesurables par la technique de DGT (Gimpel *et al.*, 2001). À des pH supérieurs à 9, le gonflement du gel de diffusion met en danger sa stabilité, ce qui peut affecter les résultats donnés par le DGT (Zhang et Davison, 1999). Toutefois, d'importantes fractions du Cd et du Cu ont été mesurées même à un pH de 12.9, par des dispositifs DGT déployés pour un jour ou moins (Gimpel *et al.*, 2001).

I.4.1.c. Effet du débit de la solution de déploiement et le phénomène de « biofouling »

Le flux de métal vers la résine-gel dépend de l'épaisseur totale de la couche de diffusion et de la DBL (*diffusive boundary layer*). Tel que précisé dans la section « Principe de fonctionnement », dans des solutions bien agitées, la DBL est négligeable. Par contre lorsque des solutions non agitées sont utilisées ou des applications *in situ* sont réalisées dans des eaux où il n'y a pas de grand débit, des réponses inférieures aux théoriques sont obtenues (Zhang et Davison, 1995, Zhang et Davison, 2000). On s'attend à ce que la DBL soit négligeable dans les rivières, les estuaires, et dans les eaux bien mélangées des mers et des lacs (Davison *et al.*, 2000). Le déploiement d'assemblages DGT de différentes épaisseurs de gel de diffusion permet le calcul de l'épaisseur de la DBL, peu importe la

valeur du débit. Dans des conditions où l'épaisseur δ de la DBL doit être prise en considération, l'équation 11 est applicable (Δg représente ici la somme des épaisseurs du gel de diffusion et de la membrane du filtre).

En employant plusieurs épaisseurs de gel, la représentation graphique de $(m_{M^{z+}})^{-1}$ en fonction de Δg conduit à une régression linéaire dont la pente est $1/DCtA$ et l'ordonnée à l'origine est $\delta/DCtA$, ce qui permet le calcul de C_a et de δ (Zhang *et al.*, 1998, Beaulieu, 1999, Scally *et al.*, 2003). De plus, en utilisant des gels DGT de deux épaisseurs différentes, Δg_1 et Δg_2 , la concentration C_a de métal labile dans le milieu peut être calculée, indépendamment de δ , à partir des valeurs de masses $m_{1M^{z+}}$ et $m_{2M^{z+}}$ selon l'équation 12 (Zhang *et al.*, 1998) :

$$\frac{1}{m_{1M^{z+}}} - \frac{1}{m_{2M^{z+}}} = \frac{(\Delta g_1 - \Delta g_2)}{DC_a t A} \quad (\text{Équation 12})$$

où :

$m_{1M^{z+}}$ = masse des ions métalliques libres concentrés sur la résine-gel lorsqu'un dispositif DGT-1 mm est utilisé

$m_{2M^{z+}}$ = masse des ions métalliques libres concentrés sur la résine-gel lorsqu'un dispositif DGT-0.4 mm est utilisé

Δg_1 = épaisseur de la couche de diffusion du dispositif DGT-1mm

Δg_2 = épaisseur de la couche de diffusion du dispositif DGT-0.4mm

L'équation 12 peut être utilisée pour corriger les résultats offerts par la technique de DGT dans le cas où le phénomène de *biofouling* est susceptible d'altérer la réponse finale d'un dispositif DGT. Le phénomène de *biofouling* apparaît quand une pellicule plus ou moins mince de biofilm adhère à la surface de la membrane de filtre du dispositif DGT. Pour les situations où les effets du phénomène de *biofouling* se résument à une modification d'ordre physique de la surface d'exposition du gel, les changements induits par ce phénomène se traduisent dans une modification de δ (l'épaisseur du DBL). En considérant que la surface d'exposition de tous les dispositifs DGT utilisés est modifiée similairement et que les propriétés chimiques de la surface d'exposition ne sont pas altérées, l'équation 12 peut être

utilisée pour le calcul de la concentration corrigée, C_c , afin de surmonter le phénomène de *biofouling*. Si on isole la concentration C_c , l'équation 12 prend la forme de l'équation 12'.

$$C_c = \frac{m_{1M^{2+}} m_{2M^{2+}}}{m_{2M^{2+}} - m_{1M^{2+}}} \cdot \frac{(\Delta g_1 - \Delta g_2)}{DtA} \quad (\text{Équation 12'})$$

où:

C_c = concentration de la fraction métallique labile corrigée pour le phénomène de « *biofouling* »

Cette équation est utilisable pour la correction des concentrations calculées en utilisant l'équation 8 pour des mesures réalisées dans le même échantillon, à partir des unités DGT munies de deux épaisseurs distinctes de gel. Toutefois, avant d'appliquer la correction, la cause de cet écart entre les concentrations calculées doit être élucidée. Comme la masse accumulée dans la résine gel devrait être nettement supérieure à celle accumulée dans le biofilm, l'étape de diffusion des espèces à l'intérieur d'un dispositif DGT ne devrait pas être influencée de façon significative. L'impact de la formation d'un biofilm à la surface d'une unité DGT serait l'augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion, ce qui fausserait les résultats des concentrations des fractions labiles obtenues. Néanmoins, la formation d'un biofilm ne devrait pas altérer significativement la réponse d'un dispositif DGT si les biofilms ont une épaisseur inférieure à 100µm (Buffle et Horvai, 2000).

I.4.2. Spéciation chimique par DGT

En principe, trois caractéristiques du DGT déterminent quelles espèces seront mesurées par celui-ci : le type d'agent liant de la résine, l'épaisseur de la couche de diffusion et la dimension des pores du gel de diffusion. En fonction de ces 3 facteurs spécifiques au DGT utilisé, différentes fractions du pool métallique seront mesurés par le DGT, dont une partie des complexes organiques dépendant de leur stabilité, labilité et dimensions moléculaires (Zhang et Davison, 1999, Zhang et Davison, 2000, Twiss et Moffett, 2002). En effet, un DGT donné mesure des ions métalliques libres, les complexes inorganiques et une certaine fraction des complexes métalliques organiques, fraction déterminée par les coefficients de diffusion et la stabilité des complexes organiques métalliques. Les colloïdes et les espèces

particulaires sont exclus par les dimensions des pores du gel de diffusion et ils sont considérés non-labiles. Si les complexes métal-ligand se dissocient rapidement, ceux-ci contribuent au flux métallique vers la résine. Par contre, s'ils se dissocient lentement, ils n'y contribuent pas significativement. Une illustration plus complexe du principe de fonctionnement du DGT où la cinétique de dissociation des complexes labiles est prise en considération, est fournie par la Figure 5.

Le temps disponible pour que la dissociation des complexes ait lieu est pratiquement identique au temps alloué à la diffusion à travers le gel de diffusion et est influencé par l'épaisseur du gel (Zhang et Davison, 1995). Par exemple, pour un gel de 0.4 mm d'épaisseur le temps de diffusion est d'environ 2 min, ce qui revient au fait que seulement les complexes labiles seront mesurés. Des théories détaillées concernant la cinétique de la dissociation des complexes ont été développées (Scally *et al.*, 2003, Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2003, Zhang, 2004).

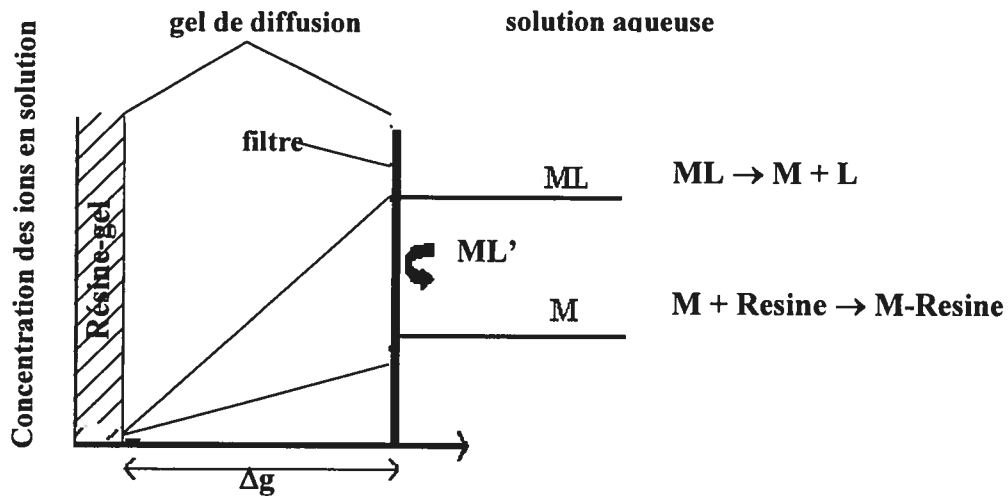


Figure 5. Principe de la spéciation chimique par DGT (adaptée de Zhang et Davison, 1995) où M est l'ion métallique libre, ML le complexe métallique labile et ML' le complexe métallique non-labile

I.4.3. Validation de l'approche DGT : comparaison à d'autres méthodes de spéciation

Afin de valider la pertinence théorique de l'approche DGT et la justesse et l'exactitude des données qu'elle fournit, des expériences ont été réalisées pour appliquer en parallèle la

technique de DGT et d'autres approches analytiques, des modèles de spéciation ou des tests de biodisponibilité des métaux traces sur des organismes aquatiques.

La comparaison des résultats de l'application de la technique de DGT avec les résultats de cellules de dialyse (Jansen *et al.*, 2001, dans les sols; Alfaro-De la Torre *et al.*, 2000 et Gimpel *et al.*, 2003 dans les lacs) indique une correspondance relativement bonne entre les 2 méthodes. Les résultats obtenus par Jansen *et al.* (2001) suite à des applications dans les solutions des quatre sols forestiers, indiquent que les deux méthodes mesurent les fractions métalliques libres et les complexes inorganiques solubles. De plus, les cellules de dialyse mesurent les complexes organiques dont les dimensions moléculaires sont inférieures à 1000 Da et les dispositifs DGT mesurent une fraction des petits complexes organiques labiles. Les études faites dans les eaux de différents lacs indiquent de plus ou moins bonnes concordances entre les résultats offerts par les deux techniques, tout dépendant de certaines caractéristiques des lacs, telles le pH et la concentration des cations majeurs (Gimpel *et al.*, 2003). Les résultats des études comparatives entreprises par Alfaro-de la Torre *et al.* (2000) dans le lac Tantaré indiquent des concentrations en Cd et Ni essentiellement plus grandes quand la technique de DGT est appliquée et les chercheurs suggèrent que la technique de DGT ne soit pas appropriée pour des mesures faites dans des lacs ayant un faible contenu en cations majeurs ($C_{\text{cations}} < 2 \times 10^{-4} \text{M}$) (Alfaro-De la Torre *et al.*, 2000).

D'autres études comparant les performances de la technique par DGT et celles d'autres techniques et approches analytiques, telles les électrodes à ions sélectifs (Luider *et al.*, 2004), les approches voltamétriques (Twiss et Moffett, 2002, Meylan *et al.*, 2004) les données obtenues en appliquant des modèles de spéciation (Meylan *et al.*, 2004, Zhang, 2004) ainsi que l'étude de la pertinence en terme de biodisponibilité réelle, par des études sur des organismes aquatiques effectués en parallèle avec des mesures par DGT (Webb et Keough, 2002, Luider *et al.*, 2004) ont conduit à des résultats qui concordent généralement bien. Des études faites sur l'influence de la matière organique sur la spéciation du Cu ont été réalisées en utilisant en parallèle trois techniques différentes : l'accumulation du Cu par des poissons exposés à des différentes solutions de Cu, la technique de l'électrode ion sélectif et la technique par DGT. Les résultats de ces études indiquent que la méthode DGT surestime le Cu biodisponible en comparaison avec la technique de l'électrode ion sélectif mais qu'elle demeure un outil intéressant pour la prédiction du Cu (Luider *et al.*, 2004).

De par leurs conclusions générales et leurs observations spécifiques, toutes ces études ont généralement certifié les capacités et les avantages de l'approche DGT :

- facilité d'application
- mesure des différentes fractions métalliques labiles et potentiellement disponibles, définies opérationnellement

Ce sont les caractéristiques chimiques et physiques des gels de diffusion (composition de gels, dimensions de pores) ainsi que les paramètres physico-chimiques du milieu de déploiement (pH, température, force ionique, présence, qualité et quantité de matière organique ou d'autres substances outre que les métaux qu'on désire mesurer, etc.) qui gèrent les capacités fonctionnelles de dispositifs DGT:

- limite de détection très basse (10^{-12} mol/L) dû à la capacité du DGT de préconcentrer les métaux. La LD de la méthode dépend de la limite de détection instrumentale et des blancs.
- capacité de mesurer simultanément plusieurs métaux (si l'appareil d'analyse fournit une détection multiélément)
- intégration des concentrations mesurées dans le temps

(voir sections I.4. et les références bibliographiques connexes)

L'ensemble de ces capacités et avantages confirment et soulignent l'utilité de l'approche DGT dans la prédiction de la spéciation et de la biodisponibilité des métaux traces dans des écosystèmes naturels. C'est pourquoi l'exploitation de cette technique pour l'estimation de la biodisponibilité de métaux traces dans le panache de dispersion des effluents de la Ville de Montréal, milieu très complexe et dynamique du point de vue composition et variabilité spatio-temporelle des processus physico-chimiques, s'avère très intéressante et prometteuse.

II. MÉTHODOLOGIE ET INSTRUMENTATION

II.1. Échantillonnage

Trois sorties en bateau sur le fleuve ont été organisées afin de mettre en place les deux parties du présent projet :

1. DGT *in situ*

2. DGT au laboratoire

Nous avons utilisé des stations d'échantillonnage (Figure 6), réparties le long du panache de dispersion de l'effluent de la ville de Montréal pour les deux parties du projet. Lors du déroulement des applications DGT *in situ*, quelques séries d'échantillonnages ponctuels d'eau ont été effectuées pour des applications DGT au laboratoire.

Grâce à ces liens spatio-temporels établis entre les parties du projet, les différents paramètres physico-chimiques mesurés au laboratoire ont été utilisés pour caractériser le milieu aqueux d'applications DGT, autant en laboratoire qu'*in situ*. Le profil des évolutions spatio-temporelles (évolutions avec la distance et dans le temps) des différents métaux traces dans le panache de dispersion des effluents urbains a été tracé à partir de ces données.

II.1.1. DGT *in situ*

Deux séries des dispositifs DGT, préalablement assemblés au laboratoire, ont été déployées pour une durée de six jours chacune, à des périodes successives de temps (30 mai-5 juin 2003 et 5-12 juin 2003) dans le panache de l'émissaire de la station d'épuration de la Ville de Montréal dans le fleuve Saint-Laurent.

Les cinq stations d'échantillonnage choisies pour les applications DGT *in situ* et pour les prélèvements d'échantillons ponctuels d'eau, sont repartis le long du panache et couvrent une distance de 18.5 km, correspondant à la région où les processus de mélange des eaux usées traitées avec celles du fleuve sont les plus perceptibles.

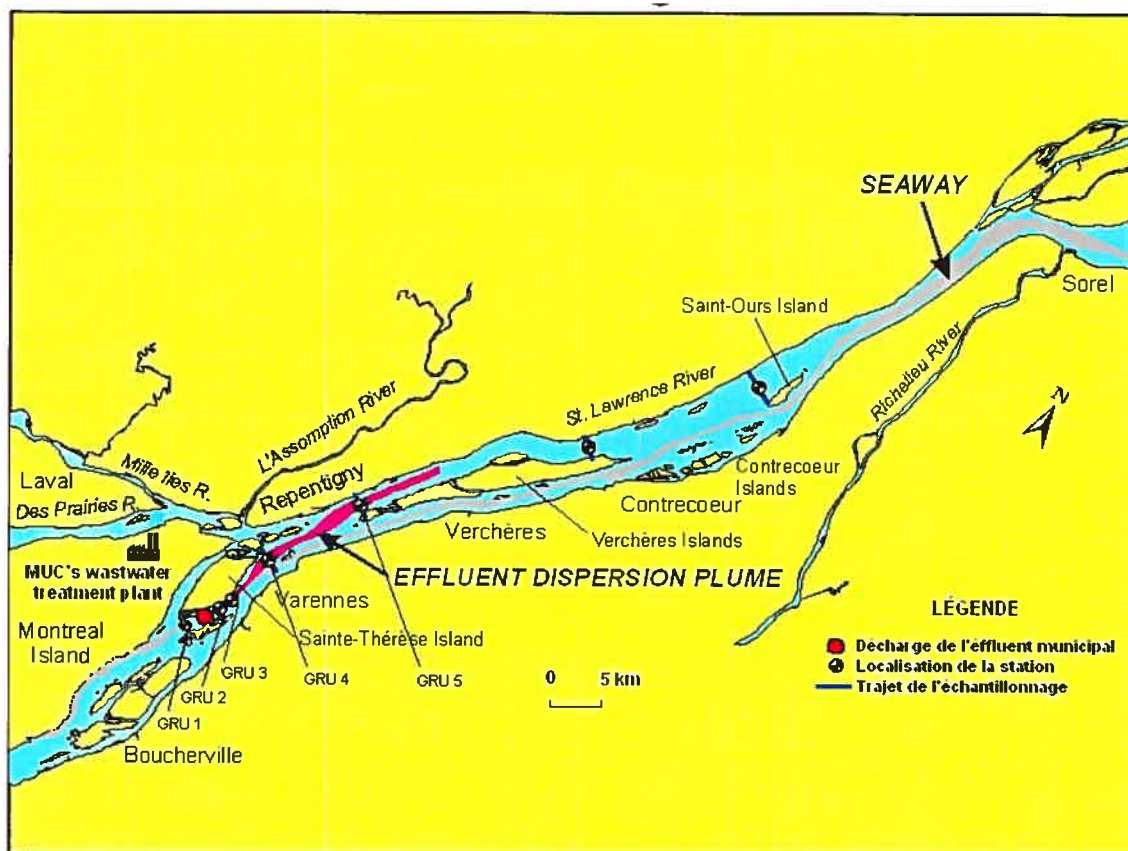


Figure 6. L'emplacement des stations d'échantillonnage (GRU 1 à GRU 5) le long du panache de dispersion de l'effluent de la Ville de Montréal dans le fleuve Saint-Laurent

La première des stations, GRU 1, est placée à 1.5 km en amont du point de rejet de l'effluent et sert comme station de référence pour la qualité (propriétés physico-chimiques) des eaux réceptrices avant d'accueillir les eaux de l'effluent. Les quatre autres stations, soient les GRU 2, GRU 3, GRU 4 et GRU 5- sont localisées le long du panache de dispersion à des distances de 0.5 km, 4.5 km, 9 km et 17 km, en aval du point de rejet (Figure 6).

Lors de la première sortie, le 30 mai 2003, 29 dispositifs DGT constituant la *Série A-DGT* ont été utilisés, dont 18 munis des gels de diffusion d'une épaisseur d'environ 1 mm (DGT-1mm) et 11 munis des gels de diffusion du même type mais d'une épaisseur d'approximative de 0.4 mm (DGT-0.4mm). Lors de la deuxième sortie, le 5 juin 2003, un nombre égal d'assemblages DGT munis des gels de diffusion d'environ 1 mm et

d'environ 0.4 mm a été employé, pour un total de 48 assemblages DGT constituant la *Série B-DGT*. Parmi ces dispositifs DGT, un certain nombre sont représentés par les blancs (Tableau V). Les blancs représentent des dispositifs DGT qui n'ont pas été déployés dans les effluents. Ils ont été assemblés et transportés sur le bateau dans les mêmes sacs que les autres DGT, mais au lieu d'être déployés dans les effluents ils ont été uniquement sortis des sacs et exposés à l'air ouvert sur le bateau. Tous les dispositifs ont été amenés sur le fleuve dans des sacs scellés et gardés à 4°C durant le transport, les DGT ont été repartis le long du panache de diffusion sur les cinq stations désignées à cet effet. Les emplacements des sites d'échantillonnage ont été repérés grâce à un système de GPS. La répartition des dispositifs DGT (*Série A* et *Série B*) sur les cinq stations ainsi que les informations concernant leur emplacement sont dans le Tableau V.

Tableau V. Répartition des assemblages DGT: *Série A* et *Série B* sur les stations d'échantillonnage

Station	Distance du point de rejet	<i>SÉRIE A</i>		<i>SÉRIE B</i>	
		DGT déployés			
		$\Delta g \approx 1 \text{ mm}$	$\Delta g \approx 0.4 \text{ mm}$	$\Delta g \approx 1 \text{ mm}$	$\Delta g \approx 0.4 \text{ mm}$
GRU 1	1.5 km (amont)	3	3	4	4
GRU 2	0.5 km (aval)	3	3	4	4
GRU 3	4.5 km (aval)	3	3	4	4
GRU 4	9.0 km (aval)	3	-	4	4
GRU 5	17.0 km (aval)	3	-	4	4
		BLANCS			
		3	2	4	4

Des lignes de mouillage, conçues et fournies par le Centre Saint-Laurent (Environnement Canada), ont été nécessaires pour le déploiement des dispositifs DGT mais surtout pour s'assurer que ceux-ci ne seront pas emportés par le courant durant les 6 jours de déploiement. Les DGT ont été déployés à une profondeur d'environ 1 m au-dessous de la surface de l'eau. Étant donnée l'homogénéité verticale de toute la colonne d'eau le long du panache de dispersion de l'effluent (Proulx, 1998), une seule

profondeur de déploiement et prélèvement d'eau, représentative de toute la colonne d'eau, a été utilisé pour toutes applications du présent projet.

Lors de la première sortie sur le fleuve, le déploiement des DGT sur chacune des 5 stations a été accompagné d'échantillonnages ponctuels d'eau et de mesures sur place de la conductivité, du pH et de la température de l'eau. De plus, le moment de chacun des 5 déploiements a été noté avec une précision d'ordre de minutes. Les échantillons ponctuels d'eau (échantillons aqueux – *Série C*) ont été prélevés dans des bouteilles de polyéthylène de haute densité (HDPE), préalablement conditionnées (en conformité aux normes requises pour l'échantillonnage d'eaux naturelles en vue du dosage d'éléments présents à l'état de trace et ultra-trace (Cossa et al., 1996), identifiées et entreposées dans des sacs de plastique afin d'être amenées sur terrain.

Ces échantillons ponctuels devaient servir ultérieurement à :

- 1° réaliser une première série d'applications DGT au laboratoire (*DGT-Série C*, soient des applications DGT réalisées dans des échantillons aqueux *Série C*)
- 2° mesurer les concentrations de métal total (MT), métal total dissous (MTD), des anions inorganiques, du carbone organique dissous (COD) ainsi que pour répéter les mesures de conductivité et de pH au laboratoire.

Toutes ces mesures également permettent de caractériser les propriétés physico-chimiques de l'eau au moment du déploiement des dispositifs DGT de la *Série A*. Ce moment sera appelé t_0 .

Les échantillons d'eau ont été entreposés dans des glacières jusqu'au retour au laboratoire où on les a immédiatement congelés. De retour sur le fleuve Saint-Laurent, six jours après, les dispositifs DGT de la *série A* ont été récupérés dans le même ordre qu'ils ont été déployés, en commençant par la station en amont et en terminant par celle située à 17 km en aval du point de rejet. L'heure de la sortie des DGT de l'eau a été également enregistrée à une précision d'ordre de minutes. La récupération des DGT-*Série A* de chaque station a été suivie du déploiement, à leur place, des DGT de la *Série B*, conforme à la répartition indiquée dans le Tableau V. L'heure exacte de chaque nouveau déploiement a également été enregistrée.

Au même moment, le 5 juin 2003, des nouveaux échantillons ponctuels d'eau ont été pris (échantillons aqueux-*Série D*). En suivant une logistique similaire à celle appliquée

lors du déploiement des DGT-*Série A*, chaque échantillonnage d'eau des 5 stations a été accompagné des mesures de conductivité, de pH et de la température de l'eau.

Cette deuxième série d'échantillons ponctuels d'eau devait être utilisée pour :

- 1° effectuer une nouvelle série d'applications DGT au laboratoire (DGT-*Série D*, soient des applications DGT réalisées dans des échantillons aqueux *Série D*).
- 2° remesurer les concentrations de MT, MTD, des anions et du carbone organique dissous ainsi que pour les mesures de conductivité et de pH au laboratoire.

Cette deuxième série des paramètres visent à documenter sur les propriétés de l'eau au moment de la fin de la période de déploiement des DGT-*Série A* et le début des DGT-*Série B*. Ce moment sera appelé t_6 .

Une fois sortis du fleuve, les assemblages DGT de la *Série A* ont été rincés à l'eau Milli-Q afin d'enlever les algues et les particules de sédiments parfois assez abondamment accumulées sur le filtre ainsi que sur le support solide de l'assemblage DGT et ensuite, scellés dans des sacs de plastique bien identifiés et entreposés à 4°C.

La troisième sortie sur le fleuve, le 11 juin 2003, six jours après la deuxième sortie, avait comme but la récupération des DGT-*Série B* et un troisième échantillonnage d'eau (échantillons aqueux – *Série S*), réalisé au moment de la sortie de l'eau des DGT-*Série B*. Ce moment sera appelé t_{12} . Cette dernière série d'échantillons d'eau nous donne les propriétés physico-chimiques dans le fleuve au moment de la sortie des assemblages DGT -*Série B*.

Tous les échantillons (*Série B* et *Série S*) ont été soumis aux mêmes manipulations que les séries précédentes.

II.1.2. DGT au laboratoire

La deuxième étape expérimentale du projet est constituée de deux séries d'applications DGT réalisées au laboratoire dans des conditions contrôlées semblables à celles *in situ*, mais dans un environnement statique. Cette application en laboratoire a permis d'évaluer les performances de la technique par DGT dans un milieu indépendant de la variabilité

des concentrations des espèces chimiques, température, débit caractérisant le milieu dynamique de l'eau de fleuve.

Les échantillons aqueux *Série C* ont été utilisés pour la première de séries d'applications DGT en laboratoire, DGT *Série C*. De manière similaire, pour la deuxième série d'applications DGT au laboratoire, DGT *Série D*, les échantillons aqueux *Série D* ont été employés. La répartition des applications DGT réalisées au laboratoire, dans les deux séries d'échantillons aqueux ponctuels, est détaillée dans le Tableau VI.

Tableau VI. Nombre d'applications DGT -*Série C et Série D*- réalisées par échantillon aqueux ponctuel

Station	Distance du point rejet	<i>SÉRIE C</i>				<i>SÉRIE D</i>			
		DGT laboratoire							
		$\Delta g \approx$ 1mm	Blancs	$\Delta g \approx$ 0.4mm	Blancs	$\Delta g \approx$ 1mm	Blancs	$\Delta g \approx$ 0.4mm	Blancs
GRU 1	1,5 km (amont)	3	2	2	2	4	2	4	2
GRU 2	0,5 km (aval)	3	2	2	2	4	2	4	2
GRU 3	4,5 km (aval)	3	2	2	2	4	2	4	2
GRU 4	9,0 km (aval)	3	2	2	2	4	2	4	2
GRU 5	17,0 km (aval)	3	2	2	2	4	2	4	2

Le mode opératoire désigné pour la mise en place de deux séries d'applications DGT au laboratoire, dans des béchers contenant de l'eau échantillonnée des effluents urbains, est identique pour les deux séries et sera décrit dans la section II.2.4. : « *Déploiement des dispositifs DGT, partie DGT au laboratoire* ». La période de déploiement choisie pour les applications DGT au laboratoire est de 24 heures et celle-ci est mesurée en minutes. À la fin de cette période, les assemblages DGT sont introduits dans des sacs de plastique scellés. Ceux-ci ont sont gardés à 4°C jusqu'à ce que les métaux concentrés sur les résines-gels soient élués dans le but de doser les fractions métalliques labiles.

II.2. Préparation des dispositifs DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*)

Les gels de diffusion, utilisés dans toutes les applications DGT réalisées dans ce projet sont de type Fye. Le gel de Fye est un hydrogel à base d'acrylamide et ayant comme agent de réticulant la N,N'-méthylène-bis-acrylamide d'où le nom de Bis cross-linked polyacrylamide gel, sous lequel on le retrouve dans les articles scientifiques. En fonction du pourcentage de monomère (acrylamide) et d'agent réticulant (N,N'-méthylène-bis-acrylamide), on différencie trois classes de gels de Fye (Zhang et Davison, 1999). Celui que nous avons employé a les caractéristiques suivantes 15.8 %T et 5.1 %C, où %T et C% représentent le pourcentage volumique total d'acrylamide et le pourcentage massique d'agent réticulant (N,N'-méthylène-bis-acrylamide) respectivement (équations 13 et 14).

$$\%T = \frac{m_{acrylamide} + m_{bis-acrylamide}}{V_{total}} \times 100 = \frac{m_{monomères} (g)}{100 mL} \quad (\text{Équation 13})$$

$$\%C = \frac{m_{bis-acrylamide}}{m_{acrylamide} + m_{bis-acrylamide}} \times 100 = \frac{m_{bis-acrylamide} (g)}{100 g \text{ monomères}} \quad (\text{Équation 14})$$

Tel que mentionné dans la partie « *Introduction* », des gels d'une même composition mais de deux épaisseurs différentes (environ 1 mm et 0.4 mm) ont été utilisés. Les eaux mixtes résultantes du mélange des effluents de la Ville de Montréal avec les eaux du fleuve sont des eaux riches en matière organique, algues et différentes particules en suspension et en conséquence le dépôt d'un biofilm durant le période de déploiement était prévisible. L'usage de gels de diffusion de 2 épaisseurs différentes a été réalisé dans le but de pouvoir assurer les corrections nécessaires sur les concentrations de métal labile calculées à partir des applications DGT, dans des conditions où le phénomène de *biofouling* devrait être surmonté.

II.2.1. Synthèse d'un gel de Fye 15.8%T et 5.1%C

Solution de gel

Pour la synthèse de gel, une solution mère à 25.1 %T et 5 %C est préparée. À cet effet, à la température de la pièce, des quantités appropriées de réactifs monomères, soit 23.8 g d'acrylamide et 63 mL (68 g) de solution de Bis-acrylamide 2% (m/V) dans l'eau Milli-Q ($\rho = 1.08 \text{ g/mL}$) sont placées dans une fiole jaugée de 100 mL et ensuite on complète au volume avec de l'eau Milli-Q. La solution de monomères obtenue peut être conservée à 4°C pour quelques mois avant que la polymérisation soit initiée (DGT research, 1997). L'amorce de la polymérisation est le persulfate d'ammonium 10% (m/V) dans l'eau Milli-Q et le catalyseur une solution de TEMED (N, N, N', N'-Tetraméthylethylènediamine) (99%) (m/V).

- Préparation du gel

Afin d'assurer l'uniformité et la reproductibilité d'épaisseurs des gels, deux paires de plaques en fibre de verre ont été utilisées pour le moulage des gels. Les deux plaques de chaque dispositif sont séparées par un joint approprié en caoutchouc qui sert à garder une distance uniforme entre les plaques afin d'obtenir deux épaisseurs de gel, soient environ 1 mm et 0.4 mm.

Étant donné le volume différent de gel que les deux dispositifs de moulage susmentionnés peuvent contenir (vu leurs surfaces et leurs volumes différents), des volumes différents de solution mère et des quantités appropriées de réactifs de polymérisation sont nécessaires. Pour le moulage du gel de 1 mm d'épaisseur, les dimensions des plaques utilisées sont de 24 cm x 23.5 cm et pour celui de 0.4 mm les dimensions des plaques sont de 17.5 cm x 15 cm.

Obtention d'une plaquette de gel de ≈ 1 mm d'épaisseur (75 mL gel)

Dans un erlenmeyer branché sur un système à vide on place 45 mL de solution de monomères et 29.25 mL d'eau. L'oxygène de la solution est enlevé en employant pour 25 minutes un système de vide. Ensuite, la polymérisation est amorcée par l'ajout de 525 μL de solution de persulfate d'ammonium 10% et 150 μL de TEMED. Le mélange est

homogénéisé sur une plaque agitatrice, en faisant attention de ne pas faire de bulles. Ensuite, dans un intervalle de moins de 5 minutes, le gel est coulé entre les plaques qui doivent être sèches et propres. Les plaques sont conditionnées au préalable à l'acide HNO_3 10%. Le montage est placé à l'horizontal pendant environ 40 minutes à la température ambiante, durant la polymérisation.

Ensuite le gel est démoulé et introduit dans un bain d'eau ultra pure dans un bac de plastique propre, afin d'hydrater le gel. L'eau est renouvelée quelques fois (~7 fois) jusqu'à ce que son pH ait fini de baisser ($\text{pH}_{\text{final}} \approx 7$). En changeant l'eau plusieurs fois, on arrive aussi à éliminer les éventuelles impuretés des réactifs non consommés. L'hydratation du gel continue pour un période de 24 heures. Après celle-ci, la plaquette de gel de diffusion obtenue est conservée dans une solution de NaNO_3 0.1M à la température de la pièce. Dans ces conditions les gels peuvent être conservés jusqu'à 12 mois (DGT research, 1997).

Obtention d'une plaquette de gel de ≈ 0.4 mm d'épaisseur (15 mL gel)

Le mode opératoire pour la préparation, le moulage et la conservation est identique à celui pour l'obtention du gel de 1 mm épaisseur. Les quantités de réactifs sont cependant ajustées pour le volume de gel qu'on peut accommoder entre les plaques servant à son moulage. Les quantités des réactifs sont: 9 mL de solution de monomères, 5.85 mL d'eau, 0.105 mL de solution de persulfate d'ammonium 10% et 30 μL de TEMED.

II.2.2. Synthèse de la résine-gel

Le mode opératoire de la préparation de la résine-gel, ayant une couche de résine Chelex 100 (saturée en Na, 100-200 wet mesh BIORAD, Hercules, Canada) incorporée et sédimentée par gravitation dans une couche de gel de Fye, est presque identique à celui de la préparation du gel de Fye.

Dans toutes les applications DGT nous avons employé des résines-gels d'une épaisseur constante, d'environ 1mm, peu importe l'épaisseur des couches de gel de diffusion (≈ 1 mm ou ≈ 0.4 mm). Les mêmes plaques en fibre de verre utilisées pour le moulage des

gels de Fye de 1 mm épaisseur, sont également employées pour le moulage des résines-gel. En conséquence, les quantités de réactifs nécessaires sont identiques à celles nécessaires pour la synthèse d'une plaquette de gel de Fye d'environ 1 mm épaisseur, à l'exception de l'amorce et du catalyseur. Pour l'obtention d'une plaquette de résine-gel où la résine forme une couche mince et uniforme d'un seul côté de celle-ci, il faut assurer le temps nécessaire à la sédimentation de la résine Chelex. En effet la période de gélification doit être prolongée par rapport à celle de la gélification du gel pur. Dans ce but, de moindres quantités d'amorce et catalyseur ont été utilisées soit 450 μL de solution de persulfate d'ammonium 10% et 150 μL de TEMED.

Pour la quantité de résine Chelex 100 forme de Na, 2 g sont ajoutés pour 10 mL de gel avant le moulage de celui-ci. Dans notre cas, donc pour 75 mL de gel, 15 g de résine sont ajoutés au mélange avant d'initier la polymérisation et de couler le mélange entre les plaques. Le temps nécessaire pour la gélification lente du gel, opération réalisée à l'horizontale et toujours à la température de la pièce, est d'environ une heure et trente minutes. La résine-gel obtenue est introduite dans un bain de l'eau MQ, où on la conserve à la température de la pièce pour des périodes qui peuvent aller jusqu'à 12 mois.

II.2.3 Assemblage des dispositifs DGT

Des dispositifs DGT standard, type piston, fournis par DGT Research Ltd., (Lancaster, UK), ont été utilisés et leur assemblage a été réalisé en conformité avec la procédure donnée par Zhang et Davison (1995).

En effet un disque de résine-gel et un autre de gel de diffusion, les deux ayant un diamètre de 2.5 cm, sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce spécialement conçu à cet effet et fourni par DGT Research Ltd. et le dispositif est ensuite assemblé comme décrit ci dessous et illustré dans la Figure 3 (voir section I.4.1).

Tout d'abord, un disque de résine-gel est placé sur le piston d'un dispositif DGT avec le côté qui comporte la couche de résine-gel vers le haut. Sur celui-ci, on place un disque de gel de diffusion de l'épaisseur désiré, soit ≈ 1 mm ou ≈ 0.4 mm. Cette manipulation

doit être faite avant que la surface de la résine-gel ait séché, car dans ce cas des bulles d'air risquent d'être formées entre la résine-gel et le gel de diffusion, ce qui pourrait empêcher le transport des métaux vers la résine. Tout l'ensemble résine-gel/gel de diffusion/filtre est ensuite fixé sur le piston par le couvercle (Figure 3) qui est pressé lentement jusqu'à ce qu'il soit étanche et laisse une ouverture circulaire de 2 cm en diamètre. Celle-ci représente la surface d'exposition du DGT au milieu de déploiement. Les assemblages DGT une fois préparés tel que décrit ci-dessus sont conservés à 4 °C dans des sacs de plastique scellés avec quelques gouttes de NaNO_3 0.1 M jusqu'à leur déploiement.

II.2.4. Déploiement des assemblages DGT

DGT in situ

Pour chaque station d'échantillonnage, deux sacs scellés et identifiés, contenant des dispositifs DGT assemblés au laboratoire, ont été prévus. Un sac contenait les DGT munis des gels de diffusion de $\approx 1\text{mm}$ d'épaisseur ($\text{DGT}\approx 1\text{mm}$, blancs compris) et le deuxième sac des DGT à des gels de diffusion de $\approx 0.4\text{mm}$ d'épaisseur ($\text{DGT}\approx 0.4\text{mm}$, blancs compris) (Tableau V). Seulement quelques minutes avant le déploiement prévu pour une certaine station d'échantillonnage, les deux sacs ont été ouverts et les deux ensembles de DGT sortis. Autant les dispositifs $\text{DGT}\approx 1\text{mm}$ que ces $\text{DGT}\approx 0.4\text{mm}$ ont été fixés sur un filet de protection et ensuite déployés, dans le panache de dispersion du rejet urbain à l'endroit de la station d'échantillonnage respective et à une profondeur d'approximativement 1 m (Figure 7).

À la fin de la période de déploiement de 6 jours, les DGT récupérés du fleuve ont été transportés au laboratoire afin d'analyser les métaux accumulés sur les résines-gels.

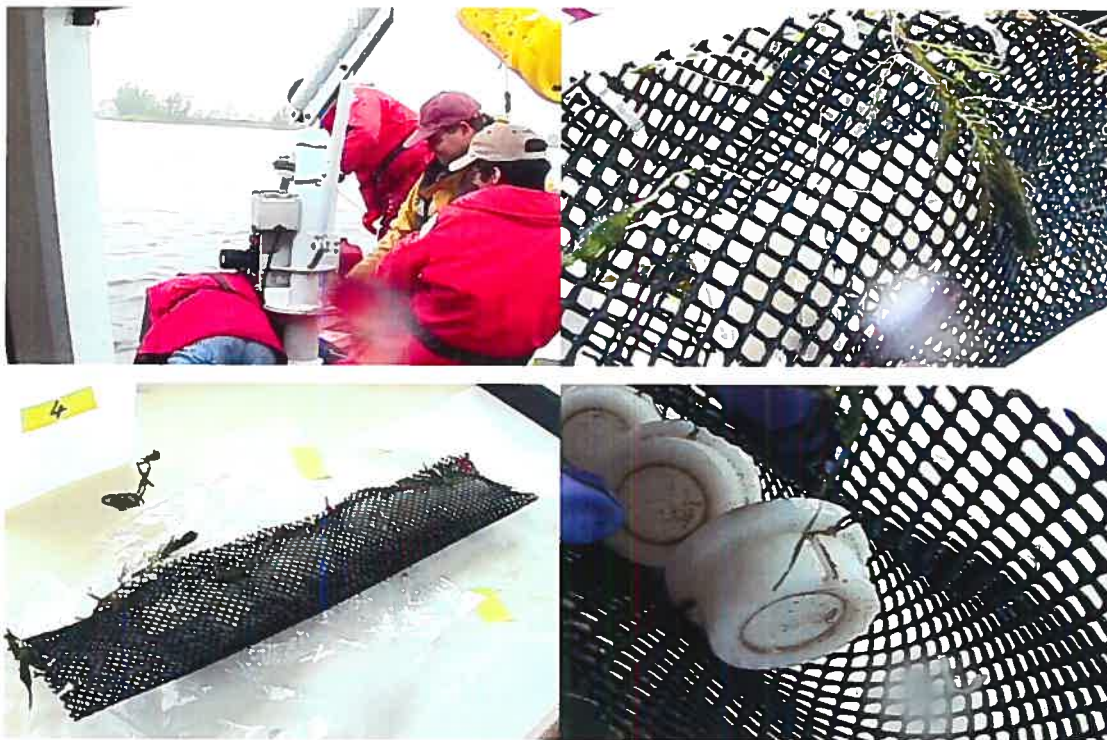


Figure 7. Déploiement des assemblages DGT *in situ*

DGT au laboratoire

Pour les applications DGT au laboratoire, un volume de 300 mL d'eau a été utilisé pour le déploiement de chaque unité DGT. Afin de préparer l'échantillon d'eau nécessaire, la bouteille comportant de l'eau provenant d'une certaine station d'échantillonnage, a été tout d'abord dégelée et amenée à la température de la pièce. À partir de cette bouteille on prélève ensuite dans un bécher un volume de 370 mL (mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée). Pour assurer l'homogénéité de l'échantillon et une épaisseur négligeable de la DBL (Zhang et Davison, 1995), une agitation continue est nécessaire durant toute la période de déploiement. À cet effet, chaque bécher (soit le milieu du déploiement d'une unité DGT), a été placé sur une plaque agitatrice. Des mesures de conductivité et de pH ont été également effectuées dans chaque bécher. Ensuite les 370 mL sont divisés en trois: 300 mL pour le déploiement de l'unité DGT, 50 mL pour l'analyse des concentrations de métaux totaux et 20 mL pour l'analyse des concentrations de métaux dissous (mesures de MT et MTD associées à chaque

application DGT). Un dispositif DGT, préalablement assemblé, a été déployé dans chaque bécher contenant 300 mL d'eau de fleuve, en prenant note de l'heure exacte du déploiement. Les béchers bien identifiés étaient couverts avec du parafilm afin d'empêcher une possible contamination (Figure 8). Ensuite l'ensemble bécher-DGT-plaque agitatrice a été introduit dans un incubateur à 14 °C (la température moyenne de l'eau de fleuve durant les 12 jours sur le terrain). Étant donné que la capacité de l'incubateur était de 4 plaques agitatrices, des séries de 3 ou 4 applications DGT ont été mises en place simultanément.



Figure 8. Déploiement d'un assemblage DGT au laboratoire

Pour des applications DGT au laboratoire effectuées dans des béchers, des périodes de déploiement de 24h ont été choisies afin d'assurer, tout au long du déploiement, l'équilibre unité DGT - échantillon aqueux qui pourrait être brisé si des périodes de temps de déploiement trop longues sont utilisées, dû au volume limité de l'échantillon employé comme milieu de déploiement. Dans le contexte d'un milieu statique où il n'y pas de renouvellement d'eau, la préconcentration faite par le DGT, pourrait affecter la

concentration de la fraction métallique labile estimée par la technique de DGT (Zhang et Davison, 1995).

À la fin de la période de déploiement de 24h, les DGT ont été récupérés afin d'effectuer les mesures des métaux accumulés sur les résines-gels.

II.3. Préparation des solutions

II.3.a Nettoyage des contenants

Toute la verrerie et les contenants en téflon utilisés pour ce travail sont décontaminés en conformité aux principes et pratiques d'échantillonnage d'eaux naturelles et dosage des substances et éléments présents à l'état de traces et ultra-traces (Cossa et al., 1996). La procédure de nettoyage consiste au trempage du matériel nécessaire pendant au moins 24h dans une solution d'acide nitrique 10%, grade A.C.S réactif (Fisher Scientifique, Nepean, Ontario), suivi du rinçage au moins 6 fois à l'eau déionisée Milli-Q (Millipore S.A.S., Molsheim, France). Après le nettoyage, la verrerie est séchée sous une hotte à flux laminaire. Les flacons sont gardés remplis d'eau déionisée Milli-Q et enveloppés dans des sacs en polyéthylène.

II.3.b. Produits utilisés et solutions étalons

Produits chimiques utilisés

Le Persulfate d'ammonium (> 99%), le N,N,N',N'-Tetraméthylethylènediamine (TEMED) (99%), l'acrylamide (99.9%), le bis-acrylamide (99%), la glycérine (99.5%), et l'acide gluconique (50%) ont été achetés de Fisher Scientific (Fair Lawn, N.J), l'acide nitrique trace metal grade (68-71%), l'acide borique (> 99.5%) et l'hydroxyde de lithium de Fisher Scientific (Nepean, ON), le nitrate de sodium (> 99%) et l'acétate d'ammonium (> 98%) de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) et la résine Chelex 100 (Na form, 100-200 wet mesh) de BIO-RAD Laboratoires, (Hercules). L'eau purifiée

(MilliQ) utilisée a été obtenue à l'aide du système Millipore S.A.S (originaire de Molsheim, France).

Solutions étalons des métaux et du carbone organique

Toutes les solutions étalons ont été préparées par dilution successive de la solution mère des métaux (solution combinée) à 1000 mg/L avec une solution de 2% HNO₃ qualité «Trace metal». Les solutions mères de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn (dans HNO₃ 2%) ont été achetées de SCP Science, celle de Co (dans HNO₃ 2%) de Spex Industries Inc. (Edison, N.J.) et la solution étalon de C (dans phtalate de potassium, acidifié) provient de Tekmar-Dohrmann, (Cincinnati, OH).

Éluants chromatographiques

Pour le dosage de quelques anions (NO₃⁻, le SO₄²⁻ et le Cl⁻) présents dans les échantillons d'eau de fleuve on a utilisé la chromatographie ionique. Les éluants chromatographiques utilisés sont constituées d'une solution aqueuse d'acétonitrile en mélange avec une solution combinée concentrée. Pour un volume de 2 L d'éluant, 240 mL d'acétonitrile, 20 mL d'une solution combinée et de l'eau MilliQ sont nécessaires. La composition de la solution combinée concentrée est détaillée dans le Tableau VII.

Tableau VII. Composition de la solution combinée utilisée pour la préparation de l'éluant

Composé	Quantité pour 1L de solution combinée
Acide borique	25.5 g
Hydroxyde de lithium	7.2 g
Glycérine	94.0 mL
Acide gluconique 50%	13.2 mL

L'éluant obtenu a un pH de 8.0 ± 0.1 et une conductivité électrolytique de $169 \pm 5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La régénération de la colonne est faite après chaque série d'analyses par une solution d'acétate d'ammonium 1M.

II.4. Préparation des échantillons

Afin de mesurer les différentes fractions métalliques : le métal total (MT), le métal total dissous (MTD) et le métal labile (ML) des 7 métaux à l'étude, des échantillons spécifiques ont subi un traitement préalable.

Pour la caractérisation géochimique du milieu aqueux des mesures de pH, de conductivité, des concentrations de carbone organique dissous (COD) et des concentrations des anions prédominants ont été effectuées également dans des échantillons préparés à cet effet.

II.4.a. Analyse des échantillons aqueux

Échantillons pour la mesure de MT, pH et conductivité

Des mesures des concentrations des métaux totaux (MT), de pH et de conductivité ont été réalisées pour chaque station de chacune des séries d'échantillons ponctuels aqueux soient les *Séries C, D et S*. Étant donnée que les *Séries C et D* servaient également pour caractériser le milieu des applications DGT au laboratoire (DGT-*Série C et D*), des mesures de MT, pH et conductivité ont été faites pour chaque aliquot désigné à une de ces applications DGT. Concernant le MT, la moyenne de tous les replicatas, réalisés pour une certaine station, a été ensuite utilisée pour désigner la concentration de MT correspondante à la station respective.

Les mesures de concentrations de MT ont été effectuées à deux moments: avant le déploiement du DGT (MT_{av}) et une deuxième fois, après la récupération de celui-ci, (MT_{ap}). Pour le dosage de MT_{av} et MT_{ap} , des digestions acides aux micro-ondes ont été effectuées. À cet effet, dans une fiole jaugée de 50 ml on mélange un aliquot de 45 mL d'eau de fleuve et 5 ml HNO_3 concentré certifié pour l'analyse de métaux traces. L'analyse de digestats est faite par ICP-MS.

Des mesures de pH et de conductivité ont été réalisées avant que des volumes de 45 mL soient prélevés pour les digestions aux micro-ondes.

Les mesures de MT, pH et conductivité, associées à la *Série S* d'échantillons aqueux, ont été effectuées en duplicata. À cet effet, deux aliquots de 45 mL ont été prélevés à partir

de chacun des 5 échantillons ponctuels d'eau prélevés des cinq stations d'échantillonnage. Les mesures de MT, de pH et de conductivité dans ces aliquots ont été réalisées d'après une procédure similaire que celle appliquée aux aliquots des *Séries C et D*.

Échantillons pour la mesure de MTD

Les mesures de MTD ont accompagné celles de MT. En conséquence des mesures de métaux totaux dissous avant de déployer le DGT (MTD_{av}) et après la récupération de celui-ci (MT_{ap}) ont été réalisées pour chacun des échantillons à l'étude des *Séries C et D*. Pour l'analyse du MTD_{av} et de MTD_{ap} des aliquots de 20 mL sont prélevés à partir de chaque béccher avant et respectivement après le déploiement d'un dispositif DGT. Les aliquots de 20 mL sont filtrés à travers une membrane de filtre en nitrocellulose à des pores de diamètre de $0,45\mu m$ (Fisher Scientific, Pittsburgh, U.S.A) et ensuite acidifiés à 2% avec de l'acide nitrique concentré (certifié pour l'analyse de métaux à l'état de traces).

Pour la mesure de MTD dans les 5 échantillons aqueux de la *Série S* correspondants aux 5 stations d'échantillonnage, des mesures en duplicata ont été effectuées. À cet effet, deux aliquots de 20 mL ont été prélevés, filtrés et acidifiés pour chaque échantillon de la *Série S*. L'analyse des tous les filtrats acidifiés est réalisée par ICP-MS.

Échantillons pour la mesure de COD et des anions

Des mesures de carbone organique dissous (COD) et des anions ont été effectuées pour chaque station de chaque série d'échantillons ponctuels aqueux (*Séries C, D et S*). Les trois anions reconnus comme ayant en impact majoritaire sur le système aquatique soit le NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ont été analysés. Pour chaque échantillon à l'étude, des mesures en duplicata ont été réalisées. À cet effet, des volumes de 20 mL d'échantillon ont été filtrés à travers de membranes cellulosesiques de $0.45\mu m$, et sont toute suite analysés par chromatographie ionique pour doser les 3 anions et par la technique de combustion pour doser les COD.

II.4.b. Analyse des résines-gel - Échantillons pour la mesure de ML

Suite à des applications DGT, les métaux se retrouvent préconcentrés dans les disques de résine-gel de l'unité DGT. Afin que la masse accumulée de chaque métal puisse être déterminée, des éluions des métaux (recouvrement dans l'acide nitrique) ont été réalisées. Tout d'abord, chaque dispositif DGT est désassemblé et le disque de résine-gel est introduit à l'aide d'une spatule non métallique, dans des contenants en verre (1 disque/contenant) ayant un diamètre de 2.5 cm et prévue d'un bouchon. Un volume de 2 mL d'acide nitrique 1 M est ajouté dans chaque contenant, en s'assurant que le disque soit complètement immergé dans la solution acide. La période d'éluion est de 24 heures (Zhang et Davison, 1995, DGT research, 1997). Après cette période, la solution acide contenant les métaux élués est diluée 5 fois avec de l'eau MilliQ. La concentration des métaux dans la solution d'éluant diluée est mesurée par ICP-MS. Les valeurs obtenues, corrigées pour le facteur de dilution, donnent les concentrations des métaux dans l'éluant C_e . Cette concentration sera ensuite convertie comme masse de métal accumulé $m_{M^{++}}$ et servira au calcul de la concentration de la forme métallique labile ML (équation 5).

II.5. Instrumentation

II.5.a. Mesure de pH

Le pH-mètre utilisé pour les mesures de pH des échantillons aqueux est un PHM 250 Ion Analysis MeterLab™, Radiometer Copenhagen, Lyon, France. L'électrode de pH employée est une électrode combinée pHC2001-8 RedRod, Radiometer Analytical SAS, Villeurbanne, France.

II.5.b. Mesure de conductivité

La conductivité des échantillons aqueux a été mesurée avec un conductimètre type CDM 210 MeterLab®, Radiometer Analytical, SAS, Villeurbanne, France. Une cellule de

conductivité à 4 pôles a été utilisée (CDC866T, Radiometer Copenhagen, Lyon, France). Étant donnée la configuration géométrique de la cellule, la constante de cellule K inscrite sur le câble donne seulement une estimation de celle-ci. Avant chaque utilisation, on effectue un étalonnage avec une solution étalon de 0.05 % NaCl d'une valeur de conductivité connue. Les mesures ont été faites au laboratoire à $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

II.5.c. Digestion des échantillons aux micro-ondes

Pour assurer la bonne dissolution des particules en suspension, la digestion des échantillons aqueux dans la vue du dosage des métaux totaux a été réalisée dans un four à micro-ondes « *Microwave Lab Station* » de Ethos Sel (Milestone Inc., Burlington, Canada). Son rotor MPR-600/12S est prévu avec 12 monoblocs spécialisés pour une pression moyenne. Le rôle du rotor est de supporter de façon sécuritaire les 12 bombes de digestion sous haute pression et d'assurer la rotation de celles-ci durant la période de digestion. Les bombes de digestion sont en Téflon et ont un volume 100 mL. La température et la pression maximale auxquelles celles-ci peuvent fonctionner sont de 260°C et 35 bar (500 psi). Un des 12 monoblocs sert de référence pour le contrôle interne de la température. La sonde de température est en fibre optique.

La commande de l'appareil est assurée par le logiciel Easy Wave 3.5 qui utilise un système de contrôle rétroactif de la température.

Procédure de digestion

La méthode appliquée est la EPA-3015 dont la programmation de température requiert l'atteinte d'une température de $160^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ dans les premières 10 minutes suivi d'une augmentation lente de celle-ci à $165\text{-}170^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ dans les 10 minutes suivantes.

La puissance maximale admise est de 1000 W et elle est ajustée automatiquement par le logiciel informatique afin de suivre le profil de température préétabli.

Tel que décrit dans la section « Échantillons pour la mesure de MT », 5 mL de HNO_3 concentré (*Trace métal grade*) sont utilisés pour la digestion de 45 mL d'échantillon aqueux.

II.5.d. Dosage de carbone organique dissous par combustion

L'analyse du COD a été effectuée par la technique de combustion et l'appareil utilisé est le «*Total organic analyzer*» TOC-5000 (Mandel, Montréal, Canada). La technique de combustion est une méthode standard d'analyse qui permet le dosage du carbone dégagé suite à la calcination de l'échantillon. La différenciation entre le carbone provenant d'une source organique et celui provenant d'une source inorganique peut être faite par une acidification préalable de l'échantillon (à 2% acide d'acide phosphorique) réalisée afin d'assurer la dissolution des carbonates. L'échantillon aqueux filtré est introduit dans un tube de combustion (à 680 °C) dont la température doit être contrôlée précisément afin d'obtenir un bon rendement d'oxydation du carbone organique. Une fois l'échantillon brûlé, la vapeur quitte le tube et passe dans un catalyseur qui assure la transformation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. La détection du CO₂ formé est assurée par un détecteur de type NDIR (*Non Dispersive Infrared*), dont le principe de fonctionnement repose sur la méthode d'absorption infrarouge du CO₂. L'analyse et le traitement des résultats sont assurés par le logiciel de l'appareil, TOC-control V software module de Mandel.

II.5.e. Dosage des anions par Chromatographie ionique

L'analyse des trois anions visés (NO₃⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻) a été réalisée par chromatographie ionique. Le système chromatographique est muni d'un auto-injecteur (ISIS auto sampler, Nebraska, U.S.A). Le volume d'injection est de 100 µL. L'éluant chromatographique est introduit dans le système par une pompe à haute performance (model 590 de Waters Corporation) qui fonctionne à une pression de 800 psi et qui assure une vitesse d'élution de 1.2 mL/min. L'éluant porte l'échantillon à travers la colonne de garde (guard-pak, IC-pak anion, Waters Corporation, Milford, U.S.A) et ensuite dans la colonne chromatographique (IC-Pak A anion de Waters) qui renferme une résine de polyméthacrylate. La capacité de la colonne est de 30 ± 3 µeq./mL et ses dimensions sont de 4.6×50 mm. Suite à leur séparation dans la colonne chromatographique, les anions sont détectés par conductivité électrique (430 Conductivity Detector, Waters,). La limite

de détection est de l'ordre de 1 μM . Le traitement des résultats est fait par le logiciel Waters 745/745B data module.

II.5.f. Spectrométrie de masse à ionisation par plasma induit (ICP-MS)

Les mesures de MT, MTD et de C_e (utile pour calculer ML) ont été réalisées avec un spectromètre de masse à plasma induit modèle Varian, UltraMass-700 ICP-MS (Varian, Ottawa).

Avant l'analyse d'échantillons aqueux, les conditions opératoires sont optimisées (écart-type 2%) et fixées à partir de la nébulisation d'une solution étalon d'indium 10 ng/mL.

Acquisition des données

Une procédure rigoureuse d'acquisition des données a été suivie lors de toutes les analyses faites sur ICP-MS. La séquence des mesures effectuées est la suivante : solutions étalons, blancs d'analyse, échantillons. Les étalons sont remesurés après chaque série de dix échantillons afin de minimiser l'effet de la variation de sensibilité, même si deux étalons internes sont présents. De plus, un échantillon de vérification de la calibration, un échantillon de contrôle de qualité et un blanc d'analyse sont passés entre chaque série de 7 à 10 échantillons. Un blanc d'étalonnage est aspiré entre chaque série de 10 échantillons pour rincer le système d'introduction d'échantillons et réduire l'effet mémoire.

II.6. Traitement des données

Le traitement des données des analyses réalisées dans le présent projet a représenté l'étape la plus complexe à cause du grand nombre de données (environ 600 échantillons ont été analysés pour 7 métaux et plusieurs paramètres physico-chimiques) et de la nécessité du transfert des certains résultats entre différentes séries de données. Pour que le processus dans son ensemble soit pertinent, une logistique de travail soigneusement élaborée était critique. Les résultats ont donc été compilés de façon constante et

systematique, autant pour chaque sequence de traitement que pour l'integration des celles-ci dans la presentation des resultats finaux. Pour faciliter la comprehension du traitement des donnees, des presentations sous forme de tableaux ou de schemas, offrant un apercu general des activites entreprises seront donnees. Les details concernant chaque etape de traitement seront ensuite expliques dans des sous-sections designees a cet effet. La logistique de traitement des donnees a ete etablie sur la base des activites entreprises dans les deux parties du projet et en prenant en consideration les liens spatio-temporels existants entre ces parties. Le Tableau VIII synthetise les activites entreprises lors des sorties sur le fleuve et les applications et objectifs envisages par ses activites.

Pour chacune des applications DGT autant *in situ* qu'au laboratoire, on a dose les fractions des metaux labiles (ML), les metaux totaux (MT) et les metaux totaux dissous (MTD). Etant donne que les applications DGT *in situ* conduisent a l'obtention des concentrations de metaux labiles integres sur la periode de deploiement (\overline{ML}_{DGT}), des mesures de MT et MTD integrees sur la meme periode de deploiement auraient ete egalement appropriees pour illustrer le fractionnement reel des metaux dans le panache de dispersion d'effluents. Cependant des mesures de MT et MTD n'ont pas pu etre accomplies *in situ*, en consequence des assignations des valeurs estimatives pour ces fractions ont ete faites a partir des mesures realisees au laboratoire dans des echantillons aqueux preleves a differents moments : t_0 , t_6 , t_{12} (compris dans les periodes de deploiement des DGT *in situ*) et aux memes stations d'echantillonnage. Etant donne que des echantillons aqueux ponctuels ont ete preleves au debut et a la fin des periodes de deploiement *in situ*, les mesures de MT et MTD effectues dans ces echantillons ont ete nommees MT_{av} et MT_{ap} et respectivement MTD_{av} et MTD_{ap} (« *av* » signifie *avant* le deploiement et « *ap* » signifie *apres* le deploiement). La moyenne des mesures de MT_{av} et de MT_{ap} represente la valeur estimee de MT utilisee pour caracteriser cette fraction metallique necessaire au fractionnement *in situ*. De facon similaire, la moyenne des mesures de MTD_{av} et MTD_{ap} est utilisee pour estimer la fraction MTD *in situ*.

De plus, des moyennes des mesures en replicata ont ete realisees pour représenter les resultats finaux de chacun des types de mesures.

Les Tableaux IX et X illustrent la logistique appliquée pour l'obtention des fractionnements de métaux suite à des applications *in situ* (Tableau X) et des applications au laboratoire (Tableau XI).

Tableau VIII. Historique des activités entreprises lors des sorties sur le fleuve

HISTORIQUE DES ACTIVITÉS RÉALISÉES LORS DES SORTIES SUR LE FLEUVE		
SORTIE SUR LE FLEUVE	OPÉRATIONS	OBJECTIFS
SORTIE 1 (30 MAI 2003)	Déploiement d'assemblages DGT - <i>Série A</i> -	<ul style="list-style-type: none"> • Appliquer la technique de DGT <i>in situ</i> - la <i>Série A</i> de déploiement
	Mesures locales de pH, conductivité et température <i>in situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Documenter certains paramètres physico-chimiques caractérisant le milieu aqueux environnant ou moment du déploiement des DGT-<i>Série A</i>, <i>in situ</i> (t_0)
	Prélèvement d'échantillons aqueux ponctuels (<i>Série C</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Appliquer la technique de DGT au laboratoire ; déployer des assemblages DGT-<i>Série C</i>, dans des échantillons aqueux en bécher <ul style="list-style-type: none"> - Mesurer le MT_{av} et MTD_{av} dans chaque échantillon aqueux où on immerge un DGT - Mesurer MT_{ap} et MTD_{ap} dans chaque échantillon aqueux d'où on a sorti un dispositif DGT • Documenter le MT et MTD du milieu aqueux environnant ou moment du déploiement de DGT-<i>Série A</i>- <i>in situ</i> (t_0)
SORTIE 2 (5 JUIN 2003)	Récupération d'assemblages DGT - <i>Série A</i> -	<ul style="list-style-type: none"> • Analyser le ML DGT-<i>Série A</i>
	Déploiement d'assemblages DGT - <i>Série B</i> -	<ul style="list-style-type: none"> • Appliquer la technique de DGT <i>in situ</i> -la <i>Série B</i> de déploiement
	Mesures locales de pH, conductivité et température <i>in situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Documenter certains paramètres physico-chimiques caractérisant le milieu aqueux environnant ou moment de la récupération des DGT-<i>Série A</i>, <i>in situ</i> et du déploiement de des DGT-<i>Série B</i>, <i>in situ</i> (t_6)

	Prélèvement d'échantillons aqueux ponctuels <i>(Série D)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Appliquer la technique de DGT au laboratoire - déployer d'assemblages DGT-<i>Série D</i>, dans des échantillons aqueux en bécher - Mesurer le MT_{av} et MTD_{av} dans chaque échantillon aqueux où on immerge un DGT
		<ul style="list-style-type: none"> - Mesurer MT_{ap} et MTD_{ap} dans chaque échantillon aqueux d'où on a sorti un dispositif DGT
		<ul style="list-style-type: none"> • Documenter le MT et MTD du milieu aqueux environnant au moment de la récupération des DGT-<i>Série A, in situ</i> (t_6) • Documenter le MT et MTD du milieu aqueux environnant au moment du déploiement des DGT-<i>Série B, in situ</i> (t_6)
SORTIE 3 (12 JUIN 2003)	Récupération d'assemblages DGT - <i>Série B</i> -	<ul style="list-style-type: none"> • Analyser le ML DGT-<i>Série B</i>
	Mesures locales de pH, conductivité et température <i>in situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Documenter certains paramètres physico-chimiques caractérisent le milieu aqueux environnant ou moment de la récupération des DGT-<i>Série B, in situ</i> (t_{12})
	Prélèvement d'échantillons aqueux ponctuels <i>(Série S)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Mesurer le MT et MTD afin de documenter le MT et MTD du milieu aqueux environnant ou moment de la récupération des DGT-<i>Série B, in situ</i> (t_{12}) • Réaliser des tests sur les propriétés diffusives des <i>gels maison versus</i> gels fournis par DGT research

Tableau IX. Synthèse des mesures réalisées ou transférées pour chaque série des applications DGT
in situ

DGT in situ				
SÉRIE A				
Épaisseur des gels ≈ 1.0 mm				
MT_{av}	MTD_{av}	ML_{DGT}	MT_{ap}	MTD_{ap}
Moyenne des mesures de MT _{av} de la <i>Série C-1mm</i> et <i>Série C-0.4mm</i>	Moyenne des mesures de MTD _{av} de la <i>Série C-1mm</i> et <i>Série C-0.4mm</i>	DGT <i>Série A-1mm</i>	Moyenne des mesures de MT _{av} de la <i>Série D-1mm</i> et <i>Série D-0.4mm</i>	Moyenne des mesures de MTD _{av} de la <i>Série D-1mm</i> et <i>Série D-0.4mm</i>
Épaisseur des gels ≈ 0.4 mm				
MT_{av}	MTD_{av}	ML_{DGT}	MT_{ap}	MTD_{ap}
Moyenne des mesures de MT _{av} de la <i>Série C-1mm</i> et <i>Série C-0.4mm</i>	Moyenne des mesures de MTD _{av} de la <i>Série C-1mm</i> et <i>Série C-0.4mm</i>	DGT <i>Série A-0.4mm</i>	Moyenne des mesures de MT _{av} de la <i>Série D-1mm</i> et <i>Série D-0.4mm</i>	Moyenne des mesures de MTD _{av} de la <i>Série D-1mm</i> et <i>Série D-0.4mm</i>
SÉRIE B				
Épaisseur des gels ≈ 1.0 mm				
MT_{av}	MTD_{av}	ML_{DGT}	MT_{ap}	MTD_{ap}
Moyenne des mesures de MT _{av} de la <i>Série D-1mm</i> et <i>Série D-0.4mm</i>	Moyenne des mesures de MTD _{av} de la <i>Série D-1mm</i> et <i>Série D-0.4mm</i>	DGT <i>Série B-1mm</i>	Mesures de MT dans des échantillons aqueux <i>Série S</i>	Mesures de MTD dans des échantillons aqueux <i>Série S</i>
Épaisseur des gels ≈ 0.4 mm				
MT_{av}	MTD_{av}	ML_{DGT}	MT_{ap}	MTD_{ap}
Moyenne des mesures de MT _{av} de la <i>Série D-1mm</i> et <i>Série D-0.4mm</i>	Moyenne des mesures de MTD _{av} de la <i>Série D-1mm</i> et <i>Série D-0.4mm</i>	DGT <i>Série B-0.4mm</i>	Mesures de MT dans des échantillons aqueux <i>Série S</i>	Mesures de MTD dans des échantillons aqueux <i>Série S</i>

Note : MT = concentration de la fraction de métal total, MTD = concentration de la fraction de métal total dissous, ML = concentration de la fraction de métal labile, av = avant, ap = après

Tableau X. Synthèse des mesures réalisées ou transférées pour chaque série des applications DGT au laboratoire

DGT au laboratoire				
SÉRIE C				
Épaisseur des gels ≈ 1.0 mm				
MT_{av}	MTD_{av}	ML_{DGT}	MT_{ap}	MTD_{ap}
Mesures de MT_{av} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 1 (Série C) (pour chaque DGT)	Mesures de MTD_{av} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 1(Série C) (pour chaque DGT)	DGT <i>Série C-1 mm</i>	Mesures de MT_{ap} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 1(Série C) (pour chaque DGT)	Mesures de MTD_{ap} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 1 (Série C) (pour chaque DGT)
Épaisseur des gels ≈ 0.4 mm				
MT_{av}	MTD_{av}	ML_{DGT}	MT_{ap}	MTD_{ap}
Mesures de MT_{av} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 1 (Série C) (pour chaque DGT)	Mesures de MTD_{av} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 1 (Série C) (pour chaque DGT)	DGT <i>Série C-0.4mm</i>	Mesures de MT_{ap} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 1 (Série C) (pour chaque DGT)	Mesures de MTD_{ap} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 1 (Série C) (pour chaque DGT)
SÉRIE D				
Épaisseur des gels ≈ 1.0 mm				
MT_{av}	MTD_{av}	ML_{DGT}	MT_{ap}	MTD_{ap}
Mesures de MT_{av} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 2 (Série D) (pour chaque DGT)	Mesures de MTD_{av} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 2 (Série D) (pour chaque DGT)	DGT <i>Série D-1 mm</i>	Mesures de MT_{ap} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 2 (Série D) (pour chaque DGT)	Mesures de MTD_{ap} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 2 (Série D) (pour chaque DGT)
Épaisseur des gels ≈ 0.4 mm				
MT_{av}	MTD_{av}	ML_{DGT}	MT_{ap}	MTD_{ap}
Mesures de MT_{av} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 2 (Série D) (pour chaque DGT)	Mesures de MTD_{av} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 2 (Série D) (pour chaque DGT)	DGT <i>Série D-0.4mm</i>	Mesures de MT_{ap} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 2 (Série D) (pour chaque DGT)	Mesures de MTD_{ap} dans des échantillons aqueux prises lors de Sortie 2 (Série D) (pour chaque DGT)

Tel que mentionné, la compilation de données comporte plusieurs étapes qui seront indiquées et détaillées dans l'ordre dont celles-ci ont été réalisées.

II.6.1. Traitement des données des analyses faites sur ICP-MS

Les mesures des fractions de métal total (MT), métal total dissous (MTD), et celles des métaux concentrés dans la résine-gel lors des applications DGT et ayant été élués (C_e) ont été réalisées par la technique de ICP-MS pour les sept éléments d'intérêt.

Les étapes du traitement des résultats obtenus sont :

Le choix de l'isotope

En fonction de l'abondance naturelle des isotopes des différents métaux à l'étude dans le milieu naturel, les isotopes suivants ont été retenus: Cr 52, Cu 63, Ni 60, Pb 208 et Zn 66.

Corrections pour "Control Calibration Blank"

À des fins de contrôle de qualité, à chaque série de 10 échantillons analysés, des standards certifiés ont été passés ainsi que des contrôles pour les blancs. Comme la valeur visée pour les blancs était zéro, l'écart de celle-ci dans le sens positif ou négatif a imposé une correction des résultats pour les échantillons. La justesse de corrections apportées est généralement confirmée par les résultats des analyses des standards.

Détermination de la limite de détection de la méthode

La limite de détection de la méthode analytique, LD_m, représentant la plus petite concentration d'un composé analysé qui est statistiquement distinguable du bruit, a été calculée pour chacun des métaux à l'étude en suivant le Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie du Ministère de l'Environnement du Québec (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2002).

Le protocole comporte quelques étapes. La première consiste dans le choix de la concentration de la solution étalon qui sera ensuite analysée 10 fois sur ICP-MS. Cette concentration est choisie de sorte qu'elle représente environ 5 fois la valeur de la limite de détection instrumentale de l'appareil. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser une solution étalon de 1 µg/L pour tous les métaux analysés. Suite à l'analyse répétitive (10 fois) de cette solution, l'écart type est calculé dans le but de calculer la LDm, qui représente 3 fois l'écart type. Pour valider la concentration choisie de la solution qui a été analysée 10 fois, on recourt au calcul du ratio de conformité. Celui-ci représente le rapport entre la moyenne des valeurs des concentrations obtenues suite à l'analyse répétitive de la solution étalon et la valeur de la LDm calculée. Pour que la concentration choisie soit valide, un ratio de conformité compris entre 4 et 10 doit être obtenu.

Cette méthode a été appliquée pour le calcul des LDm des 7 métaux analysés. Les valeurs de LDm obtenues suite à des analyses par ICP-MS à partir d'une solution étalon sont : 0.1 µg/L pour le ^{111}Cd , 0.2 µg/L pour le ^{59}Co , 0.4 µg/L pour ^{52}Cr , 0.1 µg/L pour ^{63}Cu , 0.04 µg/L pour ^{60}Ni , 0.04 µg/L pour ^{208}Pb et 0.1 µg/L pour ^{66}Zn .

II.6.2. Détermination du métal labile (\overline{ML}_{DGT})

Afin d'obtenir la moyenne des concentrations de métal labile \overline{ML}_{DGT} pour chaque station d'une certaine série, des applications DGT en replicata ont été réalisées en utilisant 2 épaisseurs de gels de diffusion (Tableaux V et VI). En conséquence, pour chacun des 7 éléments d'intérêt, 2 valeurs moyennes des concentrations intégrées de métal labile par DGT ont été déterminées soit $\overline{ML}_{DGT-1mm}$ et $\overline{ML}_{DGT-0.4mm}$.

La détermination du \overline{ML}_{DGT} comporte une partie analytique et une partie théorique. La partie analytique est représentée par la mesure sur ICP-MS de la concentration de chaque métal dans l'éluant, C_e . La partie théorique est représentée par le calcul de la concentration \overline{ML}_{DGT} à partir de C_e , à travers la série d'équations sur lesquelles repose le principe de l'approche DGT.

Calcul de ML pour les *Séries A et B*

La procédure qui a été appliquée pour le calcul de la $\overline{ML}_{DGT-1mm}$ et le $\overline{ML}_{DGT-0.4mm}$ suite à des applications DGT *in situ* est détaillée en ce qui suit :

Premièrement, la concentration C_e est convertie dans masse totale de métal accumulée dans la résine lors du déploiement, $m_{M^{++}}$. Pour la conversion l'équation 6 est appliquée.

Étant donné que 2 mL de HNO_3 1M ont été utilisés pour faire éluer les métaux, dans l'équation 6, V_e est égal à 2 mL. Le volume de gel dans l'éluant, V_g a été approximé à 0.15 mL. Le facteur d'élution f_e a été déjà calculé pour les 7 métaux étudié comme étant 0.8 (Zhang et Davison, 1995). Cette valeur a été également utilisée pour le calcul de la masse de métal accumulé dans la résine à partir de C_e . Ainsi l'équation 6 prend la forme personnalisée de l'équation 6'.

$$m_{M^{++}} = \frac{(2.15 C_e)}{0.8} \quad (\text{Équation 6'})$$

La masse de métal, $m_{M^{++}}$, obtenue a été corrigée pour la moyenne des blancs de la méthode respective.

Comme le Tableau V l'indique, pour chacune des séries DGT *in situ*, une série de blancs a été testée pour l'ensemble des DGT-1mm, déployés sur les 5 stations et une autre série de blancs pour l'ensemble des DGT-0.4 mm déployés en même temps sur les mêmes 5 stations. Par conséquent, les moyennes de chacune de ces séries de blancs ont été utilisées pour les corrections des résultats des masses métalliques, $m_{M^{++}}$, associées. Par exemple, pour l'ensemble de DGT-1mm de la *Série A*, constitué de 15 assemblages DGT, les éluions des 3 blancs associés ont été analysée. La moyenne de ces 3 blancs a été utilisée pour corriger les masses des 15 échantillons. La moyenne des masses corrigées de toutes les mesures en replicata de \overline{ML}_{DGT} d'une certaine station de déploiement et à une certaine épaisseur de gel, sert à titre de masse moyenne de métal accumulé pour cette station et cette épaisseur de gel, $\overline{m}_{M^{++}}$. Cette masse moyenne a été utilisée dans l'équation 7 pour le calcul direct du flux intégré moyen de métal à travers le gel de diffusion, \overline{F}_M .

Les valeurs individuelles des masses des replicata ($m_{M^{z+}}$) obtenues à partir des applications DGT-1mm et DGT-0.4mm, employées directement dans l'équation 8 nous ont conduit aux valeurs des $ML_{DGT-1mm}$ et $ML_{DGT-0.4mm}$ respectivement. La moyenne de celles-ci donne $\overline{ML}_{DGT-1mm}$ et $\overline{ML}_{DGT-0.4mm}$ respectivement.

En partant également des valeurs individuelles de $m_{M^{z+}}$, le calcul ML_{DGT} peut aussi se faire à travers deux équations: l'équation 7 pour calculer le F_M et par la suite l'équation 9 conduisant à l'obtention de ML_{DGT} respectif.

Calcul de ML pour les Séries C et D

Une procédure similaire a été appliquée pour le calcul de $\overline{ML}_{DGT-1mm}$ et de $\overline{ML}_{DGT-0.4mm}$ suite à des applications DGT au laboratoire. La seule différence réside dans le calcul de la moyenne des blancs à soustraire de la $m_{M^{z+}}$ lors de la correction pour les blancs de la méthode.

Dans le cadre des séries des applications DGT faites au laboratoire (DGT-Série C et DGT-Série D), des blancs spécifiques à chaque station ont été analysés (Tableau VI). Les moyennes des ces blancs rassemblés de toutes les stations ont été calculées et les valeurs obtenues ont été utilisées pour les corrections des C_e pour les blancs.

La représentation schématique de la chaîne des opérations effectuées (à travers les équations appropriées) afin de déterminer le \overline{F}_M et le \overline{ML}_{DGT} est donnée ci-dessous :

Premièrement pour obtenir le flux moyen intégré sur la période de déploiement, \overline{F}_M , on applique la séquence des opérations suivantes:

- a) à partir des applications DGT munis de gels de diffusion de ≈ 1 mm d'épaisseur.
- b) à partir des applications DGT munis de gels de diffusion de ≈ 0.4 mm d'épaisseur.

$$\text{a) } C_e \rightarrow m_{M^{z+}} \rightarrow m_{M^{z+} \text{ corrigée}} \xrightarrow{DGT-1mm} \overline{m}_{M^{z+}} \rightarrow \overline{F}_{M(DGT-1mm)}$$

$$\text{b) } C_e \rightarrow m_{M^{z+}} \rightarrow m_{M^{z+} \text{ corrigée}} \xrightarrow{DGT-0.4mm} \overline{m}_{M^{z+}} \rightarrow \overline{F}_{M(DGT-0.4mm)}$$

Si la concentration moyenne de la fraction métallique labile intégrée sur la période de déploiement, \overline{ML}_{DGT} , est recherchée la séquence suivante des opérations est appliquée:

- à partir des applications DGT munis de gels de diffusion de ≈ 1 mm d'épaisseur.
- à partir des applications DGT munis de gels de diffusion de ≈ 0.4 mm d'épaisseur.

$$\text{a) } C_e \rightarrow m_{M^{z+}} \rightarrow m_{M^{z+} \text{ corrigée}} \rightarrow F_M \rightarrow ML_{DGT-1mm} \rightarrow \overline{ML}_{DGT-1mm}$$

$$\text{b) } C_e \rightarrow m_{M^{z+}} \rightarrow m_{M^{z+} \text{ corrigée}} \rightarrow F_M \rightarrow ML_{DGT-0.4mm} \rightarrow \overline{ML}_{DGT-0.4mm}$$

Corrections des concentrations de ML pour le phénomène de *biofouling*

Lors de la mise en place des applications DGT, la présence d'une couche de biofilm sur la membrane filtre des dispositifs DGT a été visuellement évidente lors de la récupération des unités DGT après le temps de déploiement autant *in situ* qu'au laboratoire. Devant cette évidence, on s'attendait que le phénomène de *biofouling* aurait pu altérer les résultats offerts par les dispositifs DGT. En effet l'usage de deux épaisseurs de gel pour l'évaluation de la même concentration de la fraction métallique labile a été réalisé en prévoyant le dépôt éventuel d'un biofilm lors du déploiement des unités DGT *in situ* ou dans des échantillons d'eau naturelle provenant du fleuve Saint-Laurent. La comparaison des valeurs individuelles obtenues a confirmé l'impact du biofilm déposé sur les membranes filtre durant leur déploiement. Les concentrations calculées à partir de l'équation 8 étaient généralement, sensiblement différentes. Pour surmonter le phénomène de *biofouling*, une correction a été appliquée tel que recommandé dans la littérature (Buffle et Horvai, 2000). L'équation 12' offre la correction pour le phénomène de *biofouling*, une correction qui permet d'ajuster les concentrations obtenues suite à des mesures réalisées à partir des dispositifs DGT équipés des gels de diffusion d'épaisseurs différentes, dans le même échantillon. Une seule concentration corrigée, C_e , est ainsi obtenue (équation 12').

Cette équation a été appliquée pour chaque même mesure effectuée à partir des 2 dispositifs DGT, un dispositif dont le gel de diffusion été de ≈ 0.4 mm d'épaisseur et l'autre de ≈ 1 mm. Les mesures étant toujours évaluées en replicata, des concentrations

corrigées C_c ont été calculées pour chaque paire de mesures réalisées parallèlement (une paire de mesures réalisées parallèlement est constituée d'une mesure effectuée dans le même échantillon ou à la même station *in situ*, à partir d'une unité DGT ayant un gel ≈ 0.4 mm d'épaisseur et une autre ayant un gel de ≈ 1 mm d'épaisseur). Ensuite la moyenne des concentrations corrigées obtenues pour des mesures en replicata a été calculée pour désigner la concentration corrigée \bar{C}_c pour l'échantillon respectif, valeur qui sera rapportée dans le tableau de résultats (Tableaux XIV et XV). Pour les situations où des valeurs sous la limite de détection ont été obtenues pour une d'épaisseurs de gel, la valeur de \bar{C}_c reportée est celle de la mesure effectuée à partir de l'unité DGT qui a conduit à des concentrations mesurables. Des valeurs considérées sous la limite de détection ($<LD$) sont rapportées pour les situations où les deux mesures effectuées à partir des unités DGT de deux épaisseurs de gel sont sous la limite de détection. Toutefois dans les tableaux des résultats des concentrations de ML_{DGT} (Tableaux XIV et XV) on rapporte, pour chacune des mesures effectuées en replicata 3 valeurs : la première est celle obtenue à partir des mesures réalisées à partir des unités DGT dont le gel de diffusion est de ≈ 1 mm, $\overline{ML}_{DGT-1mm}$, la deuxième est celle pour la mesure réalisée parallèlement, à partir des dispositifs DGT munis de gels de ≈ 0.4 mm, $\overline{ML}_{DGT-0.4mm}$, est la troisième est la concentration corrigée, \bar{C}_c .

II.6.3. Détermination de MT et de MTD (*Séries C et D*)

Les applications DGT de *Séries C et D* ont été accompagnées des mesures de MT et MTD pour caractériser le milieu aqueux avant et suite au déploiement.

Les valeurs de MT et MTD fournies par l'ICP-MS et corrigées pour les blancs de l'appareil, ont été par la suite corrigées pour les blancs de la méthode. La moyenne rassemblée des blancs des toutes les stations d'une série (*C* ou *D*) représente la valeur qui a été soustraite lors des corrections des valeurs de MTD et MT respectivement (les valeurs de MTD et MT corrigées pour les blancs sont données dans l'annexe 1).

Pour chaque station, la moyenne de toutes les mesures en replicata (corrigées pour les blancs) de MT ou de MTD réalisées avant et après les déploiements des DGT a été retenue pour la station à l'étude à titre de MT_{av} et MTD_{av} et MT_{ap} et MTD_{ap} respectivement. Également, comme pour chaque station des *Séries C* et *D* des mesures de ML ont été entreprises à partir des applications DGT-1 mm et DGT-0.4 mm, les mesures de MT et MTD qui leurs sont associées sont aussi divisées dans 2 classes : MT et MTD caractérisant le milieu où des DGT-1 mm ont été déployés et de MT et de MTD caractérisant le milieu de déploiement des DGT-0.4 mm. Les moyennes de ces mesures, ont été utilisées pour estimer le MT et le MTD *in situ*, tel qu'expliqué dans la section II.6.5 « Assignations de MT et MTD pour les *Séries A* et *B* ». Pour un portrait de fractionnement plus spécifique, ces valeurs seront portées en graphique individuellement pour illustrer le profil spatio-temporel des différentes fractions métalliques.

II.6.4. Assignations de MT et de MTD pour les *Séries A* et *B*

Comme l'approche DGT appliquée *in situ* fournit l'évaluation de la fraction de ML intégrée sur la période de déploiement (six jours), pour une spéciation représentative de cette période, des mesures intégrées de MT et MTD seraient appropriées. Les objectifs du présent projet visent seulement une estimation du MT et MTD du milieu de déploiement. Cette estimation a été obtenue par des mesures en replicata effectuées dans des échantillons aqueux ponctuels prélevés à des moments différents de la période de déploiement. Les moments choisis sont ceux qui correspondent à l'immersion des DGT dans l'eau (d'où le nom de MT_{av} et MTD_{av}) et celui de leur sortie de l'eau (d'où le nom de MT_{ap}). Les objectifs visés par les mesures de MT_{av} , MTD_{av} et celles de MT_{ap} et MTD_{ap} effectuées dans des échantillons où on réalise les applications «DGT au laboratoire » étaient de :

- 1) S'assurer que durant les 24 h de déploiement au laboratoire, l'équilibre du milieu n'a pas été brisé à cause de la préconcentration de ML; une situation qui pourrait se rencontrer dans le cas d'un déploiement effectué dans un volume trop limité d'échantillon. Un tel déséquilibre compliquerait le calcul du flux de diffusion de

métal, qui ne serait plus constant à travers la période de déploiement. Une concentration de MT_{ap} et de MTD_{ap} qui auraient baissé de 10% par rapport à la MT_{av} et respectif à la MTD_{ap} ne permettrait plus l'application des équations 5, 6 et 7.

- 2) Doser les MT et le MTD qui caractérisent le milieu spécifique de chaque déploiement DGT au laboratoire. La valeur qu'on attribue pour le MT de l'eau provenant d'une certaine station est la moyenne des toutes les mesures en replicata de MT_{av} et de MT_{ap} (qui ont accompagné les applications DGT au laboratoire) dans des échantillons obtenus de la station respective.

Par analogie la valeur de MTD attribuée au même milieu est la moyenne des toutes les mesures en replicata des MTD_{av} et MTD_{ap} accompagnant les applications DGT au laboratoire, entreprises pour la station respective.

- 3) Documenter le MT et MTD du milieu aqueux environnant du déploiement de DGT dans le but d'étudier la spéciation des 7 métaux d'intérêt *in situ*.

Pour un tableau complet des données utiles à la spéciation, des valeurs de MT, MTD ont été désignées pour les *Séries A et B* (Figure 9).

Le MT et le MTD désignés aux *Séries A et B* représentent la moyenne des mesures de MT_{av} et MT_{ap} et de MTD_{av} et MTD_{ap} respectivement, réalisées dans des échantillons prélevés lors du déploiement et lors de la récupération d'une certaine série des d'applications DGT. Tel que spécifié dans le Tableau VIII, le moment du déploiement des DGT- *Série A*, (t_0), coïncide au moment de prélèvement des échantillons aqueux pour la *Série C*. Le moment de la récupération des DGT- *Série A*, (t_6), coïncide au moment de prélèvement des échantillons aqueux pour la *Série D* et aussi au moment du déploiement des DGT-*Série B*. Le moment de la récupération des DGT- *Série B*, (t_{12}), coïncide au moment de prélèvement des échantillons aqueux constituant la *Série S*. Les assignations présentées dans les Tableaux IX et X ont été réalisées en associant une certaine activité au moment de la réalisation de l'activité respective.

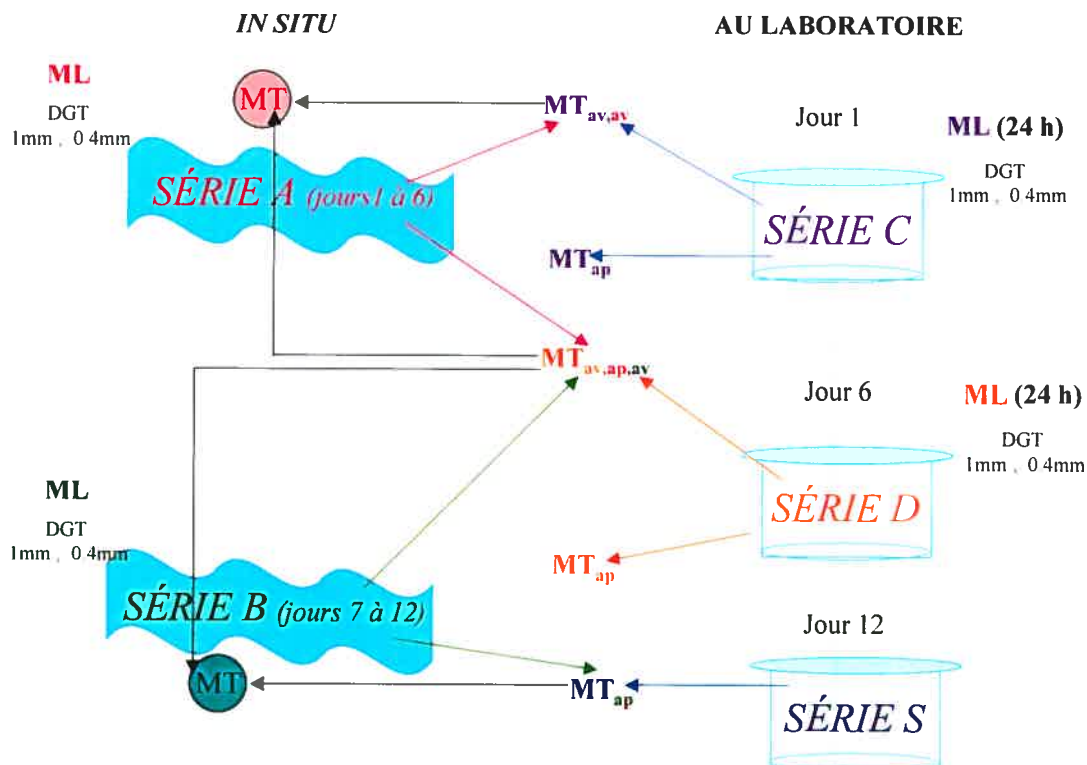


Figure 9. Logistique de l'assignation de MT pour les *Séries A et B (in situ)* par rapport aux mesures au laboratoire. Protocole identique pour MTD. (voir aussi le tableau VIII)

Afin de faciliter la compréhension, la logistique des assignations de MT et MTD pour les *Séries A et B* est également décrite brièvement ci-dessous.

SÉRIE A

Le MT représente la moyenne des analyses de MT_{av} et MT_{ap} .

Le MT_{av} d'une certaine station représente la moyenne de toutes les mesures de MT_{av} réalisées pour la Série C dans l'eau échantillonnée de la même station.

Le MT_{ap} de cette même station représente la moyenne de toutes les mesures de MT_{av} réalisées pour la Série D dans l'eau originale de la même station.

Un protocole analogue a été appliqué pour le MTD de la Série A.

SÉRIE B

Le MT représente la moyenne des analyses de MT_{av} et MT_{ap}

Le MT_{av} d'une certaine station représente la moyenne de toutes les mesures de MT_{av} réalisées pour la Série D dans l'eau échantillonnée de la même station.

Le MT_{ap} de cette même station représente la moyenne de toutes les mesures de MT réalisées dans des échantillons d'eau de la Série S pour la même station.

Un protocole analogue a été appliqué pour le MTD de la Série B.

II.6.5. Usage du test Q

Dans le cadre du traitement des données, un test statistique, soit le Test Q, a été appliqué afin de décider si une valeur excentrique est le résultat d'une erreur grossière et doit être écartée lors du calcul d'une moyenne. Le résultat suspect sera rejeté ou non, selon le degré de confiance qu'on se fixe préalablement. Avant de procéder au calcul des différentes moyennes de la masse de métaux accumulée sur la résine, $\overline{m}_{M^{2+}}$, de la concentration de métaux totaux, \overline{MT} , ou métaux totaux dissous, \overline{MTD} , dans des échantillons aqueux ponctuels, le test Q a été appliqué et le niveau de confiance choisi a été de 90%. Il consiste à calculer une valeur Q_{exp} , connu aussi sous le nom de paramètre de Dixon. En général, la valeur expérimentale, Q_{exp} , est calculée en divisant par l'étendue, w , la valeur absolue de la différence entre le résultat suspect x_q et son proche voisin x_n .

$$Q_{exp} = \frac{|x_q - x_n|}{w} \quad (\text{Équation 15})$$

Toutefois, pour éviter un choix du critère généralisé pour toutes les situations, ce qui pourrait entraîner soit le rejet très difficilement acceptable, dû aux normes trop indulgentes quant à la précision exigée, soit un rejet très facile des valeurs suspectes, dû à des normes très strictes, des critères spécifiques aux nombres de replicata effectués ont été appliqués.

Pour un nombre de replicata n , compris entre $3 \leq n \leq 10$, l'équation 16 a été appliquée :

$$Q_{\text{exp}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad \text{ou} \quad \left(Q_{\text{exp}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \right) \quad (\text{Équation 16})$$

x_n = la valeur suspecte

x_1 = la valeur suspecte

x_{n-1} = la valeur la plus proche de x_n

x_2 = la valeur la plus proche de x_1

x_1 = la valeur la plus petite

x_n = la valeur la plus élevée

Pour un nombre de replicata, compris entre $8 \leq n \leq 10$, l'équation 17 a été appliquée :

$$Q_{\text{exp}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2} \quad \text{ou} \quad \left(Q_{\text{exp}} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} \right) \quad (\text{Équation 16})$$

x_2 = la valeur la plus petite

(x_{n-1} = la deuxième valeur la plus grande)

La valeur expérimentale obtenue, Q_{exp} , est ensuite comparée aux valeurs Q_{crit} données dans les tableaux spécialement conçus à cet effet, selon le degré de confiance établi.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Niveaux des concentrations des métaux

III.1.1. Intervalles des niveaux concentrations des différentes formes métalliques et leur comparaison à des niveaux rencontrés dans d'autres rivières du monde

Les niveaux de concentrations des différentes formes métalliques étudiées offrent un portrait global de la contamination en métaux traces dans le panache de dispersion d'effluents de la Ville de Montréal. Les intervalles de concentrations ont été obtenus en compilant l'ensemble des données obtenues suite aux mesures effectuées pour l'ensemble des séries et sur les 5 stations d'échantillonnage. L'analyse du Tableau XI, comportant les intervalles des concentrations des trois formes métalliques des 7 métaux à l'étude, donne un aperçu rapide autant de l'ordre de grandeurs de la contamination ainsi que de l'étendue des intervalles des fractions métalliques.

Tableau XI. Niveaux des concentrations mesurées des différentes formes métalliques ($\mu\text{g/L}$)

MÉTAL	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
MT	LD-0.2	LD-0.6	LD-3.9	0.5-5.5	1.6-4.0	0.09-0.8	LD-13.2
MTD	LD-0.17	LD-0.3	0.4-3.3	0.3-3.8	0.9-3.1	LD-0.3	LD-27
ML	0.001-0.2	0.008-0.05	0.006-1.3	0.03-4.6	0.08-7.7	0.01-1.5	0.5-22.7
LD	0.1	0.2	0.4	0.1	0.04	0.04	0.1

On observe que pour certains métaux, la limite inférieure des intervalles des concentrations de MT et MTD se trouve à être voisine de la limite de détection de l'ICP-MS. Cette difficulté est éliminée lors de l'évaluation des fractions de ML où la preconcentration des métaux sur la résine-gel lors du déploiement des dispositifs DGT permet une meilleure performance des mesures; les valeurs de ML rapportées dans les tableaux étant obtenues suite à l'emploi des équations appropriées sur lesquelles

s'appuie le fonctionnement de la technique de DGT, équations où on utilise comme donnée analytique la masse de métal accumulée sur la résine gel durant la période de déploiement des dispositifs DGT (voir section I.4.1.).

La grande étendue des intervalles des toutes les fractions métalliques suggère une forte variabilité et une intense dynamique des transformations des métaux sur une distance relativement courte (17 km). Dans le but d'établir si cette variabilité est le résultat unique de la dilution ou bien le résultat combiné de la dilution et des caractéristiques physico-chimiques du milieu, le profil spatial des fractions métalliques ainsi que les facteurs de dilution seront analysés dans la section III.3.. Par ailleurs, l'analyse du tableau permet d'extraire également la séquence décroissante des teneurs des 7 métaux dans la zone d'incidence d'effluents dans le fleuve Saint-Laurent :



Le plus élevé niveau de contamination est détenu par le Zn, suivi de Cu, Ni, et Cr, retrouvés à des niveaux de concentration semblables, de Pb et finalement de Cd. Cet ordre est généralement conservé pour toutes les formes métalliques.

La comparaison des niveaux des concentrations retrouvées dans le panache de dispersion d'effluents par rapport à celles retrouvées en amont du point de rejet représente un indice de l'intensité de l'impact local d'effluents dans la région montréalaise dans le fleuve.

Dans le but d'évaluer quantitativement l'incidence du point de rejet sur l'augmentation des concentrations métalliques engendrée par ce-ci, les facteurs d'enrichissement moyens, f , des fractions métalliques moyennes en aval par rapport aux mêmes fractions moyennes en amont ont été calculés. Les facteurs d'enrichissement ont été obtenus en faisant pour chaque fraction métallique et pour chaque série d'échantillonnage, le rapport entre la valeur de la concentration moyenne la plus élevée retrouvée en aval du point de rejet et la valeur moyenne de la concentration mesurée en amont et ils indiquent l'amplification moyenne des teneurs en métaux traces dans le fleuve suite au déversement des effluents (Tableau XII).

Tableau XII. Facteurs d'enrichissement des métaux traces entre l'amont et l'aval engendrés par les effluents urbains dans le fleuve Saint-Laurent

MÉTAL	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
f_{MT}	3.0-25	1.5-4.1	2.0-78	2.9-5.1	1.5-2.5	1.1-5.2	1.6-11
f_{MTD}	3.6-53	1.7-3.9	1.8-5.2	3.6-5.5	1.9-2.8	1.2-4.0	2.0-2.2
f_{ML}	4.8-33	1.1-3.0	1.7	4.2-6.8	1.4-8.6	3.9	2.0

f_{MT} = facteur d'enrichissement de la fractionne métallique totale

f_{MTD} = facteur d'enrichissement de la fractionne métallique totale dissoute

f_{ML} = facteur d'enrichissement de la fractionne métallique labile par DGT

Une augmentation des facteurs comprise entre 1.1 et 78 pour le MT, entre 1.2 et 53 pour le MTD et entre 1.1 et 33 pour le ML est saisie en aval par rapport aux niveaux des mêmes fractions en amont. L'ampleur de ceux facteurs révèle l'effet contaminant, sans équivoque des effluents urbains sur les eaux réceptrices du fleuve Saint-Laurent. Des facteurs élevés sont observables aussi pour les fractions métalliques labiles, suggérant une contribution de l'effluent en métaux labiles en proportions relativement plus élevées que celle due aux eaux naturelles. Par ailleurs cet aspect signale une augmentation de la toxicité potentielle engendrée par les effluents d'où l'importance et la nécessité d'analyses des fractions labiles dans les études d'évaluation du risque toxique.

La comparaison des facteurs d'enrichissement des fractions métalliques labiles des métaux traces analysés, conduit à l'extraction de la séquence décroissante suivante de f_{ML} :

$$\mathbf{Cd > Cu \sim Ni > Pb > Co > Zn \sim Cr}$$

On remarque que les deux séquences, celle des teneurs en métaux et celle des facteurs d'enrichissement des fractions métalliques ne sont pas en correspondance directe, ce qui suggère que les métaux les plus biodisponibles dans les effluents ne sont pas nécessairement ceux dont les niveaux des teneurs sont les plus élevés.

Dans la section I.2.5. « Niveau des concentrations des métaux dans les eaux du tronçon fluvial du Saint-Laurent » nous avons constaté que le fleuve Saint-Laurent n'est pas contaminé dans ses régions retrouvées loin des sources majeures de contamination. Dans la même section nous avons annoncé qu'afin d'établir si une même situation est retrouvée dans le panache des effluents de la Ville de Montréal, les données des

fractions dissoutes rapportées dans le Tableau III seront comparées aux niveaux des fractions métalliques dissoutes recueillies suite aux analyses entreprises dans le présent projet, données qui sont présentées dans le Tableau XIII.

Tableau XIII. Concentrations des fractions métalliques dissoutes dans les effluents de la Ville de Montréal

Concentration de MTD (ng/L)					
Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
2-170	30-300	300-3800	900-3100	LD -300	LD -27000

Note: les données présentées dans ce tableau ont été compilées à partir des résultats des analyses effectuées dans ce projet.

La comparaison des données met en perspective la contamination et la toxicité potentielle des eaux analysées dans le présent projet, rapportées à l'échelle du fleuve Saint-Laurent et à l'échelle mondiale.

L'analyse des Tableaux III et XIII indique une contamination accrue en métaux traces des eaux du fleuve Saint-Laurent dans la région montréalaise des rejets urbains par rapport aux eaux du fleuve entre Cornwall-Québec. Par rapport à d'autres fleuves du monde, on constate que les valeurs des concentrations mesurées le long du panache de dispersion des effluents sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les rivières du monde les plus contaminées telles que la Seine ou le Rhône.

III.2. Estimation de la biodisponibilité des métaux traces dans le panache de dispersion des effluents urbains

III.2.1. Mesures *in situ* versus mesures au laboratoire

Dans le but d'évaluer la biodisponibilité des métaux traces dans le panache de dispersion des effluents montréalais, les fractions labiles des métaux traces étudiés ont été estimées

par l'application de la technique de DGT autant *in situ* qu'au laboratoire. La compilation, le traitement et l'interprétation des données recueillies ont été réalisés de façon indépendante pour les mesures faites *in situ* de celles accomplies au laboratoire. La raison pour laquelle on ne traite pas les données ensemble est la variabilité des conditions sous lesquelles les mesures sont effectuées. Au laboratoire les mesures sont faites dans des échantillons ponctuels prélevés à un moment précis, donc il s'agit des mesures réalisées sous conditions statiques se traduisant durant toute la période de déploiement par le maintien constant des concentrations mesurées et des paramètres physico-chimiques caractérisant le milieu. Au contraire, sur le fleuve, les conditions sont très variables autant en ce qui concerne les paramètres physico-chimiques mais surtout les concentrations des métaux qui dépendent de la charge variable des effluents à des différents moments de la journée ou d'une journée à l'autre.

La concentration en métaux labiles, fournie suite à mesures faites *in situ* représente une intégration des concentrations dans le temps, soit une valeur représentative de ce qu'on a retrouvé dans les effluents, à l'endroit de la station d'échantillonnage respective, durant toute la période de déploiement, (six jours dans le cas de notre étude). Les valeurs obtenues suite à l'application de la technique DGT au laboratoire (même si intégrées, elles aussi, sur la période correspondante de déploiement) sont des valeurs de concentrations instantanées retrouvées dans le fleuve à un moment et un endroit précis. En prenant en considération la possibilité d'une non homogénéité verticale des effluents, on comprend pourquoi ces valeurs instantanées ne sont pas des valeurs tout à fait représentatives de ce qu'on retrouve dans les effluents, à l'endroit de la station en question. Toutefois, ayant l'avantage d'être des mesures effectuées sous conditions bien contrôlées, elles fournissent une bonne idée de l'ordre de grandeur des concentrations de fractions labiles dans les effluents aux niveaux des différentes stations d'échantillonnage. Les périodes de déploiement sont différentes; étant donné qu'on mesure des métaux traces, pour une meilleure exactitude des résultats, des périodes de déploiement plus longues sont préférables, elles permettant une préconcentration significative des métaux sur les résines-gel. Malgré cela, au laboratoire on est limité par le volume de l'échantillon c'est pourquoi la littérature recommande des périodes plus courtes de déploiement (24 heures pour notre projet). Pour les mesures *in situ* c'est

surtout le phénomène incontournable de *biofouling* qui nous empêche d'utiliser des périodes de déploiement très longues; les périodes de six jours ont constitué un bon compromis entre le besoin d'une préconcentration des métaux et le bon fonctionnement de la technique limité par le dépôt d'un biofilm. On s'attend que la nature et l'épaisseur des biofilms déposés sur les membranes filtre des dispositifs DGT soient différentes au laboratoire et *in situ* dû aux conditions environnantes et aux périodes de déploiement différentes, d'où une autre source potentielle d'écart entre les valeurs fournies par des mesures au laboratoire et celles effectuées *in situ*. En conclusion, en faisant attention quant à la comparaison des résultats recueillis suite à l'application de la technique *in situ* versus au laboratoire, les applications de la technique par DGT *in situ* et au laboratoire, ont conduit à quatre séries de résultats, une pour chaque série de dispositifs DGT déployés. La compilation élaborée de ces résultats tel que présenté dans la section « *Traitement des données* » ainsi que leurs corrections pour le phénomène *biofouling* ont permis l'obtention des estimations des fractions métalliques labiles ML, pour les sept métaux à l'étude. Les moyennes des résultats finaux sont résumées dans les Tableaux XIV et XV. Le Tableau XIV est réservé aux résultats des applications DGT *in situ* (*Série A et B*) et le Tableau XV aux résultats des applications DGT au laboratoire (*Série C et D*). Les flux des métaux à travers l'aire d'exposition des unités DGT ont été également calculés individuellement. Les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe 4.

III.2.2. L'impact du phénomène de *biofouling*

Dans les tableaux XIV et XV la présentation des résultats est divisée en 3 sections: la première section comporte les moyennes des concentrations de $ML_{DGT-1mm}$, la deuxième les moyennes de concentrations de $ML_{DGT-0.4mm}$ est la troisième section est réservée à la meilleure estimation des fractions de ML, estimation faite suite aux corrections des concentrations de $ML_{DGT-1mm}$ et $ML_{DGT-0.4mm}$ pour le phénomène de « *biofouling* ». Ces corrections ont été faites en utilisant l'équation 12' si les valeurs pour $ML_{DGT-1mm}$ et $ML_{DGT-0.4mm}$ étaient disponibles et permettaient l'application de cette équation. Si pour une certaine station d'échantillonnage autant les valeurs de $ML_{DGT-1mm}$ que celles de $ML_{DGT-0.4mm}$ sont sous la LD on rapporte « < LD ».

Tableau XIV. Concentrations des métaux labiles obtenues suite à des mesures par DGT *in situ*

a) Série A

ML dans les échantillons aqueux ($\mu\text{g/L}$)Épaisseur de gels ≈ 1 mm

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	< LD	0.03 \pm 0.01	0.303 \pm 0.002	0.3 \pm 0.4	2.4 \pm 0.3	< LD	< LD
GRU 2	< LD	0.03 \pm 0.01	0.6 \pm 0.2	0.4 \pm 0.2	0.41 \pm 0.03	< LD	< LD
GRU 3	0.21 \pm 0.3	0.04 \pm 0.02	0.4 \pm 0.3	< LD	0.45 \pm 0.5	< LD	< LD
GRU 4	0.36 \pm 0.4	0.03 \pm 0.02	< LD	1.3 \pm 2	1.1 \pm 1	< LD	< LD
GRU 5	0.3 \pm 0.2	0.03 \pm 0.03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Épaisseur de gels ≈ 0.4 mm

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	< LD	0.008 \pm 0.005	0.2 \pm 0.1	0.07 \pm 0.10	< LD	0.13 \pm 0.21	0.014 \pm 0.01
GRU 2	< LD	0.021 \pm 0.004	0.43 \pm 0.06	0.3 \pm 0.07	1.4 \pm 0.1	0.013 \pm 0.02	0.06 \pm 0.03
GRU 3	< LD	0.016 \pm 0.02	0.2 \pm 0.1	0.2 \pm 0.2	< LD	< LD	0.033 \pm 0.03

Meilleure estimation de ML*

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	< LD	0.02 \pm 0.01	0.29 \pm 0.05	0.3 \pm 0.4	2.4 \pm 0.3	0.13 \pm 0.2	0.014 \pm 0.01
GRU 2	< LD	0.05 \pm 0.04	1.0 \pm 0.5	0.5 \pm 0.4	0.62 \pm 0.6	0.013 \pm 0.02	0.06 \pm 0.03
GRU 3	0.21 \pm 0.3	0.020 \pm 0.003	0.3 \pm 0.2	0.2 \pm 0.2	0.45 \pm 0.4	< LD	0.033 \pm 0.03
GRU 4	0.36 \pm 0.4	0.03 \pm 0.02	< LD	1.3 \pm 2	1.1 \pm 1	< LD	< LD
GRU 5	0.3 \pm 0.2	0.03 \pm 0.03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

* corrigé pour le "biofouling" lorsque possible

Note : - lorsque la valeur de ML à l'épaisseur de 0.4mm est < LD, le ML corrigé pour le "biofouling" est pris comme la valeur de ML à 1.0 mm et vice versa.
 - les valeurs de ML pour GRU 4 et 5 ne sont pas corrigées car pas des données pour 0.4 mm.

b) Série B

ML dans les échantillons aqueux ($\mu\text{g/L}$)Épaisseur de gels ≈ 1 mm

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	0.006 \pm 0.006	0.03 \pm 0.03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
GRU 2	< LD	0.03 \pm 0.01	0.4 \pm 0.3	0.5 \pm 0.3	< LD	< LD	< LD
GRU 3	< LD	0.011 \pm 0.006	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
GRU 4	< LD	0.020 \pm 0.009	0.08 \pm 0.07	< LD	< LD	< LD	< LD
GRU 5	< LD	0.01 \pm 0.01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Épaisseur de gels ≈ 0.4 mm

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	0.01 \pm 0.01	0.015 \pm 0.002	0.2 \pm 0.1	0.03 \pm 0.01	< LD	0.0012 \pm 0.0010	< LD
GRU 2	0.02 \pm 0.01	0.05 \pm 0.03	0.5 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1	< LD	0.006 \pm 0.006	< LD
GRU 3	0.022 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01	0.4 \pm 0.4	0.07 \pm 0.08	< LD	0.003 \pm 0.003	< LD
GRU 4	< LD	0.010 \pm 0.001	0.18 \pm 0.04	< LD	< LD	< LD	< LD
GRU 5	< LD	0.016 \pm 0.009	0.15 \pm 0.06	< LD	< LD	< LD	< LD

Meilleure estimation de ML

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	0.01 \pm 0.01	0.02 \pm 0.02	0.19 \pm 0.09	0.03 \pm 0.01	< LD	0.001 \pm 0.001	< LD
GRU 2	0.02 \pm 0.01	0.05 \pm 0.04	0.5 \pm 0.2	2.054 \pm 2	< LD	0.004 \pm 0.006	< LD
GRU 3	0.022 \pm 0.02	0.011 \pm 0.005	0.43 \pm 0.4	0.07 \pm 0.08	< LD	0.003 \pm 0.003	< LD
GRU 4	< LD	0.046 \pm 0.04	0.10 \pm 0.06	< LD	< LD	< LD	< LD
GRU 5	< LD	0.013 \pm 0.01	0.15 \pm 0.06	< LD	< LD	< LD	< LD

Tableau XV. Concentrations des métaux labiles obtenues suite à des mesures par DGT au laboratoire

a) Série C

ML dans les échantillons aqueux ($\mu\text{g/L}$)Épaisseur de gels ≈ 1 mm

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	1.3 ± 0.1	1.00 ± 0.05	0.9 ± 1	1.6 ± 2	<LD	<LD	<LD
GRU 2	<LD	<LD	7.7 ± 2	<LD	4.5 ± 4	<LD	1.5 ± 1
GRU 3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.0 ± 0.2
GRU 4	<LD	<LD	<LD	<LD	1.3 ± 1	<LD	<LD
GRU 5	<LD	<LD	1.5 ± 0.8	0.4 ± 0.1	4.0 ± 6	<LD	<LD

Épaisseur de gels ≈ 0.4 mm

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	<LD	<LD	0.3 ± 0.1	<LD	2.4 ± 3	<LD	<LD
GRU 2	<LD	<LD	0.8 ± 0.5	0.9 ± 0.4	4.8 ± 0.8	0.053 ± 0.05	<LD
GRU 3	<LD	<LD	0.7 ± 0.4	0.4 ± 0.4	1.6 ± 0.7	<LD	<LD
GRU 4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.07 ± 0.02	<LD
GRU 5	<LD	<LD	0.6 ± 0.7	<LD	<LD	0.6 ± 0.8	<LD

Meilleure estimation de ML

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	1.3 ± 0.1	1.00 ± 0.05	0.4 ± 0.3	1.6 ± 2	2.4 ± 3	<LD	<LD
GRU 2	<LD	<LD	3.7 ± 2	0.9 ± 0.4	6.7 ± 7	0.053 ± 0.05	1.5 ± 1
GRU 3	<LD	<LD	0.7 ± 0.4	0.43 ± 0.4	1.6 ± 0.7	<LD	1.0 ± 0.2
GRU 4	<LD	<LD	<LD	<LD	1.3 ± 1.1	0.07 ± 0.02	<LD
GRU 5	<LD	<LD	1.3 ± 1.1	0.4 ± 0.1	4.0 ± 6	0.6 ± 0.8	<LD

b) Série D

ML dans les échantillons aqueux ($\mu\text{g/L}$)Épaisseur de gels ≈ 1 mm

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	< LD	< LD	0.5 ± 0.8	< LD	< LD	< LD	< LD
GRU 2	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.3	< LD	< LD	23 ± 2	< LD	< LD
GRU 3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.12 ± 0.09	< LD
GRU 4	0.04 ± 0.03	< LD	< LD	4.6 ± 3	13.8 ± 3	< LD	0.14 ± 0.03
GRU 5	< LD	< LD	0.7 ± 1	1.8 ± 0.2	23 ± 21	0.018 ± 0.02	0.21 ± 0.2

Épaisseur de gels ≈ 0.4 mm

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	< LD	< LD	1.9 ± 2	< LD	< LD	0.0067 ± 0.0003	< LD
GRU 2	< LD	< LD	2.6 ± 0.1	0.97 ± 0.9	14 ± 6	0.22 ± 0.06	0.25 ± 0.2
GRU 3	< LD	< LD	< LD	2.6 ± 3	9 ± 3	0.013 ± 0.02	0.22 ± 0.04
GRU 4	< LD	< LD	0.37 ± 0.2	1.0 ± 1	10 ± 16	0.050 ± 0.004	0.11 ± 0.1
GRU 5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.07 ± 0.02

Meilleure estimation de ML

Station	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
GRU 1	< LD	< LD	0.2 ± 0.4	< LD	< LD	0.0067 ± 0.0003	< LD
GRU 2	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.3	2.6 ± 0.1	1.0 ± 0.9	37 ± 29	0.22 ± 0.06	0.25 ± 0.2
GRU 3	< LD	< LD	< LD	2.6 ± 3	9 ± 3	0.03 ± 0.04	0.22 ± 0.04
GRU 4	0.04 ± 0.03	< LD	0.4 ± 0.2	3.3 ± 3	4.3 ± 4	0.050 ± 0.004	0.11 ± 0.06
GRU 5	< LD	< LD	0.7 ± 1.1	1.8 ± 2	23 ± 21	0.018 ± 0.02	0.14 ± 0.1

Suite à l'analyse des résultats des tableaux XIV et XV on remarque que les valeurs corrigées sont généralement très rapprochées des valeurs indépendantes non-corrigées provenant des applications DGT-1mm et respectivement DGT-0.4mm. Pour de telles situations, la correction est très utile parce qu'elle permet une meilleure estimation de la fraction labile, par contre les concentrations $ML_{DGT-1mm}$ et $ML_{DGT-0.4mm}$ non corrigées représentent, elles aussi, des bonnes références de l'évaluation de cette fraction. En conséquence pour illustrer les évolutions spatio-temporelles des fractions métalliques et la spéciation des métaux traces, on portera en graphique autant les valeurs indépendantes que celles corrigées (voir section III.4. « Spéciation des métaux traces- étude individuelle de chaque élément trace »). Toutefois, la comparaison des résultats obtenus indique également que pour un même métal et pour une même station d'échantillonnage, des applications $ML_{DGT-1mm}$ et $ML_{DGT-0.4mm}$ réalisées simultanément, peuvent parfois conduire à des résultats très différents les uns des autres. Cela suggérerait pour le cas idéal où une bonne reproductibilité des résultats en replicata serait assurée, que le phénomène de « biofouling » a été intense pour les DGT d'une de deux épaisseurs des gels de diffusion et beaucoup moins intense pour les DGT de l'autre épaisseur.

Par contre cette situation idéale n'est pas facilement envisageable étant donné que même sur les dispositifs DGT munis de gels d'une épaisseur identique, la manifestation du phénomène de *biofouling* surtout pour les applications réalisées *in situ*, n'est pas constante (sur certains DGT on remarque une couche plus consistante que sur d'autres, voir Figure 7). Pour de telles situations, l'utilité des mesures faites en employant les deux épaisseurs s'avère nécessaire parce que grâce à l'équation 12' on peut obtenir une concentration corrigée, soit une meilleure estimation du ML dans les conditions données.

En ce qui concerne la reproductibilité des mesures de ML réalisées en appliquant la technique de DGT, on constate que les coefficients de variabilité sont relativement grands. Par exemple pour les résultats corrigés des fractions labiles de Cu et de Ni mesurées *in situ* on enregistre des coefficients de variabilité allant de 44% à 161% et de 17% à 93% respectivement. Pour les mêmes métaux les mesures de ML effectuées au laboratoire ont conduit à des coefficients de variabilité compris entre 25% et 128% pour le Cu et entre 38% et 200% pour le Ni. Donc l'avantage de l'usage des dispositifs DGT

munis de gels de diffusion de deux épaisseurs différentes est majeure est constituée même une exigence dans les situations où les mesures sont faites *in situ* et les périodes de déploiement sont relativement élevées (ces longues périodes entraînent le dépôt d'une pellicule assez épaisse de biofilm sur les membranes filtre des dispositifs DGT) dû au fait que sous ses conditions le phénomène de *biofouling* devient incontournable. L'usage d'un grand nombre de replicata pourrait contribuer de façon significative à l'augmentation du taux de fiabilité des mesures accomplies dans le but de l'évaluation des fractions métalliques labiles.

Les valeurs estimées des concentrations de métaux labiles contenus dans les Tableaux XIV et XV seront intégrés dans des graphiques illustrant le portrait de spéciation qui sera tracé pour chacun des 7 métaux traces à l'étude, dans la section dédiée à l'étude du devenir et de la biodisponibilité de ces métaux dans le panache de dispersion des effluents de la Ville de Montréal.

III.3. Variation spatiale et temporelle des concentrations des différentes formes métalliques

Si les niveaux des concentrations des fractions métalliques offrent une indication globale de la contamination en métaux apportée par les effluents urbains, l'étude des variations spatiales dans la proximité de la zone de mélange avec les eaux réceptrices relève une image des fluctuations des fractions métalliques soumises à des processus physico-chimiques complexes.

Une meilleure caractérisation et compréhension de la dynamique de transformations des métaux traces dans les eaux réceptrices du Saint-Laurent est visée.

L'étude individuelle de chaque série d'échantillonnage permet l'analyse comparative des *profils spécifiques d'évolution spatiale à chaque métal* pour une *même forme métallique*.

L'étude comparative des séries d'échantillonnage offre une moyenne de l'étude de la *variation temporelle des niveaux de concentration* et des *profils spatiaux*.

Par ailleurs *l'étude individuelle de chaque élément* relève des informations concernant les *profils spatiaux de ses fractions distinctes*. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre III.4. .

III.3.1. Comparaison des profils de l'évolution spatiale des différentes formes métalliques spécifiques à chaque métal – étude individuelle de chaque série d'échantillonnage

Les Figures 10 à 17 offrent une perspective globale des variations spatiales des fractions métalliques totales, MT, et totales dissoutes, MTD, des 7 éléments à l'étude pour les séries d'échantillonnage *C* et *D* respectivement (tel que présenté dans les sections « *Méthodologie et instrumentation* » et « *Compilation de résultats* »). Ces deux séries de quatre graphiques sont le résultat de la compilation des toutes les mesures des formes métalliques totales et totales dissoutes, effectuées afin de documenter les teneurs respectives en métaux, dans des échantillons ponctuels prélevés lors la première sortie sur le fleuve (*Série C*) et respectivement lors de la deuxième sortie (*Série D*). Dans chacune de ces séries de quatre graphiques, les deux premiers illustrent les résultats de mesures réalisées dans des échantillons où des dispositifs DGT munis des gels de 1 mm ont été déployés, tandis que les deux autres présentent les résultats des mesures ayant servi à des mesures de la fraction métallique labile réalisées à l'aide de dispositifs DGT dont le gel de diffusion mesurait 0.4 mm en épaisseur.

Note : Les deux séries des graphiques correspondants aux séries d'échantillons *C* et *D*, prélevés à deux moments différents, à un intervalle de 6 jours, ont été traitées statistiquement de façon individuelle pour l'étude d'une éventuelle variation temporelle de la composition des effluents de la Ville de Montréal. Les variations spatiales de *MT-1mm* et *MT-0.4mm* *Série C* et respectivement *MT-1mm* et *MT-0.4mm* *Série D* sont présentées séparément afin de documenter spécifiquement la concentration de fractions métalliques totale pour l'étude ultérieure des estimations de la fraction labile à partir des mesures par DGT réalisés en utilisant des dispositifs DGT de deux épaisseurs de gel de diffusion différentes. Les graphiques 10 et 12 ainsi que 14 et 16 respectivement, peuvent

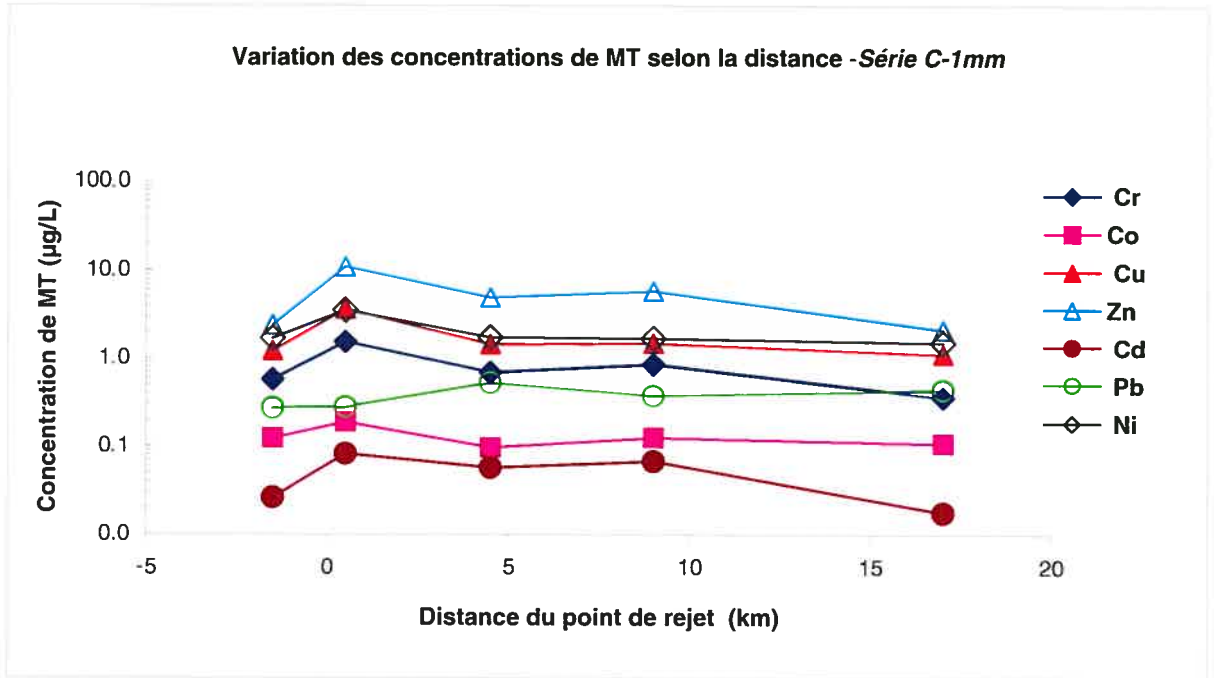


Figure 10. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale –MT–selon la distance du point de rejet (Série C-1mm d'échantillonnage)

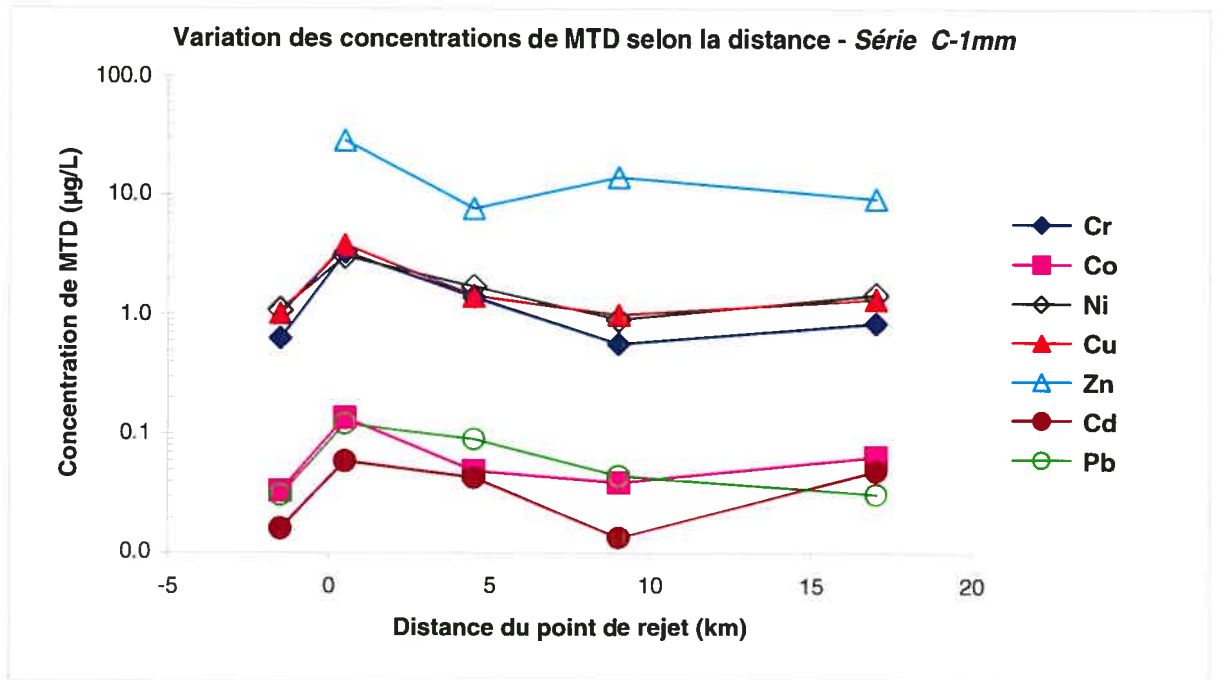


Figure 11. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale dissoute –MTD – selon la distance du point de rejet (Série C-1 mm d'échantillonnage)

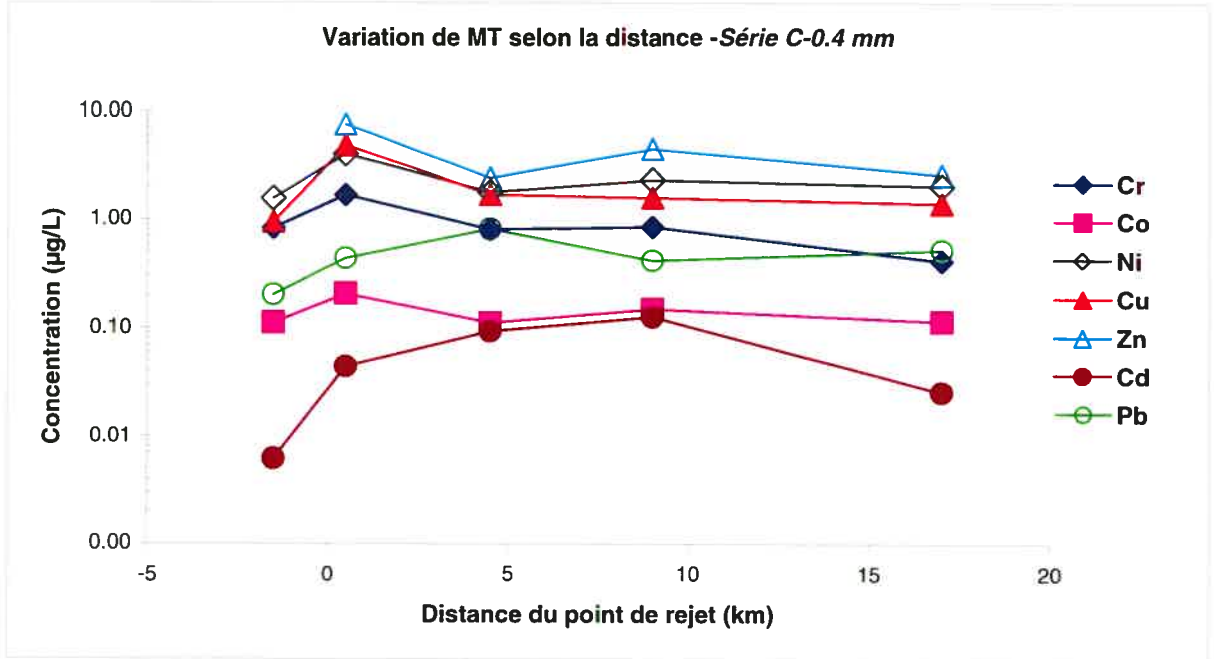


Figure 12. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale –MT–selon la distance du point de rejet (Série C-0.4 mm d'échantillonnage)

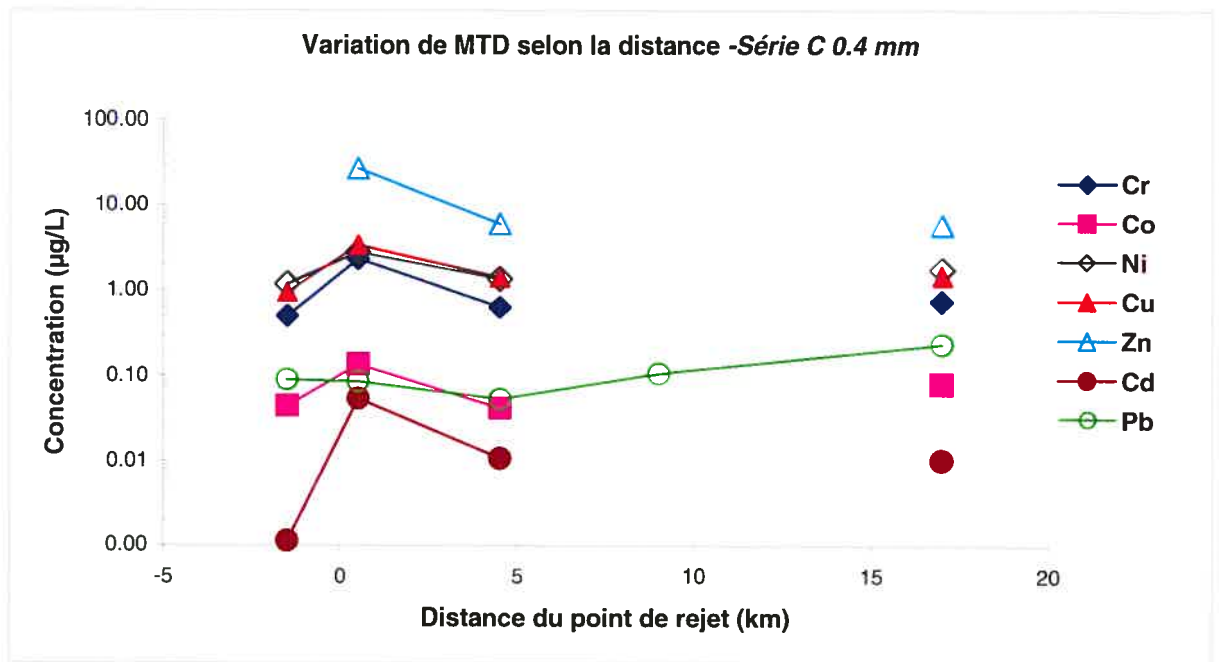


Figure 13. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale dissoute –MTD – selon la distance du point de rejet (Série C-0.4 mm d'échantillonnage)

Note : Les échantillons situés à 9 km du point de rejet ont été perdus

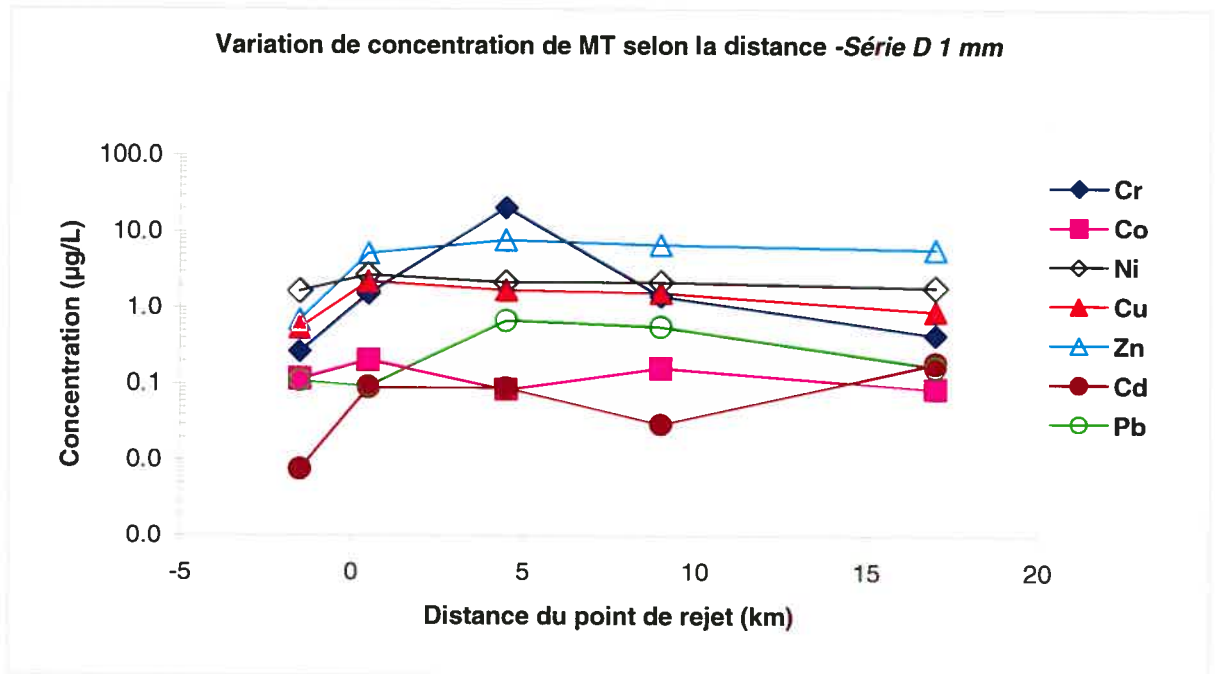


Figure 14. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale –MT–selon la distance du point de rejet (Série D-1 mm d'échantillonnage)

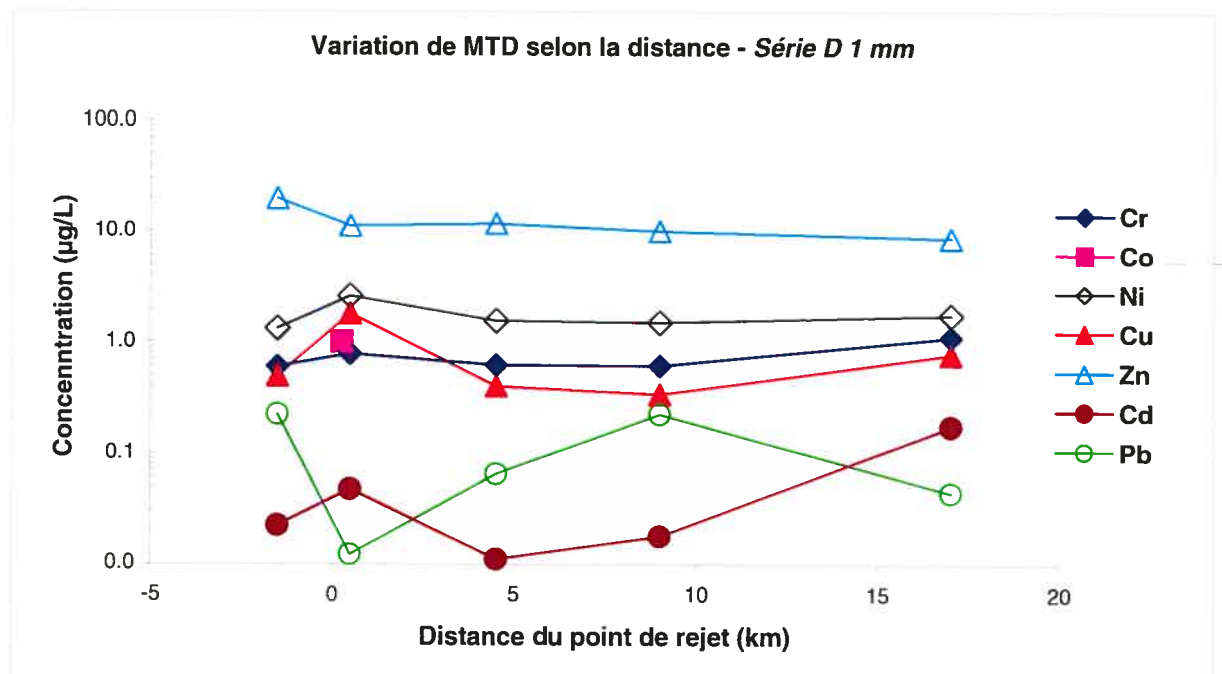


Figure 15. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale dissoute –MTD – selon la distance du point de rejet (Série D-1 mm d'échantillonnage)

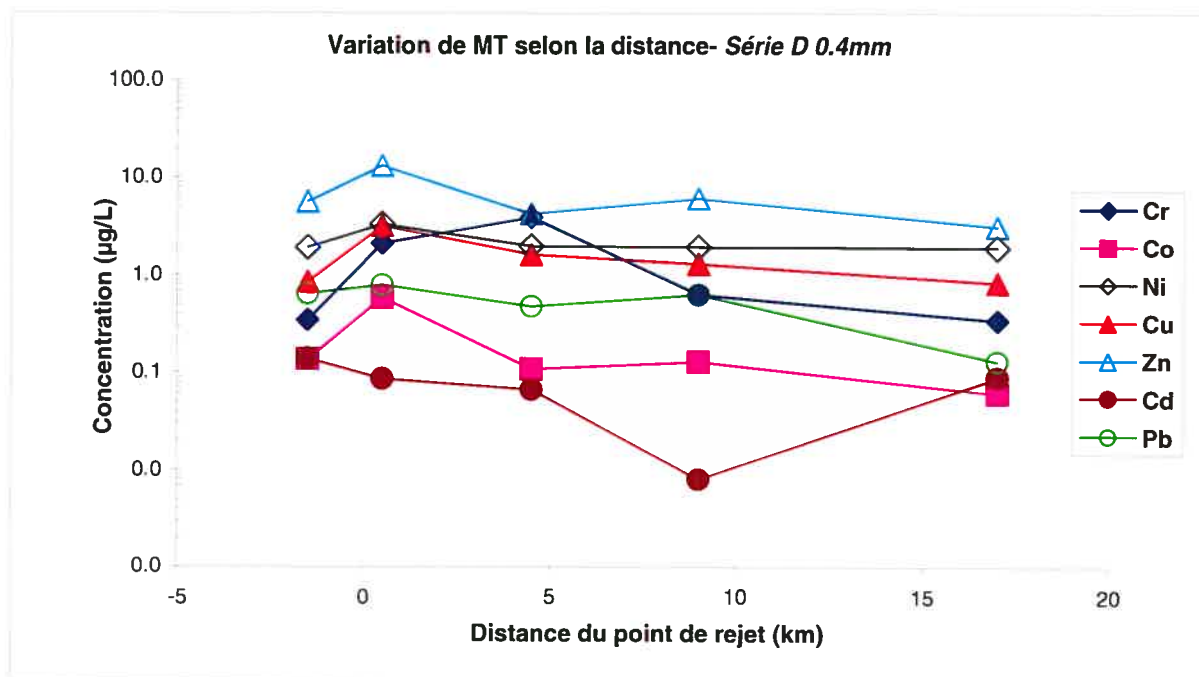


Figure 16. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale–*MT*–selon la distance du point de rejet (*Série D 0.4mm* d'échantillonnage)

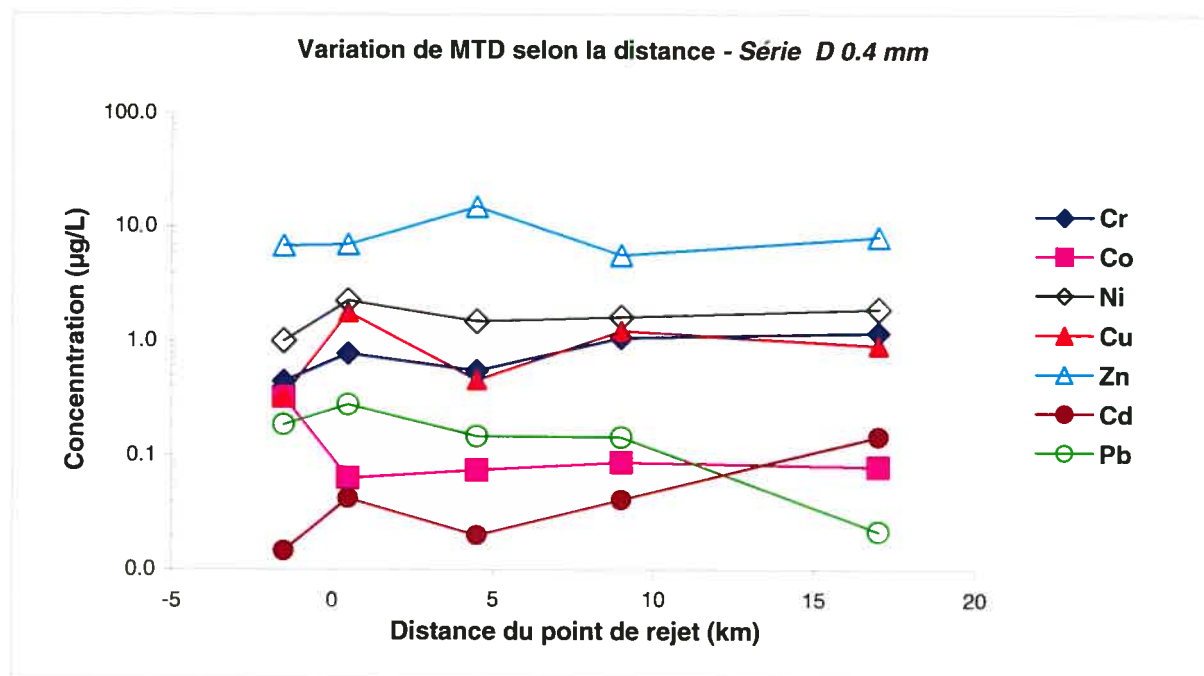


Figure 17. Variations spatiales des concentrations de la fraction métallique totale dissoute –*MTD* – selon la distance du point de rejet (*Série D- 0.4mm* d'échantillonnage)

être perçus comme des replicata des concentrations des différents échantillons ponctuels prélevés à un même moment. Pour des mêmes considérations les mesures des MTD ont été compilées individuellement, les résultats conduisant aux graphiques 11, 13 et respectivement 15, 17.

L'analyse des graphiques suggère qu'autant pour les fractions de MT que pour celles de MTD, les profils spatiaux des différents métaux sont semblables, indiquant une forte augmentation des concentrations suite au déversement des effluents urbains et ensuite une diminution progressive. On enregistre des tendances similaires, par contre l'ampleur des changements varie de façon spécifique pour chaque métal et chaque fraction métallique.

Apparemment, les concentrations tendent à atteindre les niveaux de teneurs métalliques de la station contrôle à la hauteur de la station située à 9 km du point de rejet ou même à celle placée à 4.5 km, dans quelques cas.

Quelques observations et conclusions clés concernant les tendances générales d'évolutions des métaux dans le panache de dispersion des effluents ressortent en analysant les graphiques présentés ci-dessus :

- 1) Les patrons des deux fractions métalliques MT et MTD se ressemblent, suggérant une même tendance de transformation dans les eaux réceptrices. L'ordre global des teneurs métalliques qui a été établie à la section précédente par la comparaison des intervalles des concentrations est maintenu pour chaque fraction : les plus fortes concentrations sont enregistrées pour le Zn, suivi de Ni, Cu, Cr et ensuite de Co, Pb et Cd. Cependant une observation complémentaire ressort de l'analyse des graphiques illustrant l'évolution des fractions métalliques dissoutes, MTD, selon la distance. Il s'agit de la formation des 3 groupes plus distincts des niveaux de concentrations relatives, où les écarts entre les niveaux de concentrations des trois groupes sont plus nets. Le premier groupe de métaux, correspondant aux teneurs les plus élevées, est constitué que du Zn, le deuxième des teneurs moyennes est le groupe du Cu, Ni et Cu et le troisième, ayant les moindres concentrations métalliques, est constitué de Co, Pb et Cd. La formation de ces trois groupes est en concordance avec l'ordre des solubilités des différentes espèces métalliques dans l'eau (Sauvé, 2003). Les extrémités

sont représentées par les espèces de la phase dissoute de Zn, les plus solubles, et respectivement par celles du Pb faiblement solubles dans l'eau. Le cas du Pb est très évident. Si la concentration de la fraction du Pb total est nettement supérieure à celle de Cd total, cet écart n'est pas valide pour les fractions dissoutes où la concentration de Pb dissous est de l'ordre de celle de Cd dissous. Le Cd est présent à faibles concentrations parce que les teneurs géochimiques sont habituellement d'un ou plusieurs ordres de grandeur inférieurs aux autres métaux traces étudiés.

2) L'évolution spatiale des fractions de MT et MTD, spécifique à chacune des 7 métaux étudiés suit généralement, tel que précisé, le même cheminement. De plus, après 9 km, une légère augmentation des concentrations entre les stations 4 et 5 est remarquée suggérant que les processus géochimiques influencent de façon significative le devenir des métaux traces apportés par les effluents dans les eaux du fleuve Saint-Laurent. Si seule la dilution était responsable de leur devenir, une telle augmentation entre les stations 4 située à 9 km en aval du point de rejet et la station 5 placée 6 km plus loin, ne devrait pas être enregistrée. On prend pour acquis qu'aucune source supplémentaire de contamination n'existe pas entre ces deux stations. Ce profil des concentrations ascendant avec la distance malgré la dilution a été déjà signalé.

Gagnon et Saulnier (2003) ont mesuré différents paramètres chimiques et physiques tels que les concentrations totales de phosphore, d'azote, de fer, de carbone organique et la quantité de matière en suspension dans le but d'estimer les facteurs de dilution des effluents de la Ville de Montréal à des différentes distances après le point de rejet. Leurs résultats indiquent que les effluents subissent une dilution d'environ 50% dans les premiers 500 m. Une dilution de 75% est enregistrée après 5 km et les rejets urbains sont dilués d'environ 90%, par rapport aux valeurs enregistrées à 0.5 km, après 10 km. Par ailleurs, ces résultats concordent avec les résultats que Gagné *et al.* (2001) avait déjà obtenus suite à des mesures de coliformes fécaux. L'étude des distributions de métaux traces dans la région de mélange des effluents avec les eaux réceptrices indique que les éléments traces ne suivent pas les mêmes courbes de dilution que les éléments conservateurs. Le cheminement des concentrations des fractions des métaux traces dissoutes montre une forte augmentation enregistrée à 1 km en aval du rejet des

effluents, une diminution ultérieure avec l'atteinte d'un minimum de concentration à la station placée à 5 km en aval et une augmentation par la suite.

Une évolution tout à fait contraire est remarquée pour la fraction particulaire des métaux traces. Pour presque tous les métaux étudiés, cette fraction diminue légèrement entre 0.5 km et 1 km en aval du point de rejet, augmente par la suite pour enregistrer un maximum à la station située à 5 km après quoi, elle diminue à nouveau pour se stabiliser atteignant le niveau de la station contrôle à environ 10 km en aval. Ces tendances ont conduit les chercheurs à conclure que non seulement la dilution gère la distribution des métaux traces dans le panache de diffusion des effluents et que des processus géochimiques influencent de façon significative la répartition des métaux entre la phase dissoute et la phase particulaire.

Pour confirmer et expliquer ces résultats, des calculs de coefficients de partage K_d (représentant le rapport entre la concentration de métal par gramme de particule solide et la concentration de métal par mL d'eau) ont été effectués. Les valeurs de ces coefficients pour des métaux comme Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Hg, Ag indiquent d'importantes variations entre le point de rejet et la station située à 10 km en aval (Gagnon et Saulnier, 2001). Des facteurs d'augmentation du K_d compris entre 2 et 26 ont été enregistrés à la hauteur de la station du km 5 en aval, du à l'enrichissement de la phase particulaire en métaux traces. Les plus grandes valeurs de K_d ont été calculées pour le Pb et le Zn suivi par le Co, le Cd et le Cu suggérant une forte affinité et réactivité de ces métaux envers la matière particulaire. En complément, cette fortification en métaux de la phase particulaire est en bonne corrélation avec les grandes valeurs des coefficients de distribution du carbone organique, reportées dans un projet conjoint (Gagnon et Saulnier, 2001). Le profil de cette répartition du carbone organique peut être expliqué partiellement par la floculation du carbone organique dissous et colloïdal et des métaux traces qui lui sont associés, processus enregistré dans les premiers 5 km suivant le déversement des effluents. L'adsorption et la séquestration des métaux dans des particules nouvellement formées durant le mélange des effluents avec les eaux réceptrices, sont également sensés contribuer à la diminution des fractions dissoutes des métaux traces dans les premiers 5 km en aval du point de rejet. L'usine d'épuration de la Ville de Montréal utilise des coagulants à base de Fe et/ou d'Al, ces oxydes sont en

partie rejetés et pas nécessairement stables. La formation des nouvelles particules, représentées surtout par les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse, est due à l'oxydation des éléments redox sensibles tels le fer et le manganèse. Ce processus est la conséquence du changement des conditions redox créée par l'oxygénation des eaux usées par les eaux réceptrices bien oxygénées. Le Mn(II) est oxydé en Mn(IV) et le Fe(II) en Fe(III). La formation des hydroxydes de Fe et de Mn due à l'oxygénation des effluents suite à leur déversement a été déjà reportée par d'autres chercheurs (Gagnon et Saulnier, 2003). Les hydroxydes de Fe et Mn accomplissent des tâches de transporteurs des métaux traces dans le panache de dispersion des effluents par les processus d'adsorption physique et chimique (Salomons et Förstner, 1984).

Notre étude indique possiblement une légère augmentation enregistrée après la station située à 9 km en aval du point de rejet. La même tendance ascendante dans l'évolution spatiale des concentrations des métaux trace avait été déjà observée, par Gagnon et Saulnier (2003). Elle a été expliquée par la dégradation des particules de matière organique formées suite à la floculation du carbone organique dissous, remarquée dans les premiers 5 km du panache de dispersion des effluents. Cette dégradation est considérée la principale cause de la libération des métaux traces dans la phase dissoute et serait également l'explication du profil ascendant des fractions métalliques dissoutes que nous avons enregistré après 9 km de parcours des effluents urbains. Des mesures réalisées par Gagnon et Saulnier, sur plusieurs stations répandues sur plusieurs kilomètres en aval des déversements des effluents indiquent que des concentrations relativement grandes des métaux traces dissoutes se retrouvent encore même à 40 km en aval ce qui pourrait avoir un impact sur la biodisponibilité et le potentiel toxique des métaux apportés par les effluents. Ces variations dans la répartition des métaux traces entre les différentes phases influence fortement les voies d'exposition des organismes aquatiques dans le fleuve Saint-Laurent.

Dans le but d'expliquer les comportements relativement inattendus des métaux que nous avons observés, il faut spécifier que des larges variations spatiales et temporelles des fractions métalliques et des niveaux des sédiments en suspension mais qui généralement conduisent à des patrons de spéciation relativement constants, sont souvent signalées dans les articles scientifiques. Les chercheurs ont remarqué que des telles déviations du

comportement régulier sont occasionnées par des perturbations induites par des facteurs anthropogéniques comme les rejets des effluents urbains, des déchets ou des eaux usées. Par ailleurs, les formes métalliques les plus sensibles à ces événements anthropogéniques sont les fractions métalliques liées aux oxydes de Fe et de Mn (Salomons et Förstner, 1984).

Des phénomènes semblables à ceux observés dans la zone de mélange des effluents avec les eaux réceptrices, concrétisés dans des évolutions spatiales inattendues des différentes fractions des métaux traces, sont rapportés dans les régions estuariennes. Les causes des ces déviations des comportements théoriques sont considérées à être les différents processus affectant les phénomènes d'adsorption/désorption. Ces processus sont :

- l'oxydation des particules organiques contenant des métaux traces ou l'oxydation des sulfites métalliques et la désorption en surface des métaux traces, causés par le niveau de dilution élevé (Rohatgi et Chen, 1976)
- les changements dans la turbidité offrant des sites d'adsorption additionnels
- les changements de pH considérés affectent significativement les processus d'adsorption-desorption (Mook et Koene 1975)
- l'alcalinité des eaux (précipitation sous forme de carbonates)
- la formation des nouvelles particules, comme les hydroxydes de Fe et de Mn ainsi que la libération de la matière organique dissoute à partir des sédiments
- la floculation de la matière organique dissoute et les changements des propriétés de la surface des estuaires par la formation d'un film macromoléculaire (affectant également leurs propriétés d'adsorption) (Loeb et Neihof, 1977, Hunter et Liss, 1979, Hunter et Liss, 1982).

III.3.2. Étude de la variation temporelle des niveaux des concentrations et de l'évolution spatiale des différentes formes métalliques - étude comparative des séries d'échantillonnage

L'analyse comparative des graphiques illustrés dans les Figures 10, 12 et 14 et 16 conduit aux remarques suivantes :

- Les niveaux de concentration des fractions métallique totales varient légèrement d'une série d'échantillonnage à une autre, soit d'une semaine à l'autre. Cependant, cette variation peut être due seulement aux variations des échantillons ponctuels. Il est bien connu que dans la zone de mélange des effluents avec les eaux réceptrices, l'homogénéité n'est pas parfaite. Pour les mesures des fractions métalliques potentiellement disponibles on préfère donc recourir à des techniques permettant des dosages intégrés sur une certaine période de temps. La technique par DGT, appliquée dans ce projet, représente une de ces techniques.
- Le profil spatial des fractions métalliques totales ne suggère pas une variation temporelle. Le même patron caractérisé par la forte augmentation des concentrations suite aux rejets des effluents et la diminution ultérieure des concentrations vers le niveau de la station de référence, est conservé d'une semaine à l'autre pour généralement tous les métaux.

La comparaison des graphiques 11, 13, 15 et 17 porte vers des observations similaires à celles faites pour les fractions totales : faibles variations temporelles des niveaux des concentrations des fractions métalliques dissoutes et des évolutions spatiales très semblables obtenues à partir des mesures réalisées à des semaines différentes.

III.3.3. Variation spatiale et temporelle du carbone organique dissous et des anions

Il est bien connu que les effluents municipaux contiennent de relativement grandes quantités d'anions. Dans un projet ciblant l'étude des métaux traces, l'analyse des concentrations des anions s'avère intéressante pour le fait que leurs concentrations

influencent la caractéristique électrolytique de la force ionique (par la présence dans l'eau du fleuve des anions: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc.) et qu'ils représentent des agents de complexation et précipitation des métaux traces.

La matière organique joue également un rôle important dans le transport des métaux traces dû à sa capacité de lier les métaux. Les particules en suspension des eaux naturelles sont couvertes par des films organiques déterminant leur caractère hydrodynamique et leurs propriétés d'adsorption (Loeb et Neihof, 1977, Hunter et Liss, 1979, Hunter et Liss, 1982, Balistreri *et al.*, 1981).

Les Figures 10 à 17 illustrent les profils spatiaux des différentes formes métalliques et relèvent une légère augmentation des concentrations après la station située à 9 km en aval, tendance qui avait déjà été observée et expliquée principalement par la floculation de la matière organique dissoute et les éléments traces associés entre 1 km et 4.5 km en aval et la dégradation ultérieure en peu plus loin en aval, des ces particules de matière organique. Dans ce contexte, l'étude de l'évolution spatio-temporelle des concentrations de carbone organique dissous (COD) (Figure 18) a été considérée un outil complémentaire d'interprétation des résultats. De plus, l'étude complémentaire des variations spatio-temporelles des concentrations en solution des principaux anions, reconnus comme ayant une influence majeure sur la spéciation et le fractionnement des métaux traces, a été jugée pertinente. Les Figures 19 à 21 mettent en évidence les évolutions spatiale et temporelle de trois anions majoritaires, soient le Cl^- , le NO_3^- et le SO_4^{2-} . Ces trois anions sont considérés majoritaires parce qu'ils représentent les anions des sels inorganiques sous la forme desquels se présentent principalement les métaux à l'étude dans les eaux naturelles (Van Loon et Duffy, 2000).

Les 3 profils spatiaux de COD (Figure 18) indiquent une augmentation nette de la concentration du carbone organique dissous en aval près du point de rejet. De plus, la variation spatiale semble avoir un patron semblable au patron des évolutions spatiales des différentes fractions de métaux traces : augmentation nette des concentrations après le rejet, diminution progressive dans les prochains 9 km en aval. Toutefois, malgré la dilution des effluents, on s'attendait à une légère augmentation après les premiers 9 km, augmentation occasionnée par la dégradation des particules de matière organique et entraînant en même temps la libération des métaux traces en phase dissoute tel que

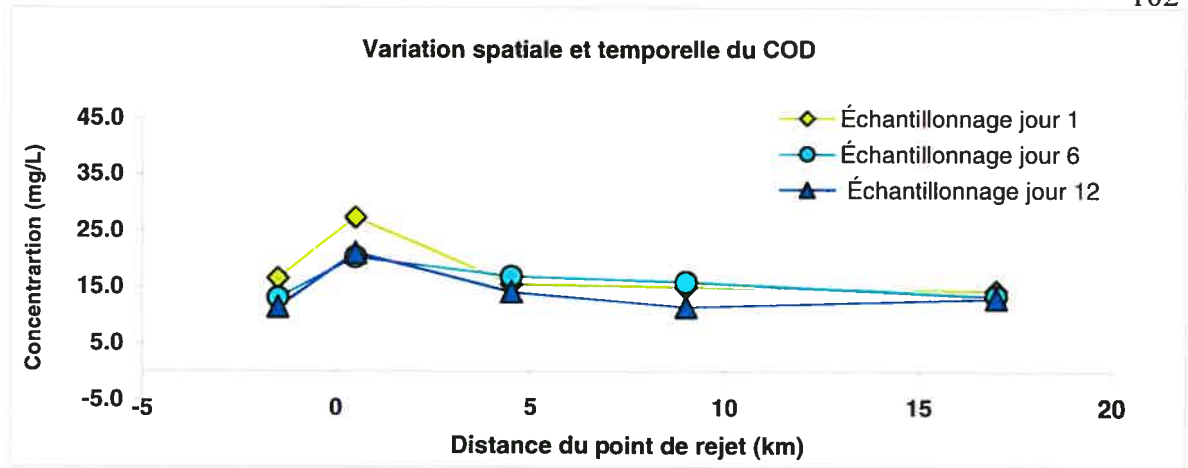


Figure 18. Variation spatiale et temporelle du carbone organique dissous

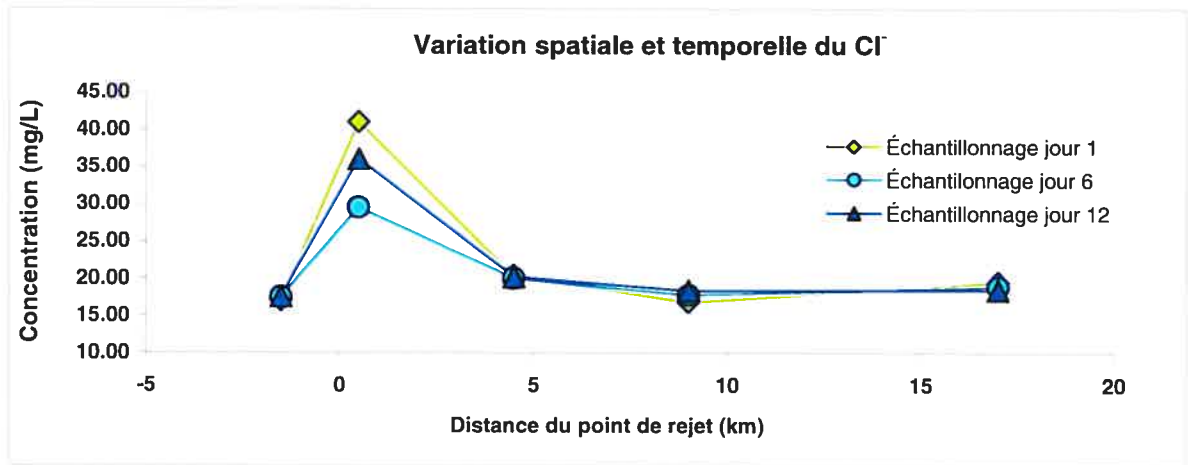


Figure 19. Variation spatiale et temporelle de Cl⁻

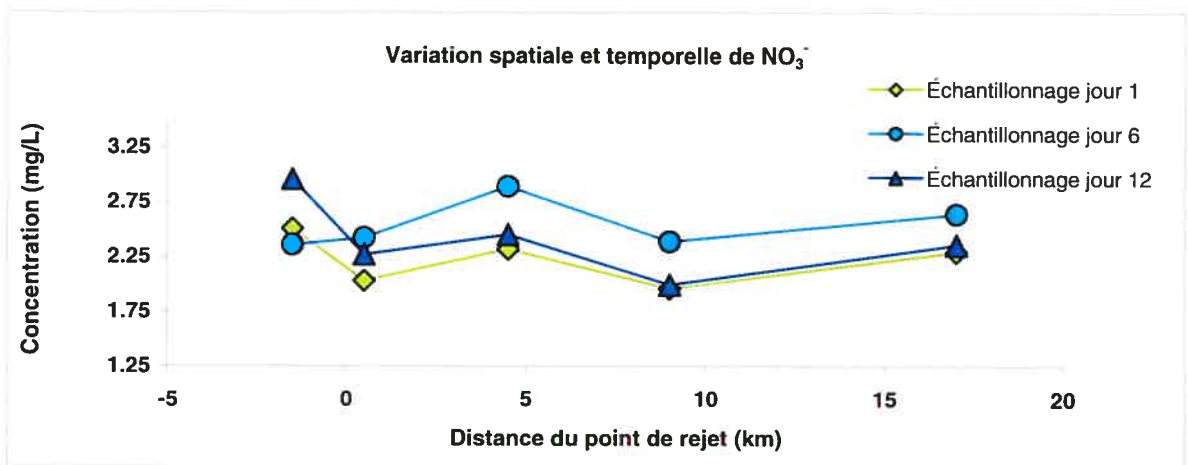


Figure 20. Variation spatiale et temporelle de NO₃⁻

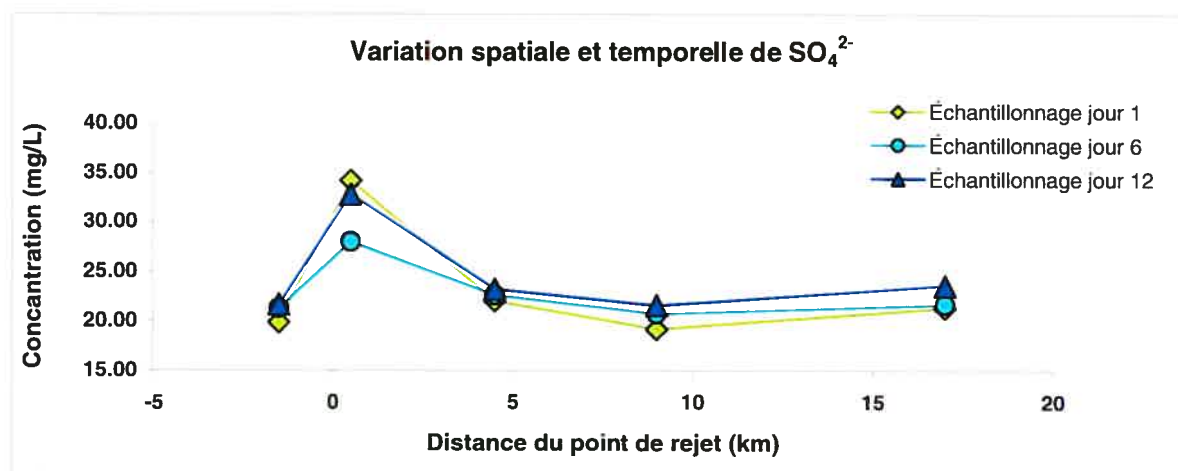


Figure 21. Variation spatiale et temporelle de SO_4^{2-}

observé antérieurement par Gagnon et Saulnier (2001). Cette tendance aurait pu contribuer à l'explication des profils ascendants enregistrés en aval, après 9 km, dans les évolutions spatiales et temporelles des formes métalliques (voir section III.3.1).

Les profils des concentrations des anions suivent des variations avec la distance très semblables à celles des variations des fractions métalliques. Cette ressemblance suggère que la dégradation des particules, autres que la matière organique, conduit probablement à la libération de chlorures, de sulfates et de nitrates (parmi d'autres anions) et potentiellement forment ensuite des complexes en phase dissoute avec les métaux.

Pour ce qui est de l'évolution temporelle d'une semaine à l'autre d'échantillonnage, la comparaison de trois graphiques tracés à partir des mesures hebdomadaires de COD indique de faibles différences (l'écart type relatif varie entre 5.1 et 18.9 mg/L) entre les niveaux de concentrations et presque pas de différences entre les profils spatiaux tracés hebdomadairement. Même conclusion pour les variations temporelles des niveaux des concentrations des chlorures et des sulfates (les écarts types relatifs varient entre 0.8 et 16.3 mg/L pour les chlorures, et entre 2.6 et 10.3 mg/L pour les sulfates) et des allures de leurs profils spatiaux. Dans le cas des nitrates, les trois profils spatiaux enregistrés hebdomadairement, semblent peu différents des profils de deux autres anions, les plus fortes concentrations en NO_3^- étant enregistrées à la station située à 4.5 km en aval et non pas à celle située tout près du point de rejet des effluents à 0.5 km. Cette particularité est attribuée à la mauvaise oxygénation des effluents rejetés, tout près du point de rejet

l'azote présent se retrouve sous forme réduite ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$). Un peu plus loin, dans la zone de mélange des effluents avec les eaux réceptrices, une meilleure oxygénation des effluents dilués est retrouvée, ce qui engendre l'augmentation de la concentration de la forme oxydée NO_3^- (Gagnon et Saulnier, 2003). Toutefois des relativement faibles variations temporelles des niveaux des concentrations, d'une semaine d'échantillonnage à l'autre, sont enregistrées aussi pour les nitrates (les écarts types relatifs varient entre 7.5 et 12.0 mg/L).

III.4. Spéciation des métaux traces - étude individuelle de chaque élément trace

Le portrait de spéciation/fractionnement de chacun de 7 métaux traces visées dans le panache de dispersion des effluents de la Ville de Montréal est présenté dans cette section par l'intégration de l'ensemble des données concernant les concentrations des différentes fractions métalliques ainsi que par leur évolution spatio-temporelle. À partir de ces données, des graphiques illustrant l'aspect dynamique de transformation spécifique à chaque métal, leur disponibilité et leur potentiel toxique envers les écosystèmes fluviaux ont été tracés pour chacun de métaux trace à l'étude.

Pour chaque élément trace, la synthèse des résultats est présentée sous forme de graphiques illustrant les variations avec la distance du point de rejet des effluents des trois formes métalliques étudiées soient la fraction de métal total, MT, la fraction de métal total dissous, MTD, et la fraction de métal labile estimée par la technique de DGT, ML_{DGT} . Pour mettre en évidence l'évolution spatio-temporelle ainsi que les éventuelles différences en terme de profils spatiaux, entre les mesures par DGT effectuées *in situ* et au laboratoire, quatre graphiques (un pour les quatre séries d'échantillonnage) sont présentés à titre de profil dynamique de spéciation de chaque élément trace. Le profil de l'évolution spatiale de la forme labile métallique est illustré dans le cadre de chaque graphique, par les 3 courbes comportant les données des tableaux XVIII et XIX, portées en graphique. Ces données proviennent des mesures effectuées par la technique de DGT

munis des gels de diffusion de 1 mm et de 0.4 mm, d'où les deux premières courbes. À l'origine de la troisième courbe, ML corrigé, résident les données corrigées pour le phénomène de « *biofouling* ».

Dû au grand volume des données source, provenant du nombre très élevé des échantillons et des mesures effectuées, les tableaux comportant toutes les données sources originales ou compilées statistiquement ne seront présentés qu'en annexe.

III.4.1. Chrome

Les Figures 22 à 25 illustrent les variations spatio-temporelles des concentrations des trois formes métalliques étudiées soient la fraction de Cr total, Cr T (c'est à dire MT où le M est le Cr), la fraction de Cr total dissous, Cr TD (c'est à dire MTD où le M est le Cr), et la fraction de Cr labile par DGT, Cr L_{DGT} (c'est à dire ML où le M est le Cr), avec la distance du point de rejet des effluents.

Les limites entre lesquelles s'inscrivent les concentrations des différentes fractions de Cr sont 0.3 – 3.9 $\mu\text{g/L}$ pour la fraction de Cr totale (à l'exception d'une contamination supposée des échantillons ponctuels provenant de la station 3, qu'on aperçoit également sur le graphique, figure 22; les valeurs n'ont pas pu être écartées par le Test Q à cause de la contamination d'un grand nombre des échantillons), 0.4 – 3.3 $\mu\text{g/L}$ pour la fraction de Cr total dissous et 0.006 – 1.3 $\mu\text{g/L}$ pour la fraction de Cr labile. Pour un relativement grand nombre des échantillons la concentration de Cr labile, calculée à partir des mesures de masse de Cr accumulé dans la résine gel des dispositifs DGT, est sous la limite de détection. Ceci peut être possiblement attribué à la contamination des blancs utilisés pour les applications DGT (si les valeurs des masses des métaux accumulés dans des résines-gels des dispositifs DGT employées comme blancs ont été supérieures aux masses des métaux accumulés dans les résines-gels des assemblages DGT de certaines stations, la valeur rapportée pour le ML de la station respective est sous la limite de détection de la méthode – Annexe 2). L'évolution spatio-temporelle de toutes les fractions de Cr suit généralement bien le patron habituel (tel que caractérisé dans la

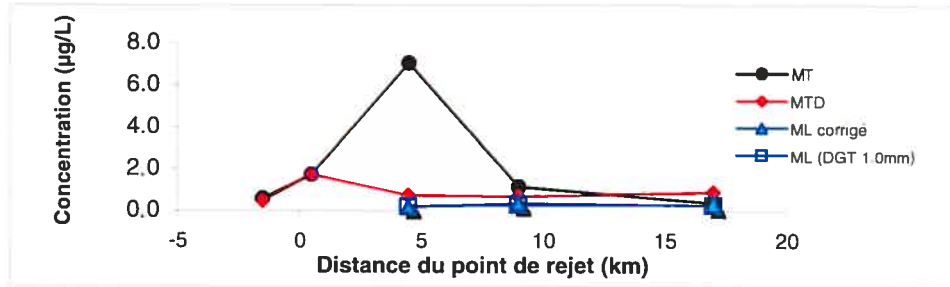


Figure 22. Variation des fractions de Cr selon la distance du point de rejet –Série A

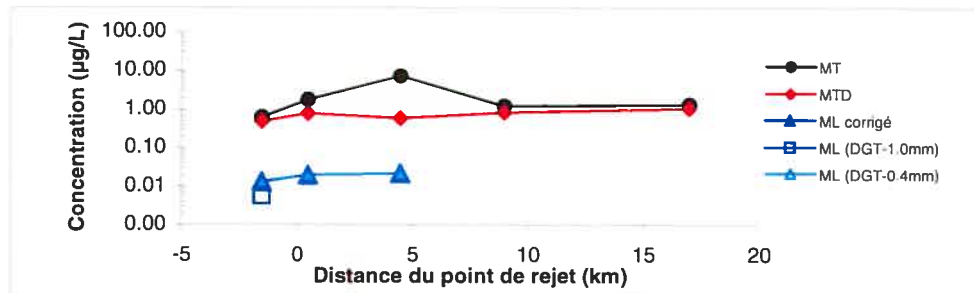
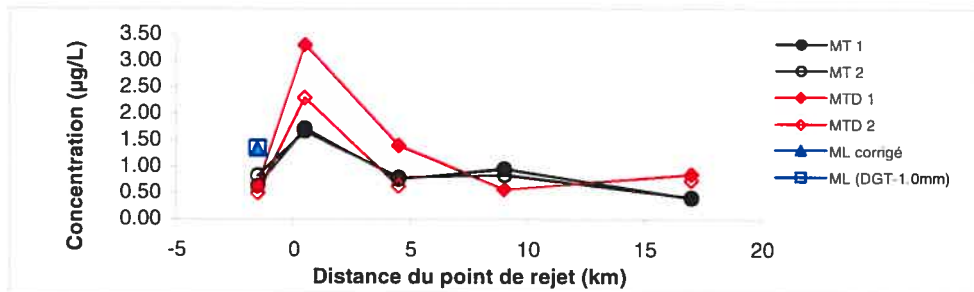


Figure 23. Variation des fractions de Cr selon la distance du point de rejet –Série B



Note : MT1 = MT mesuré dans des échantillons où les mesures de $ML_{DGT-1.0mm}$ ont été effectuées
 MTD1 = MTD mesuré dans des échantillons où les mesures de $ML_{DGT-1.0mm}$ ont été effectuées
 MT2 = MT mesuré dans des échantillons où les mesures de $ML_{DGT-0.4mm}$ ont été effectuées
 MTD2 = MTD mesuré dans des échantillons où les mesures de $ML_{DGT-0.4mm}$ ont été effectuées

Figure 24. Variation des fractions de Cr selon la distance du point de rejet –Série C

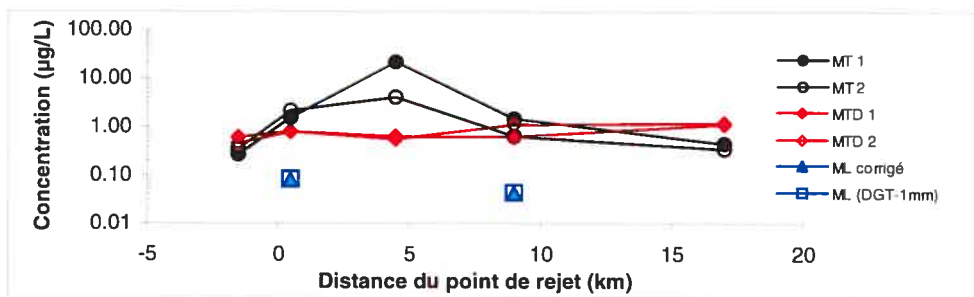


Figure 25. Variation des fractions de Cr selon la distance du point de rejet –Série D

section III.3.1.) des évolutions spatio-temporelles de tous les métaux traces. Si on ignore la contamination potentielle des échantillons utilisés pour le dosage de Cr total, on peut percevoir même pour la fraction de Cr TD, le patron classique, caractérisé par une forte augmentation des concentrations suite au déversement des effluents, diminution progressive assez rapide des ces concentrations dans les 9 km en aval du point de rejet et la légère tendance ascendante après 9 km. De très faibles variations temporelles des niveaux des concentrations et de l'allure des profils spatiaux des fractions de Cr T et Cr TD sont observables par la comparaison des résultats fournis par les analyses des échantillons recueillis lors des 3 séries d'échantillonnages ponctuels. Une conclusion nette ne peut pas être formulée pour la fraction de Cr L_{DGT} , étant donné le nombre élevé des valeurs sous la limite de détection. Toutefois, les mesures par DGT effectuées *in situ* ont conduit à des résultats plus concluants que celles réalisées en laboratoire, leur représentation graphique conduisant aux profils et aux intervalles de niveaux de concentrations attendus (Figures 22 et 23).

III.4.2. Cadmium

Les profils spatio-temporels obtenus en portant en graphique les données concernant les concentrations des fractions de Cd selon la distance du point de rejet des effluents, sont illustrés dans les Figures 26 à 29. À la première vue, les graphiques indiquent une moins bonne correspondance des ces profils avec les tendances générales des comportements de métaux tirées de l'ensemble des données reliées aux 7 métaux traces faisant l'objet de cette étude. Les différences de ces profils proviennent du fait que les variations de concentrations de MT et MTD de Cd, mesurées dans les échantillons de la *Série D*, n'indique pas le même patron que celle pour les autres métaux. Il s'agit d'un maintien des concentrations de Cd total approximativement constantes entre la deuxième et la troisième station d'échantillonnage après le point de rejet (Figure 29), suggérant que dans ce cas il n'y a pas de diminution des concentrations en s'éloignant du point de rejet. Donc les effluents ne semblent pas à constituer une source de contamination au Cd ou bien une contamination des échantillons servant au dosage de Cd T de la station 3, *Série D* est survenue lors du traitement de ceux-ci.

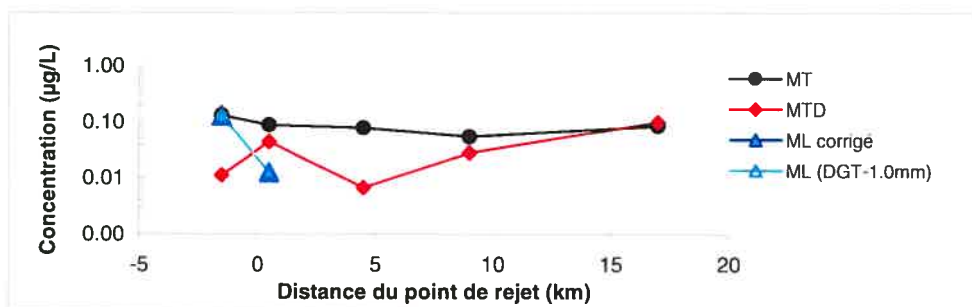


Figure 26. Variation des fractions de Cd selon la distance du point de rejet –Série A

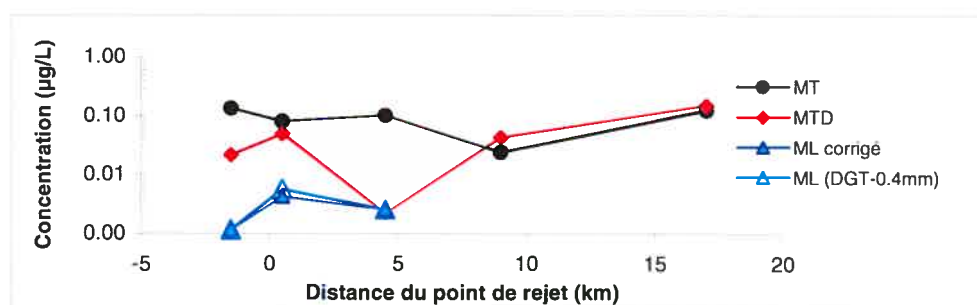


Figure 27. Variation des fractions de Cd selon la distance du point de rejet –Série B

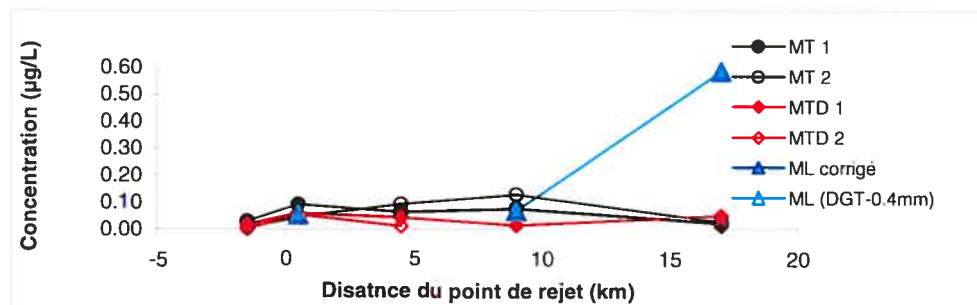


Figure 28. Variation des fractions de Cd selon la distance du point de rejet –Série C

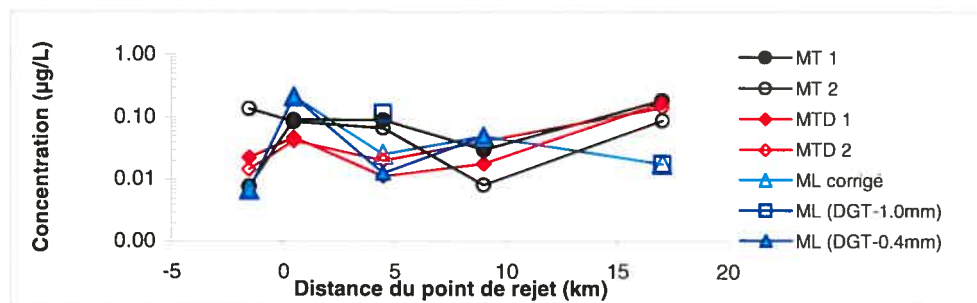


Figure 29. Variation des fractions de Cd selon la distance du point de rejet –Série D

En complément, une forte augmentation du Cd T est enregistrée pour la dernière station (Figure 29).

Ces différences dans l'allure du profil de Cd T pour la *Série D* sont reportés sur les profils de Cd *Série A* (Figure 26) et *B* (Figure 27) à cause du fait que les mesures de Cd total pour ces dernières séries provient de la compilation des mesures pour les *Séries C et D* tel que relaté dans le traitement des données. Pour ce qui est le profil de Cd TD, celui-ci s'approche plus du patron classique à la seule exception qu'une augmentation de la fraction dissoute de Cd (*Série D*) est enregistrée à partir de la station 3 suggérant un début de libération du Cd dans la phase aqueuse plutôt qu'attendu (avant 9 km), dans le parcours des effluents (Figure 29). Sur les graphiques des *Séries A* (Figure 26) et *B* (Figure 27), on observe une même évolution pour le Cd TD, ayant cependant toujours l'origine dans les mesures de la *Série D* à cause du transfert des données inter-séries. Concernant la fraction labile de Cd, on observe des valeurs excédant parfois les concentrations de Cd TD ou même celles de Cd T (Figures 26, 28 et 29). Ces valeurs sont probablement attribuables à des artefacts ou une contamination au laboratoire. Toutefois des patrons classiques pour la fraction labile sont remarqués pour les *Séries B et D* soit une des séries de déploiements *in situ* (*Série B*, Figure 27) et la *Série D* (Figure 29) des applications DGT faites dans les échantillons ponctuels prélevés à l'occasion de ce déploiement.

Les niveaux des concentrations des fractions de Cd sont les suivantes 0.01 – 0.2 µg/L pour la fraction de Cd T, 0.002 – 0.17 µg/L pour celle de Cd TD et 0.001 – 0.2 µg/L pour la fraction labile de Cd évaluée par la technique de DGT. En ce qui à trait aux variations temporelles des niveaux des concentrations de ces profils spatiaux des fractions de Cd, des différences sont observables par la comparaison des données des séries d'échantillonnages mais une affirmation sans équivoque n'est peut pas être formulée due aux éventuelles causes d'erreurs reliées à des niveaux de contamination relativement élevés comparativement aux niveaux des concentrations ambiantes.

III.4.3. Cobalt

Le comportement du cobalt dans le panache des effluents de la ville de Montréal suit généralement le profil spatio-temporel classique établi dans la description générale des évolutions des métaux trace apportées par les effluents dans le fleuve Saint-Laurent. Une particularité est toutefois remarquable suite à l'analyse des Figures 30 à 33, illustrant les transformations des fractions de Co libéré par les rejets de la station de traitement dans les eaux réceptrices. Il s'agit d'une augmentation des concentrations de Co T et Co TD entre les stations 3 et 4 et d'une diminution ultérieure pour le Co T et une faible ascension des concentrations de Co TD dans certains cas (Figures 30 et 32), tel qu'indiqué par les valeurs de Co T et Co TD mesurées à la station 5. Pour le Co TD ce comportement est explicable par la dégradation des particules solides qui commence déjà probablement après les premiers 5 km en aval du point de rejet. Par ailleurs, cette particularité a été déjà constatée pour le Cd, malgré le fait qu'une contamination pourrait être également soupçonnée. Pour la fraction de Co T, l'accusation d'une éventuelle contamination des échantillons serait envisageable mais étant donné que cette tendance est enregistrée pour les trois échantillonnages effectués, une autre cause serait plus plausible. Le calcul des valeurs des concentrations de Co labile intégrées sur les deux périodes de 6 jours de déploiement *in situ* a conduit aux résultats illustrés dans les Figures 30 à 33. Tel que suggéré par les deux graphiques, l'évolution spatiale de la fraction de Co labile est celle attendue, le cheminement classique étant adopté par la fraction potentiellement biodisponible de Co mesurée *in situ*. De plus, pour les *Séries A* et *B* (Figures 30 et 31), une relativement bonne corrélation est observée entre les niveaux des concentrations des 3 fractions de Co ainsi que entre les concentrations fournies par les applications des unités DGT munies de gels de diffusion de 1 mm et respectivement 0.4 mm. Des contaminations des échantillons utilisés pour le dosage de Co TD de la station de référence de la *Série D* sont supposées comme étant la cause des valeurs de Co TD qui excèdent celles de Co T (Figure 33). L'évaluation de la fraction labile de Co à partir des mesures par DGT exposés en laboratoire, a conduit à des résultats sous la limite de détection à l'exception des quelques valeurs excédant les limites des concentrations attendues (Figures 32 et 33). En conclusion, il semblerait que la

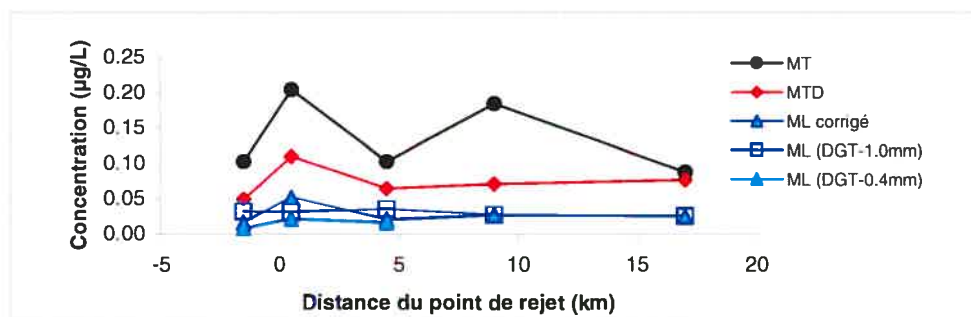


Figure 30. Variation des fractions de Co selon la distance du point de rejet –Série A

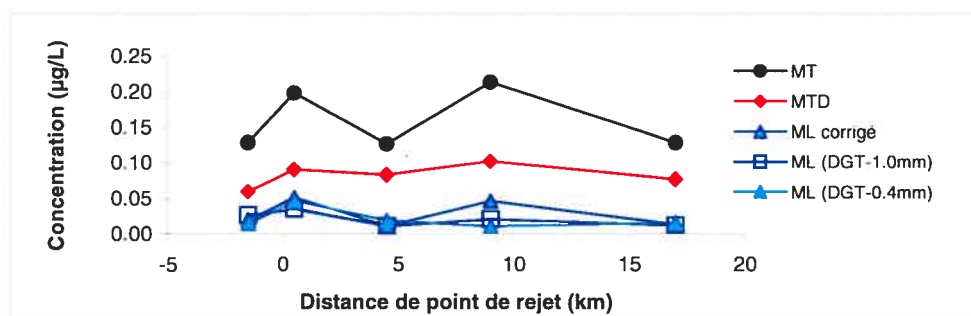


Figure 31. Variation des fractions de Co selon la distance du point de rejet –Série B

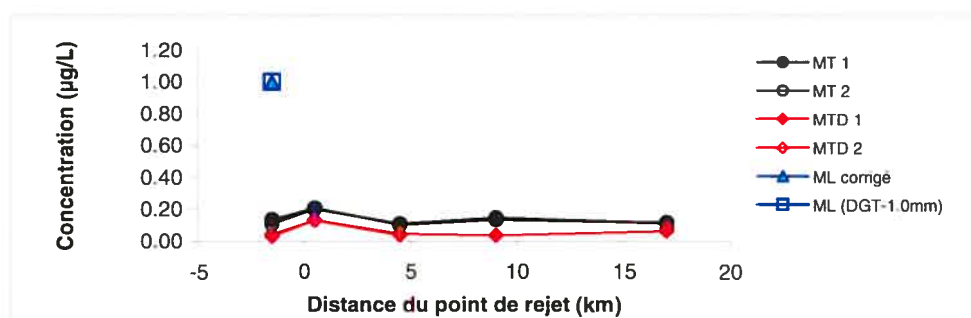


Figure 32. Variation des fractions de Co selon la distance du point de rejet –Série C

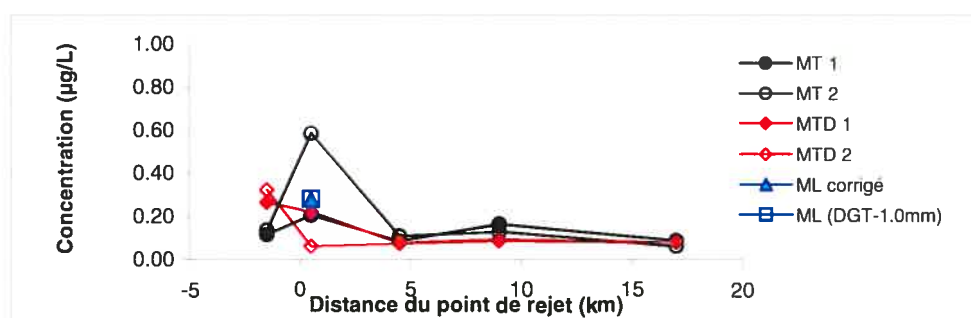


Figure 33. Variation des fractions de Co selon la distance du point de rejet –Série D

technique de DGT n'a pas bien fonctionné au laboratoire malgré le bon fonctionnement *in situ*. Globalement les concentrations des fractions de Co couvrent des intervalles assez étendus: 0.06 – 0.6 µg/L pour la fraction totale de Co, 0.03 – 0.3 µg/L pour celle de Co totale dissoute, et 0.008 – 0.05 µg/L pour la fraction labile par DGT (à l'exception de la valeur de 1 µg/L qui passe le test Q, Figure 32, et qui est considérée une moyenne obtenue à partir des échantillons contaminés suite à une potentielle interaction du cobalt avec le verre du bécher).

Relativement aux variations temporelles (Figures 30 à 33), d'un échantillonnage à autre, entre les évolutions des concentrations enregistrées et les intervalles couvertes par celles-ci, de bonnes correspondances s'établissent entre les données recueils lors des différentes séries d'échantillonnage: les profils et les niveaux de concentrations des fractions de Co étaient semblables d'un échantillonnage à l'autre et d'une période d'exposition à l'autre.

III.4.4. Cuivre

Avec des concentrations comprises entre 0.5-5.5 µg/L pour la fraction totale, 0.3-3.0 µg/L pour la forme totale dissoute et 0.03-4.6 µg/L (l'extrémité de 4.6 est perçue comme une contamination) pour la fraction labile, la dynamique des transformations du cuivre dans le panache des effluents urbains est celle attendue, se caractérisant par un comportement spatio-temporel très semblable aux autres 6 métaux traces étudiés. Les Figures 34 à 37 donnent une illustration graphique des évolutions des 3 fractions de Cu entre la station contrôle et celle située à 17 km en aval du point de rejet des effluents, pour les 4 séries d'échantillonnage. L'analyse de ces graphiques relève des profils spatiaux classiques pour les fractions Cu T et Cu TD caractérisés par l'accroissement soutenu des concentrations mesurées à la première station après le déversement des effluents, une diminution rapide entre la deuxième et la troisième station en aval et une faible diminution entre la troisième et la quatrième station en aval. Entre les deux dernières stations d'échantillonnage on enregistre une diminution supplémentaire des concentrations de la fraction totale et une légère augmentation de la fraction dissoute, ce qui s'inscrit encore une fois dans le comportement classique caractérisé par

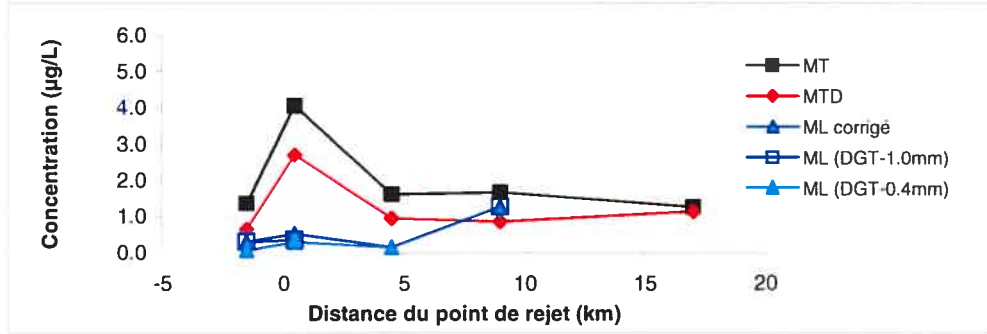


Figure 34. Variation des fractions de Cu selon la distance du point de rejet –Série A

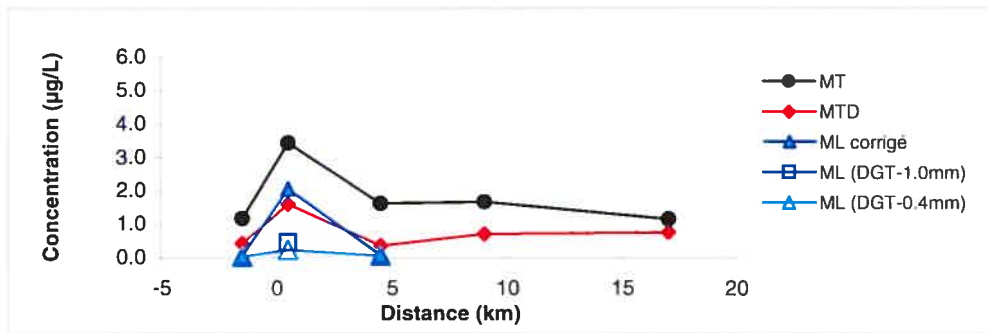


Figure 35. Variation des fractions de Cu selon la distance du point de rejet –Série B

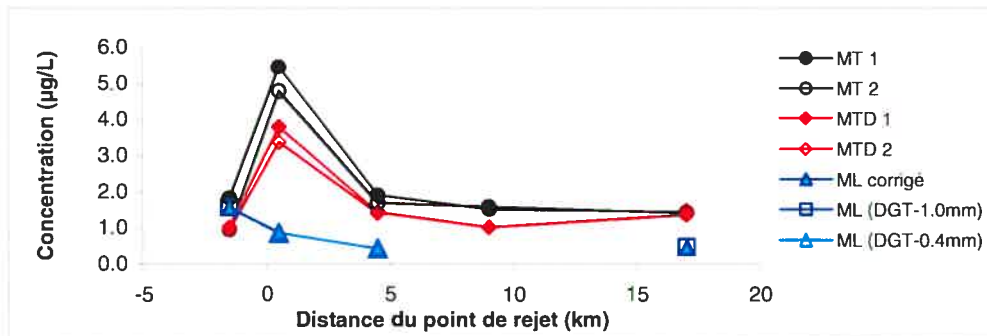


Figure 36. Variation des fractions de Cu selon la distance du point de rejet –Série C

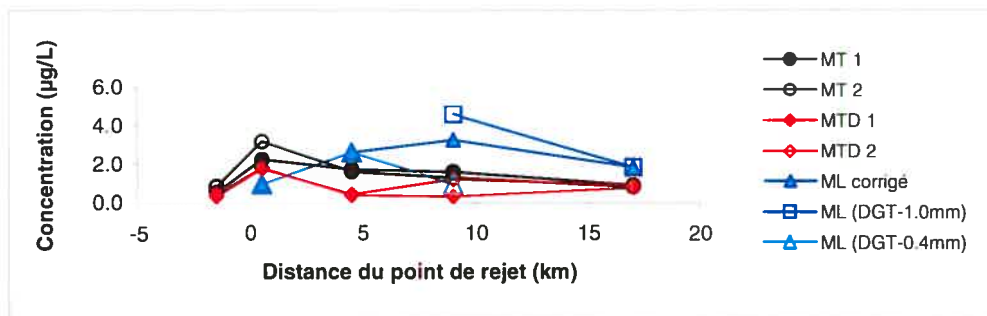


Figure 37. Variation des fractions de Cu selon la distance du point de rejet –Série D

l'enrichissement de la phase dissoute suite à la libération de Cu provenant de la dégradation des particules solides. Une bonne corrélation entre les niveaux des concentrations de ces deux phases est également identifiable. Relativement aux variations temporelles des profils spatiaux et des niveaux des concentrations, on ne remarque pas de changements dans les profils spatiaux. Par contre des différences entre les niveaux des concentrations des fractions MT et MTD sont claires entre les séries d'échantillons prélevés lors de la première sortie sur le fleuve (*Série C*) (Figure 36) et la deuxième (*Série D*) (Figure 37), celles de la *Série C* étant beaucoup plus élevées. Les résultats concernant la fraction de Cu labile par DGT évaluée dans le but d'estimer la biodisponibilité du Cu dans les panaches de dispersion des effluents sont plus ou moins fiables. Les applications réalisées *in situ* ont fourni des concentrations dont les variations spatiales adoptent le patron classique (Figures 34 et 35). Pour certaines stations, on enregistre des concentrations sous la limite de détection.

Les mesures de la fraction de Cu labile au laboratoire sont moins concluantes (Figures 36 et 37). Les causes d'erreurs supposées sont la potentielle contamination de certaines unités DGT ou des échantillons obtenus suite aux extractions des métaux à partir des résines gel.

III.4.5. Nickel

Les évolutions spatio-temporelles du nickel étudiées par l'entremise des Figures 38 à 41 ressemblent à celles des autres métaux traces, le profil classique ressortant de ces figures. Comme trait spécifique pour le Ni, on constate que la plus grande partie de la fraction totale est représentée par la fraction dissoute, les concentrations de ces deux fractions étant très proches à tout moment. Les intervalles des concentrations sont 1.6 – 4.0 µg/L pour la fraction de Ni T, 0.9 – 3.1 µg/L pour celle de Ni TD et 0.08 – 1.5 µg/L pour la fraction de Ni-labile_{DGT} (une valeur de 7.7 µg/L a été enregistrée pour la moyenne des mesures en replicata de Ni-labile à la station 2 – *Série C*, Figure 40, elle est pourtant jugée comme ayant origine une contamination quelconque, cette valeur étant nettement supérieure à la concentration de la fraction de Ni total mesurée pour la même station). Les fractions de Ni-labile déterminées suite à des applications DGT *in situ*

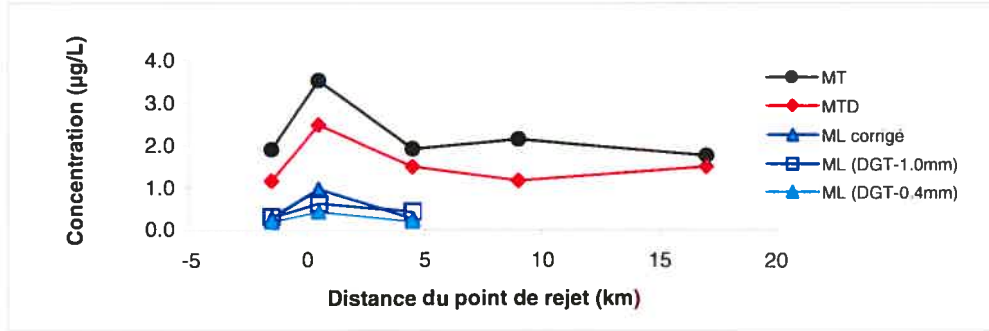


Figure 38. Variation des fractions de Ni selon la distance du point de rejet –Série A

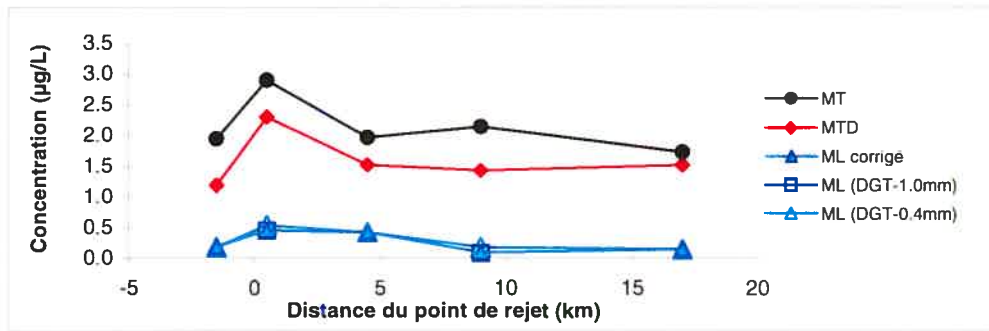


Figure 39. Variation des fractions de Ni selon la distance du point de rejet –Série B

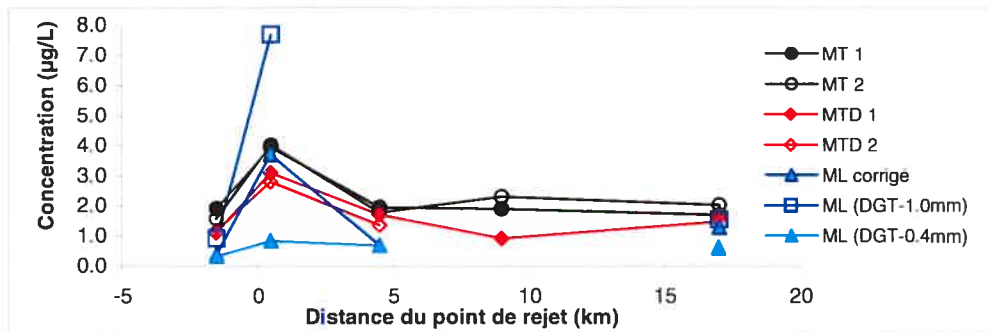


Figure 40. Variation des fractions de Ni selon la distance du point de rejet –Série C

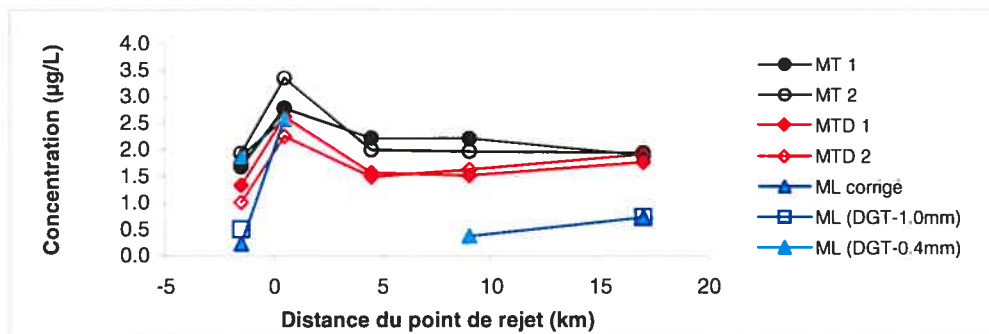


Figure 41. Variation des fractions de Ni selon la distance du point de rejet –Série D

adoptent des profils spatiaux suivant la même évolution que les fractions de Ni T et Ni TD (Figures 38 et 39). Pour cette série des données, une bonne correspondance est enregistrée également entre les mesures effectuées en utilisant des dispositifs DGT comportant les 2 épaisseurs de gels de diffusion, suggérant que la technique a bien fonctionné dans le panache de dispersion des effluents (peu de contamination et peu d'effets du biofilm). Les applications DGT au laboratoire ont conduit à des résultats dont un certain nombre sont sous la limite de détection de la méthode (Figures 40 et 41).

Les concentrations de Ni-labile *Série C* déterminées à partir des mesures effectuées en utilisant des gels de 0.4 mm semblent poursuivre également le cheminement classique attendu tandis que celles effectuées en utilisant des gels de 1 mm ne conduisent pas à aucune conclusion étant généralement soit excédentaires (valeur de 7.7 $\mu\text{g/L}$) soit sous la limite de détection (Figure 40). Le portrait spatial des concentrations de Ni labile tracé suite à l'application de la technique par DGT dans le cadre de la *Série D* (Figure 41) est incomplet et une moindre corrélation s'établit entre les mesures effectuées suite au déploiement des unités munis des gels d'épaisseurs différentes. Globalement, un portrait représentatif de la dynamique des transformations et de la biodisponibilité du nickel dans le panache des effluents de la Ville de Montréal a pu être effectué à partir de nos mesures. Des variations temporelles significatives ne sont pas descendues ni à ce qui à trait aux niveaux des concentrations des fractions de Ni, ni à leur évolution spatiale le long du panache (Figures 38 à 41).

III.4.6. Plomb

Le plomb, offre un tableau global des variations spatiaux-temporelles moins concluant que les autres métaux (Figures 42 à 45). Relativement aux variations de la fraction de Pb total, une caractérisation en confiance ne peut pas être formulée du au manque de corrélation entre les mesures effectuées pour les deux premières stations des *Séries C* et *D* et à des éventuelles contaminations (Figures 44 et 45). Pour ce qui a trait à la fraction dissoute, on observe des larges variations des évolutions spatiales pour les dernières 3 stations. La forte augmentation des concentrations entre les stations d'échantillonnage 3 et 4 pour les *Séries C et D* (Figures 44 et 45) et aussi entre les stations 4 et 5 pour la

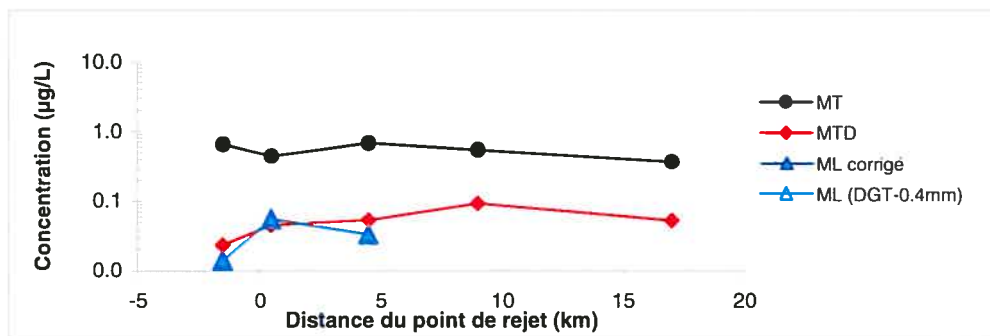


Figure 42. Variation des fractions de Pb selon la distance du point de rejet –*Série A*

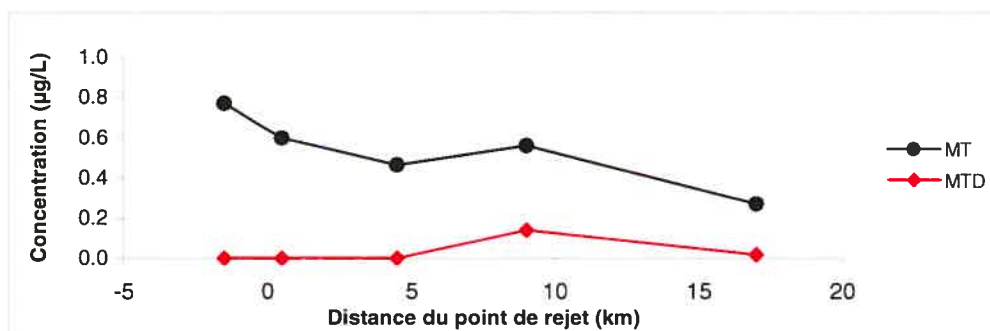


Figure 43. Variation des fractions de Pb selon la distance du point de rejet –*Série B*

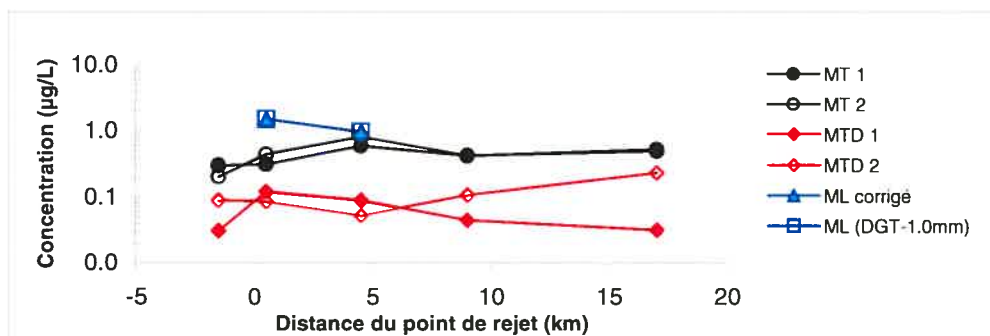


Figure 44. Variation des fractions de Pb selon la distance du point de rejet –*Série C*

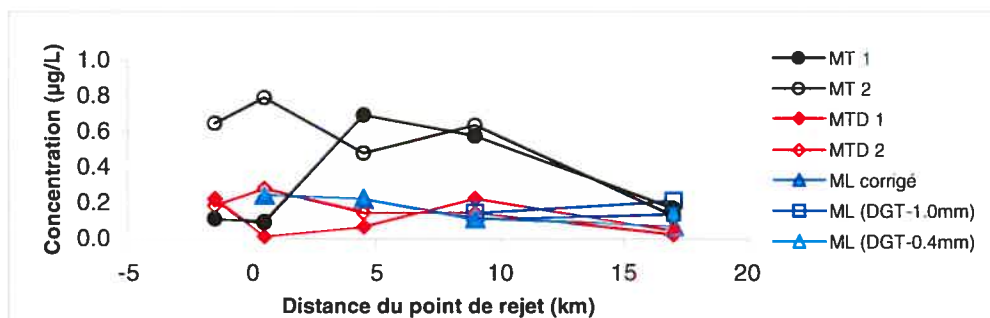


Figure 45. Variation des fractions de Pb selon la distance du point de rejet –*Série D*

Série C (Figure 44) est assez surprenante en considérant le phénomène combiné de la dilution et de la dégradation des particules solides. On se rappelle que des telles ascensions avaient déjà été enregistrées pour les autres métaux mais beaucoup moins acerbés. De plus la très faible concentration de la fraction dissoute enregistrée à la hauteur de la deuxième station d'échantillonnage (Figures 44 et 45) n'est pas en corrélation avec le patron classique observé pour la plus grande partie des métaux étudiés. Cette dernière observation suggère que les effluents ne seraient pas une source de contamination au Pb. Cette dernière conclusion et celle que les effluents ne seraient pas ni une source de contamination au Cd concorde bien avec la séquence des teneurs des 7 métaux analysés qui a été donnée à la section III.1.1.

L'estimation de la biodisponibilité du plomb, via l'évaluation de la fraction labile *in situ* n'a porté fruit que pour la *Série A* des applications DGT, où le profil spatial établi entre les 3 premières stations où des applications DGT ont été effectuées, a l'allure classique indiquant une croissance des concentrations après le point de rejet et une diminution subséquente (Figure 42). Les valeurs obtenues indiquent que le Pb dissous est presque en totalité labile, suggérant une grande biodisponibilité du Pb. L'application de la technique par DGT –*Série B* a conduit qu'à des valeurs sous la limite de détection (Figure 43). Les résultats des mesures réalisés au laboratoire ne suggèrent pas une très bonne corrélation avec les fractions de Pb T et Pb TD, la fraction labile excédant souvent les deux ou une des autres fractions (Figures 44 et 45). Toutefois, le profil spatial, tel qu'illustré dans la Figure 45 correspond à la caractérisation générale des comportements des fractions métalliques le long du panache de dispersion des effluents. Les niveaux des concentrations couvrent les domaines de valeurs suivantes 0.09 à 0.8 µg/L pour la fraction de Pb T, 0.0 à 0.3 µg/L pour la fraction de Pb TD et 0.01 à 0.2 µg/L pour la fraction de Pb-labile_{DGT} (à l'exception des valeurs de 1.5 µg/L et 1.0 µg/L). Étant données les nombreuses incertitudes reliées aux profils spatiaux indépendantes des chacune des séries, des conclusions certes relativement aux éventuelles variations temporelles ne peuvent pas être formulées.

III.4.7. Zinc

Les Figures 46 à 49 mettent en évidence les profils des évolutions spatio-temporelles des fractions de Zn. Les graphiques indiquent qu'une contamination des échantillons utilisés pour le dosage de la fraction dissoute est probablement intervenue lors du traitement des échantillons, plus spécifiquement lors de la filtration de l'eau de fleuve. Tel que les graphiques l'illustrent, des valeurs en zinc dissous supérieures aux concentrations de Zn T ont été mesurées pour toutes les 5 stations et pour toutes les séries d'échantillonnage effectuées (Figures 46 à 49). Néanmoins les évolutions spatiales sont en correspondance avec les profils d'autres métaux étudiés, le patron spécifique étant perceptible. Les profils spatiaux de la fraction de Zn total ont également l'allure du profil classique à l'exception du fait que pour la *Série D* les concentrations de Zn T pour la station 2 sont plus basses que celles attendues (Figure 49) ce qui apporte des modifications dans le profil de cette fraction de Zn pour les *Séries D* et *B*.

Les applications DGT effectuées pour caractériser la biodisponibilité potentielle du Zn dans le panache de dispersion des effluents dans le fleuve Saint-Laurent a conduit à des résultats confiants pour les *Séries A*, *C* et partiellement *D*. Il semblerait que lors du deuxième déploiement des unités *in situ* – *Série B*, la technique n'a pas permis la détermination de la fraction labile, toutes les valeurs étant sous la limite de détection (Figure 47). Dans les séries où les concentrations de la fraction labile de Zn ont été déterminées, une très bonne corrélation a été obtenue pour les séries des applications faites au laboratoire respectivement pour la série *Série C* (Figure 48) et dans le cadre de la *Série D*, pour les applications DGT munis des gels de 0.4 mm (Figure 49). Dans le cadre de la même *Série D*, toutes les valeurs de Zn-labile obtenues suite à des déploiements des unités DGT dont le gel de diffusion avaient 1 mm d'épaisseur sont très élevées, dépassant même les niveaux de la fraction totale de Zn (Figure 49). La source potentielle de ces erreurs est le phénomène de *biofouling*. Dans la *Série A* des applications DGT *in situ*, des valeurs relativement basses ont été obtenues pour la station la plus proche du point de rejet en aval (figure 45). Les concentrations mesurées des fractions de Zn couvrent des intervalles étendus soient 0.0 – 13.2 µg/L pour le Zn T, 0.0– 27 µg/L pour le Zn TD et 0.5 – 22.5 µg/L (la valeur de 37µg/L obtenue suite à la

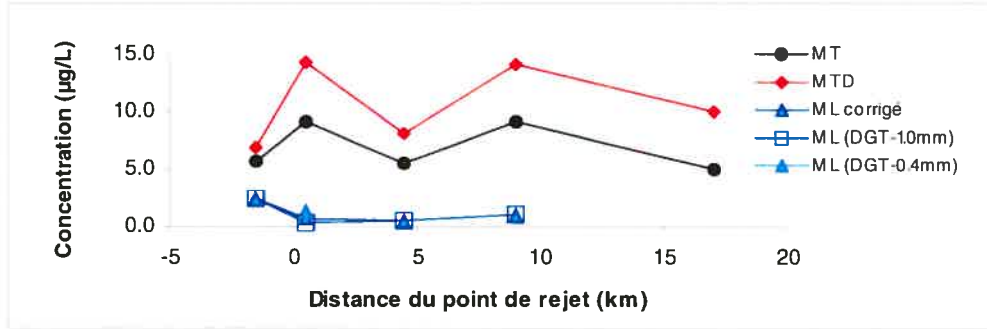


Figure 46. Variation des fractions de Zn selon la distance du point de rejet –Série A

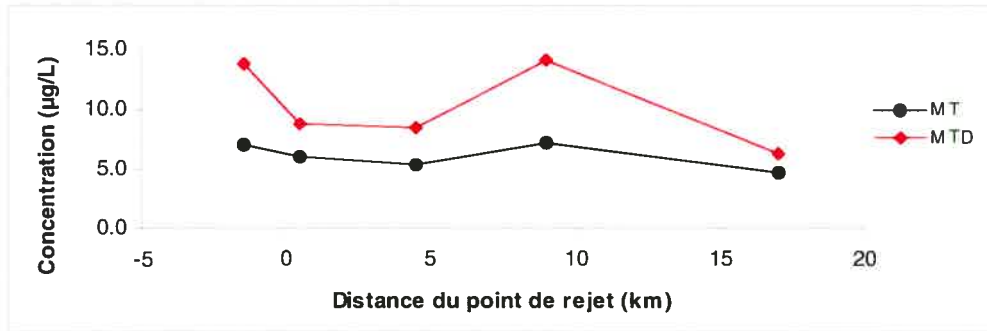


Figure 47. Variation des fractions de Zn selon la distance du point de rejet –Série B

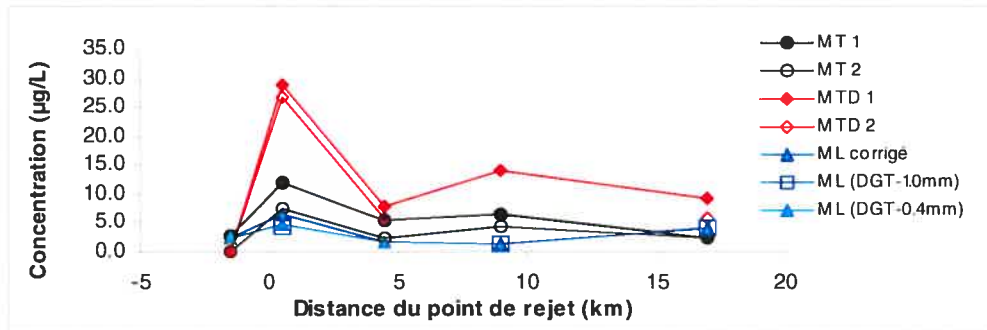


Figure 48. Variation des fractions de Zn selon la distance du point de rejet –Série C

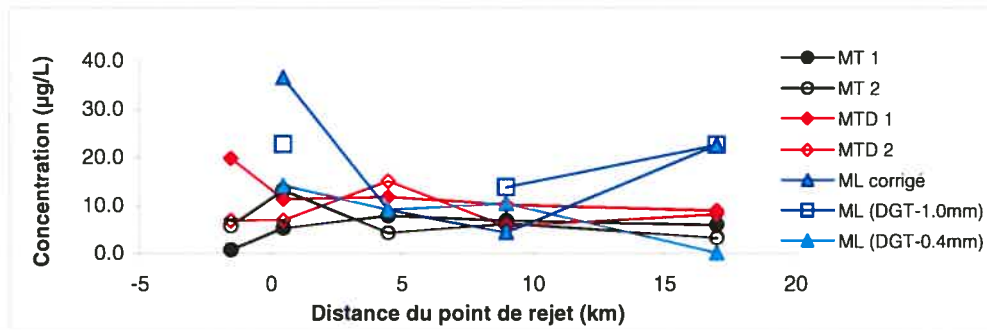


Figure 49. Variation des fractions de Zn selon la distance du point de rejet –Série D

correction pour le phénomène de *biofouling* à été écartée de cet intervalle) pour le Zn-labile_{DGT}. Étant donné la contamination des échantillons ayant servis au dosage de la fraction dissoute de Zn et celle de certaines unités DGT ou des éluions faites à partir de leurs résines-gels, des conclusions relativement aux variations temporelles des niveaux des concentrations et des profils spatiaux ne peuvent pas être élaborées.

IV. CONCLUSION

L'évaluation du risque écotoxicologique de métaux traces apportés par les effluents dans les eaux réceptrices du fleuve Saint-Laurent constitue un des enjeux environnementaux reliés aux rejets urbains. Dans ce contexte, notre objectif était d'approfondir la caractérisation et la compréhension de la dynamique de transformation des métaux traces dans le panache de dispersion des effluents de la Ville de Montréal.

L'association biodisponibilité-fraction labile est de plus en plus utilisée comme indicateur pertinent des risques écotoxicologiques reliés aux métaux traces dans les milieux aquatiques. Pour l'étude de la toxicité, de la mobilité et de la biodisponibilité, des travaux de spéciation chimique et de fractionnement ont été accomplis sur un ensemble de quelques éléments traces. Il s'agit de 7 métaux traces soient le Cd, le Co, le Cr, le Ni, le Pb, le Cu et le Zn, reconnus comme ayant des teneurs significatives dans les effluents urbains. Plus précisément, les concentrations des 3 fractions métalliques soit la fraction totale MT, la fraction totale dissoute MTD et la fraction labile ML ont été analysées suite à des travaux réalisés au laboratoire et *in situ* dans le cadre de deux parties du présent projet. Pour le dosage de la forme métallique labile, la technique émergente de *Diffusion Gradients in Thin Films* DGT, applicables *in situ*, a été choisie. Le choix de cette technique a été déterminé par sa popularité croissante due à ces capacités : à discriminer les espèces labiles de plusieurs métaux trace à la fois, assurer leur préconcentration, réaliser une intégration des concentrations mesurées dans le temps, outil de monitoring dans le dépistage des sources de contamination.

Une logistique élaborée d'échantillonnage, d'analyse et de compilation des données a été établie. Cinq stations d'échantillonnage ont été désignées, soit la station contrôle située à 1.5 km en amont du point de rejet des effluents et les quatre autres réparties le long du panache de dispersion des effluents à des distances en aval de 0.5 km, 4.5 km, 9 km et 17 km respectivement. Ces stations ont servi au déploiement des dispositifs DGT *in situ* et au prélèvement des échantillons d'eau de fleuve utilisés pour des applications DGT au laboratoire et pour le dosage des concentrations des fractions métalliques totales

et totales dissoutes. Deux séries d'applications DGT *in situ* ont été effectuées chacune pour une période consécutive de 6 jours. Parallèlement deux autres séries d'applications DGT dans des conditions contrôlées, au laboratoire, ont été réalisées pour des périodes de 24 heures. Les prélèvements des échantillons pour des tests au laboratoire ont été réalisés aux moments précis du déploiement et de la récupération des dispositifs DGT *in situ*. Ces liens spatio-temporels établis entre les activités reliées de l'échantillonnage et de la mise en place de la technique par DGT ont permis l'obtention des niveaux des concentrations et des profils des évolutions spatio-temporelles des 3 fractions de chacun de métaux à l'étude, dans la matrice complexe qu'est l'eau du fleuve Saint-Laurent.

Les niveaux des concentrations des fractions métalliques le long du panache couvrent des intervalles relativement étendus. Les facteurs d'enrichissement moyens des fractions métalliques en aval par rapport aux mêmes fractions moyennes en amont varient entre 1.1 et 78 pour le MT, entre 1.2 et 53 pour le MTD et entre 1.1 et 33 pour le ML. La grande étendue des intervalles des toutes les fractions métalliques suggère une forte variabilité et une dynamique intense de la transformation des métaux sur une distance relativement courte (17 km) et met également en relief l'impact majeur des effluents de la Ville de Montréal sur les eaux réceptrices du fleuve Saint-Laurent. Par ailleurs, la comparaison des valeurs des concentrations mesurées le long des effluents à des concentrations retrouvées dans d'autres rivières du monde indique que celles-ci sont de même ordre de grandeur ou moins élevées que les concentrations rencontrées dans les rivières du monde les plus contaminées telles que la Seine ou le Rhône.

Les profils des variations spatiales de toutes les formes métalliques suivent généralement le même patron. Il est caractérisé par une augmentation nette des concentrations en aval près du point de rejet, suivie d'une diminution rapide vers les niveaux des concentrations de la station contrôle et éventuellement une légère tendance ascendante enregistrée pour les fractions dissoutes et labiles de certains métaux après les premiers 9 kilomètres de parcours des effluents. Cette évolution particulière des métaux dans le panache des effluents indique que les processus de transformation des espèces métalliques ne sont pas le résultat unique de la dilution et que les caractéristiques physico-chimiques du milieu et les processus géochimiques semblent influencer le devenir des métaux traces

apportés par les effluents dans les eaux du fleuve Saint-Laurent. La légère tendance ascendante observée malgré la dilution est explicable par la floculation de la matière organique dissoute et les métaux traces qui y sont associés dans les premiers kilomètres après le déversement des effluents suivi de la dégradation des particules de matière organique générant la libération des métaux traces en phase dissoute, un peu plus loin en aval. L'évolution et la transformation des oxydes métalliques (Al, Fe, Mn) contribue aussi à la dynamique de la répartition des métaux traces entre les différentes fractions.

L'analyse de la variation temporelle des niveaux des concentrations et de l'évolution spatiale des différentes formes métalliques suggère que les niveaux de concentration des fractions métallique varient légèrement d'une série d'échantillonnage à autre, soit d'une semaine à l'autre. Cette variation peut être due aux charges variables en métaux de l'effluent qui dépendent des activités anthropologiques ayant comme résultat la contamination en métaux des eaux usées ou bien aux variations des échantillons ponctuels, étant donné que dans la zone de mélange des effluents avec les eaux réceptrices, l'homogénéité n'est pas parfaite. Pour la fraction labile, la grande étendue des intervalles des coefficients de variabilité peut être aussi considérée à l'origine de ces variations temporelles. En ce qui a trait aux variations temporelles des évaluations avec la distance des fractions métalliques, la comparaison des profils spatiaux ne suggère pas de variations marquantes, l'allure du profil étant conservée dans le temps.

Les applications DGT faites dans le but d'estimer la fraction labile, potentiellement biodisponible ont été généralement finalisées avec succès. Les résultats obtenus indiquent une assez bonne applicabilité de la technique *in situ* particulièrement pour le Cr, le Co, le Cu et le Ni. La proportion labile du Cr et du Cu était faible (<10%) et légèrement plus élevée dans le cas du Co et Ni (20-50%).

Les résultats semblent moins fiables lors des applications DGT au laboratoire. La source des erreurs semblerait à être la contamination incontournable apportée lors des manipulations faites au laboratoire, ce qui suggère qu'il faut faire particulièrement attention d'utiliser des techniques de manipulation propres dans des salles blanches. Il est important de souligner également que l'usage des dispositifs DGT munis de deux épaisseurs différentes du gel de diffusion permet la correction des résultats obtenus, pour

surmonter le phénomène de *biofouling*, soit une meilleure estimation de la fraction métallique labile. Une durée d'échantillonnage plus courte, par exemple 3 jours, serait aussi envisageable dans le but de réduire l'effet de biofouling. Des différences entre les résultats *in situ* et au laboratoire ont été déjà signalées par d'autres chercheurs (Gimpel *et al.*, 2003) qui soulignent également la nécessité de l'applicabilité de la technique *in situ*. De plus, de grands écarts-type sont obtenus pour les séries des résultats en replicata de la fraction métallique labile déterminée suite à des applications, autant *in situ* qu'au laboratoire, suggérant qu'un plus grand nombre de replicata que celui que nous avons réalisé pourrait renforcer les résultats présentés. L'ensemble des résultats obtenus recommande l'approche DGT comme un outil performant de spéciation et de quantification de la forme labile des métaux traces applicable *in situ* à la condition qu'un mode opératoire adéquat et bien élaboré soit fidèlement suivi. La technique par DGT est notamment appropriée pour les effluents urbains, le grand profit apporté par son usage étant sa capacité de réaliser une intégration dans le temps des concentrations en métaux trace mesurés et en conséquence de fournir une estimation de la fraction labile adéquate pour l'évaluation de leur biodisponibilité et de leur risque écotoxicologique dans le milieu particulier des effluents, caractérisé par une forte variabilité spatio-temporelle en métaux traces.

Si on devait répéter l'expérience, ça serait bénéfique de se concentrer uniquement sur des analyses sur le terrain et possiblement utile de diminuer le temps de déploiement des dispositifs DGT pour minimiser les biofilms.

V. BIBLIOGRAPHIE

Alcock, S., Barcelo, D., Hansen, P.D., *Biosens. Bioelectron.*, **18** (8), 1077, 2003

Alfaro-De la Torre, M.C., Beaulieu, P.Y, Tessier, A., *Anal. Chim. Acta*, **418**, 53, 2000

Apte, S.C. et Batley G.E., *Trace Metal Speciation of Labile Species in Natural Waters and Sediments : Non –Electrochemical Approches*, dans Tessier, A., et Turner, D.R., *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Wiley&Sons, Chichester,UK, 1995, p. 259-306

Aster, S.R., *Estuarine chemistry* dans *Chemical Oceanography*, vol.7, 2-ieme ed., ed. Riley, J.P., et Chester, R., Academic Press, London, chap. 41, 1978

Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, 2-ième édition, Oxford University Press, Oxford, UK, 1982, p. 1274

Batley G.E, *Physicochemical Separation Methods for Trace Element Speciation in Aquatic Samples*, Batley, et al., *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A, 1989, p. 43-76

Beaulieu, P.Y., *Vérification d'une méthode DGT pour mesurer les métaux traces et son utilisation in situ comparée à la dialyse in situ*, M.Sc. Thesis, Université de Québec, INRS-Eau, Québec, Canada, 1999

Bentley, P.J., *Comp. Biochem. Physiol.*, **C101**, 215, 1992

Borgmann, U., *Metal speciation and toxicity of free metal ions to aquatic biota* dans *Aquatic Toxicology*, Nriagu, J.O., Ed., John Wiley & Sons, New York, 47, 1983

Bourg, A.C.M., *Physicochemical Speciation of Trace Elements in Oxygenated Estuarine Waters*, dans West et al., *The determination of trace metals in natural waters*, Blackwell Scientific Publications, Oxford-London-Edinburgh-Boston-Palo Alto-Melburne, 1988a, p. 287-322,

Bourg, A.M.C., *Adsorption of Trace Elements by Suspended Particulate Matter, in Aquatic Systems*, dans West et al., *The determination of trace metals in natural waters*, Blackwell Scientific Publications, Oxford-London-Edinburgh-Boston-Palo Alto-Melburne, 1988b, p. 257-286

Buffle, J., *Complexation Reactions in Aquatic Chemistry*, John Wiley&Sons, Chichester, 1988

Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley&Sons, Ltd., Chichester, 2000, p.623

Buffle, J., Leppard, G.G., *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2169, 1995

Buffle, J., Tercier-Waeber, M.-L., *In Situ Voltammetry: Concepts and Practice for Trace Analysis and Speciation*, dans Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000, p. 279-405

Buffle, J., Wilkinson, K.J., Tercier, M.-L., Parthasarathy N., *Annali di Chimica*, **87**, 67, 1997

Cai W.J., Reimers C.E., *Sensors for In Situ pH and pCO₂ Measurements in Seawater and at the Sediment-Water Interface*, dans Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000, p.75-119

Campbell, P.G.C., *Interactions between trace metals and aquatic organisms : a critique of the free-ion activity model*, page 45-102, 1995 dans Tessier, A., et Turner, D.R., *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Wiley&Sons, Chichester, UK, 1995, p. 45-102

Canviro Consultants, *Thirty Seven Municipal Water Pollution Control Plants-Pilot Monitoring Study*, Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Water Resources Branch, Mississauga, Ontario, 1989, p. 91

Cejka, P., *La problématique de l'analyse des contaminants toxiques à la station d'épuration de la Ville de Montréal*, Compte rendu 7^e colloque Chapitre Saint-Laurent SETAC-SRA, mai 2003, Montréal, 2003

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, 2002, p. 27., (No. de catalogue DR-12-VMC)

Chambers, P.A., Allard, M., Walker, S.L., Marsalek, J., Lawrence, J., Servos, M., Busnarda, J., Munger, K.S., Adare, K., Jefferson, C., Kent, R.A., Wong, M.P., *Water Qual. Res. J. Canada*, **32** (4), 659, 1997

Chang, L., Davison, W., Zhang, H., Kelly, M., *Anal.Chim.Acta*, **368**, 1998, 243

Chapman, B.M., Jones, D.R., Jung, R.F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1957, 1983

Clements, W.H., Farris, J.L., Cherry, D.S., Cairns, J., Jr., *Aquat. Toxicol.*, **14**, 249, 1989

Cossa, D., Pham, T.-T., Rondeau, B., Quémerais, B., Proulx, S., Surette, C., *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 SR-163, 1998

Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T.T., Proulx, S., Quémerais, B., *Principes et pratiques d'échantillonnage d'eaux naturelles en vue du dosage de substances et d'éléments présents à l'état de traces et ultra-traces*, Environnement Canada- région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent, 1996, (No de catalogue : En. 153-75/1996F)

Davison, W., Fones, G., Grime, G.W., *Nature*, **387**, 885, 1997

Davison, W., Fones, G., Harper, P., Teasdale, P., Zhang, H., *Dialysis, DET, and DGT : In Situ Diffusional Techniques for Studying Water, Sediments and Soils*, dans Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley&Sons, Ltd., Chichester, p. 495-569, 2000

Davison, W., Zhang, H., *Nature*, **367**, 546, 1994

De Beer, D., *Potentiometric Microsensors for In Situ Measurements in Aquatic Environments*, dans Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000, p.161-194

De Mora, S.J., et Harrison, R.M., *Water. Res.*, **17**, 723, 1983

DGT research, *DGT for measurements in waters, soils and sediments*, 1997, www.dgtresearch.com vu le 20 juin 2005

Diamond, J.M., Winchester, E.L., Mackler, D.G., Rasnake, W.J., Fanelli, J.K., Gruber, D., *Aquat. Toxicol.* **22**, 163, 1992

Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., Warnken, J., Schleich, R.R, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2794, 2003

Environment Canada, 2000, Centre Saint-Laurent,
www.qc.ec.gc.ca/csl/pgr/pgr004_f.html, vu le 13 juillet 2005

Environnement Canada, *État des effluents urbains au Canada*, Ministre des Travaux publics et des Services gouvernementaux du Canada, 2001, (No. de catalogue En1-11/96F ou www.ec.gc.ca/soer-ree)

Florence, T.M., *Trends Anal. Chem.*, **2**, 162, 1983

Florence, M.T., *Electrochemical Techniques for trace element speciation in waters*, dans Batley, *et al.*, *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A, 1989, p. 77-116

Gagné, F., Blaise, C., Aoyama, I., Luo, R., Gagnon, C., Couillard, Y., Campbell P.G.C., Salazar, M., *Environ. Toxicol.*, **17**, 149, 2002

Gagné, F., Marcogliese, D.J., Blaise, C., Gendron, A.D., *Environ. Toxicol.* **16**, 260, 2001

Gagnon, C., Saulnier, I., *Geochemistry of Metals in Water Dispersion Plume* dans Secotox World Congress and Sixth European Conference on Ecotoxicology and Environmental Safety-Congress Proceedings, Krakow, Poland, 2001, p. 87-90

Gagnon, C., Saulnier, I., *Environ. Pollut.*, **124**, 47, 2003

Gimpel, J., Zhang, H., Davison, W., Edwards, A..C., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 138, 2003

Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W., Davison, W., *Anal. Chim. Acta*, **448**, 93, 2001

Glud, R.N., Gundersen, J.K., Ramsing, N.B., *Electrochemical and Optical Oxygen Microsensors for in Situ Measurements*, dans Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of*

Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000, p.19-73

Gobas, F.A.P.C. et Zhang, X., *Interactions of organic chemicals with particulate and dissolved organic matter in the aquatic environment*, dans Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Bergman, H.L., Benson, W.H., *Bioavailability, Physical, Chemical and Biological Interactions*, Lewis Publishers, 1994, p. 83-92

Gouvernement du Canada, *L'état de l'environnement au Canada-1996*, Ministre des Approvisionnement et services, 1996, (No. de catalogue EN21-54/1996F-IN)

Government of Canada., *The State of Canada's Environment*, Ottawa : Minister of Public Works and Government Services, 1996 (No. de catalogue En21-54/1996E)

Horne, R.A., Marine R.A., *Mar. Chem.*, Wiley Interscience, New York, chap. 8, 1969

Hunter, K.A., Liss, P.S., *Nature*, **282**, 823, 1979

Hunter, K.A., Liss, P.S., *Limnol. Oceanogr.* **27**, 322, 1982

Jansen, B., Kotte, M.C., van Wijk, A.J., Verstraten, J.M, *Sci. Total Environ.*, **277**, 245, 2001

Johnson, K.S., Elrod, V.A., Nowicki, J.L., Coale, K.H., Zamzow, H., *Continuous Flow Techniques for On Site and In Situ Measurements of Metals and Nutrients in Sea Water*, dans Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000, p. 223-252

Kobayashi, T., *Development of DGT techniques for measuring nutrients in natural environments*, Ph.D., Thesis, Lancaster University, UK, 1999, dans Davison, W., Fones, G., Harper, P., Teasdale, P., Zhang, H., *Dialysis, DET, and DGT : In Situ Diffusional*

Techniques for Studying Water, Sediments and Soils, dans Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley&Sons, Ltd., Chichester, 2000

Kuhl, M., Steuckart, C., *Sensors for In Situ Analysis of Sulfide in Aquatic Systems*, dans Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems - Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000, p.121-159

Leppard, G.G, *Trace Element Specation in Surface Waters and its Ecological Implications*, Plenum Press, New York, 1983, p. 320

Loeb, G.I., Neihof, R.A., *J. Mar. Res.*, **35**, 283, 1977

Luederitz, V., Nicklisch, A., *Int., Rev., Gesamt, Hydrobiol.*, **74**, 283, 1989

Luider, C.D., Crusius, J., Playle, R.C., Curtis, P.J., *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2865, 2004

Luoma, S.N., *Sci. Total Environ.*, **28**, 1, 1983

Mayer, F.L., Jr., Ellersieck, M.R., *Ambio*, **17**, 367, 1988

Mayer, F.L., Jr., Marking, L.L., Bills, T.D., Howe, G.E, *Physicochemical Factors Affecting Toxicity in Freshwater : Hardness, pH and Temperature* dans Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Bergman, H.L., Benson, W.H., *Bioavailability, Physical, Chemical and Biological Interactcions*, Lewis Publishers, 1994, p. 5-22

Meador, J.P., *Aquat. Toxicol.*, **19**, 13, 1991

Meylan, S., Odzak, N., Behra, R., Sigg, L., *Anal. Chim. Acta*, **510**, 91, 2004

Michibata, H., Ishio, S., *Environ. Res.*, **40**, 110, 1986

Ministère de l'Environnement du Québec et Environnement Canada, *Évaluation du potentiel toxique des effluents des stations d'épuration municipales du Québec- Rapport final*, Saint-Laurent Vision 2000, phase III-volet Industriel et Urbain, Travaux publics et services gouvernementaux Canada, 2001, (No. de catalogue En40-626/20001F)

Mook, W.G., Koene B.K.S, *Estuar. Coast. Mar. Shelf. Sci.*, **3**, 325, 1975

Morel, F.M.M., Hering, J.G., *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1993

Morre, M.R., *Risk Assessment in Environmental Contamination and Environmental Health* dans Naidu, R., Gupta, V.V.S.R., Rogers, S., Kookana, R.S., Bolan, N.S., Adriano, D.C., *Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems*, Science Publishers, Inc., Enfield, NH, USA, 2002, p. 3-19

Morrison, G.M.P., *Trace Element Speciation and its Relationship to Bioavailability and Toxicity in Natural Waters*, dans Batley et al., *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems* CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A, 1989, p. 25-41

Mota, A.M. et Correila Dos Santos, *Trace Metal Speciation of Labile Chemical Species in Natural Waters : Electrochemical Methodes*, dans Tessier, A., et Turner, D.R., *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Wiley&Sons, Chichester,UK, 1995, p. 206-258

Munksgaard, N.C., Parry, D.L., *J. Environ., Monit.*, **5**, 145-149, 2003

Murdock, C., Kelly M., Chang, L.Y, Davison, W., Zhang, H., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4530, 2001

Newman, M.C., et Jagoe, C.H., *Ligands and the Bioavailability of Metals in Aquatic Environments* dans Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Bergman, H.L., Benson, W.H., *Bioavailability, Physical, Chemical and Biological Interactions*, Lewis Publishers, 1994, p. 39-61

Odzak, N., Kistler, D., Xue, H., Sigg, L., *Aquat. Sci.*, **64**, 292, 2002

Orr, P.L., Craig, G.R., Nutt, S.G., Stephenson, J., *Evaluation of Acute and Chronic Toxicity of Ontario Sewage Plant Effluents*, MISA, section municipale, ministère de l'Environnement de l'Ontario, 1992, (ISBN 0-7729-9401-3)

Paustenbach, D.J., *The Risk Assessment of Environmental and Human Health Hazards*, Wiley, New York, 1989, p. 1121

Peters, A.J., Zhang, H., Davison, W., *Anal. Chim. Acta*, **478**, 237, 2003

Proulx, S., *Évaluation de l'homogénéité des eaux du fleuve Saint-Laurent en aval de la région métropolitaine*, Environnement Canada, Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent, 1998

Rachlin, J.W., Grosso, A., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **20**, 505, 1991

Reza Sangi, M., Halstead, M.J., Hunter, K.A., *Anal. Chim. Acta*, **456**, 241, 2002

Ritter, L. Solomon, K., Sibley, P., Hall, K., Keen, P., Mattu, G., Linton, B., *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, **65**, 1, 2002

Robitaille, J., *Bilan régional Varennes -Contrecœur, Zone d'intervention prioritaire 10*, Environnement Canada- Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent, 1998, (N° de catalogue : 21-172/1998F)

Rohatgi, N.K., Chen, K.Y., *J. Environ. Eng. Div.*, AS-CE **102**, 675, 1976

Rutherford, L.A., Doe, K.G., Wade, S.J., *Aquatic Toxicity and Environmental Impact of Chlorinated Wastewater Effluent Discharges from Four Sewage Treatment Facilities in the Atlantic region*, 20^e colloque annuel de toxicologie aquatique, Québec, 1993

Sabik, H., Gagné, F., Blaise, C., Marcogliese D.J., Jeannot, R., *Chemosphere*, **51**, 349, 2003

Sabik, H., Gagnon, C., Houde, F., Deblois, C., *Environ. Forensics*, **5** (2), 61, 2004

Salomons, W., Förstner, U., *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 1984

Sauvé, S., *Speciation of Metals in Soils* dans Allen *et al.*, *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystemes- Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes, and Plantes*, 2001, p.176

Sauvé, S., *The Role of Chemical Speciation in Bioavailability*, dans Naidu, R., Gupta, V.V.S.R., Kookana, R.S., Rogers, S., Adriano, D., *Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems*, Science Publishers Inc., Enfield, NH, USA, 2003, p. 59-82

Scally, S., Davison, W., Zhang, H., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1379, 2003

Skoog, D., West, D.M., et Haller, F.J., *Chimie analytique*, 7-ième édition, De Boeck & Larcier s.a., Paris, 1997, p. 870

Spry, D.J., Weiner, J.G., *Environ. Pollut.*, **71**, 243, 1991

Steinness, E., *Physical Separation Techniques in Trace Element Speciation Studies*, dans Leppard, G.G. et al., *Trace Element Speciation in surface Waters*, Plenum Press, New-York, 1981, p. 37-48

Stumm, W., Morgan, J., *Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, Toronto, 1996, p.1022

Sunda, W.G., *Biol. Oceanogr.*, **6**, 411, 1991

Teasdale, P.R., Hayward, S., Davison, W., *Anal.Chem.*, **71**, 2186, 1999

Tessier, A., et Turner, D.R., *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Wiley&Sons, Chichester, UK, 1995, p. 679

Tétreault, R., Bilodeau, P, Daboval B., Guay, I.,Lachapelle, C., Laurin, M, *Programme d'évaluation de la toxicité des effluents des stations d'épuration construites dans le cadre du PAEQ- Rapport final*, Ministère de l'environnement et de la Faune du Québec, 1994

Turner, D.R., *Met. Ions Biol. Syst.*, **18**, 137, 1984

Turner, D.R., *Problems in Trace Metal Speciation Modeling*, dans Tessier, A., et Turner, D.R., *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Wiley&Sons, Chichester, UK, 1995, p. 149-204

Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gilbin, R., Taillefert, M., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1645, 2003

Twiss, M.R., Moffett, J.W., *Environ.Sci.Technol.*, **36**, 1061, 2002

Van Loon, G.W., Duffy, S.J., *Environmental Chemistry – A Global Perspective*, Oxford University Press, 2000, p. 485

Waite, D.T., *Mathematical Modeling of Trace Element Speciation*, pages 117-184 dans Batley, et al., *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A., 1989, p. 77-116

Webb, A.J., Keough, M.J., *Mar. Pollut. Bul.*, **44**, 222, 2002

Weber, C.I., *Evaluation of the effects of effluents on aquatic life in receiving waters – An Overview*, dans Bates, J.M., Weber, C.I., *Ecological assessments of effluent impacts on communities of indigenous aquatic organisms*, American Society for Testing and Materials (ed.), 1981, p. 3-13

Ville de Montréal, *Site officiel de la nouvelle Ville de Montréal*, 2002, <http://services.ville.montreal.qc.ca/station/fr/accustaf.htm> vu le 16 avril 2007

Winner, R.W., Gauss, J.D., *Aquat. Toxicol.*, **8**, 149, 1986

Winner, R.W., *Aquat. Toxicol.*, **8**, 281, 1986

Zhang, H., *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1421, 2004

Zhang, H., Davison W., *Anal. Chem.*, **67**, 3391, 1995

Zhang, H., Davison, W., *Anal. Chim. Acta*, **398**, 329, 1999

Zhang, H., Davison, W., *Anal. Chem.*, **72**, 4447, 2000

Zhang, H., Davison, W., *Pure Appl. Chem.*, **73**, 9, 2001

Zhang, H., Davison, W., Gadi, R., Kobayashi, T., *Analytica Chimica Acta*, **370**, 29, 1998

Annexe 1 - Tableau des concentrations moyennes des fractions de MT, MTD et ML-DGT

		Cr					Co				
		SÉRIE A					SÉRIE A				
		Épaisseur des gels = 1,0 mm					Épaisseur des gels = 1,0 mm				
STATION		Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav		0,85 ± 0,42	1,5 ± 0,1	0,77 ± 0,05	1,1 ± 0,54	0,46 ± 0,51	0,111 ± 0,044	0,20 ± 0,004	0,100 ± 0,003	0,15 ± 0,029	0,097 ± 0,008
MTap		0,35 ± 0,22	1,9 ± 0,6	13,3 ± 9,7	1,2 ± 0,8	0,33 ± 0,36	0,093 ± 0,054	0,21 ± 0,086	0,104 ± 0,043	0,21 ± 0,079	0,078 ± 0,039
MT(moyenne MTav-MTap)		0,60 ± 0,22	1,7	7,0	1,2	0,39 ± 0,44	0,102	0,204	0,102	0,2	0,08
MTDav		0,49 ± 0,11	2,7 ± 1,4	0,92 ± 0,35	0,57 ± 0,14	0,75 ± 0,11	0,038 ± 0,013	0,128 ± 0,009	0,045 ± 0,004	0,039 ± 0,003	0,075 ± 0,024
MTDap		0,48 ± 0,22	0,78 ± 0,08	0,58 ± 0,05	0,83 ± 0,39	1,0 ± 0,1	0,060 ± 0,013	0,091 ± 0,086	0,083 ± 0,015	0,10 ± 0,04	0,077 ± 0,010
MTD(moyenne MTDav-MTDap)		0,49	<LD	0,75	0,70	0,90	0,049	0,11	0,064	0,071	0,076
Miabile DGT (µg/L)		<LD	<LD	0,21 ± 0,27	0,36 ± 0,40	0,29 ± 0,20	0,031 ± 0,011	0,030 ± 0,010	0,035 ± 0,019	0,027 ± 0,023	0,025 ± 0,032
		Épaisseur des gels = 0,4 mm					Épaisseur des gels = 0,4 mm				
STATION		Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav		0,85 ± 0,42	1,5 ± 0,1	0,77 ± 0,05			0,111 ± 0,044	0,20 ± 0,004	0,100 ± 0,003		
MTap		0,35 ± 0,22	1,9 ± 0,6	13,3 ± 9,7			0,093 ± 0,054	0,21 ± 0,086	0,104 ± 0,043		
MTD(moyenne MTDav-MTDap)		0,60	1,7	7,0			0,102	0,204	0,102		
MTDav		0,49 ± 0,11	2,7 ± 1,4	0,92 ± 0,35			0,038 ± 0,013	0,128 ± 0,009	0,045 ± 0,004		
MTDap		0,48 ± 0,22	0,78 ± 0,08	0,58 ± 0,05			0,060 ± 0,013	0,091 ± 0,086	0,083 ± 0,015		
MTD(moyenne MTDav-MTDap)		0,49	1,72	4,10			0,049	0,110	0,064		
Miabile DGT		<LD	<LD	<LD			0,077 ± 0,0052	0,021 ± 0,004	0,016 ± 0,020		
		SÉRIE B					SÉRIE B				
		Épaisseur des gels = 1,0 mm					Épaisseur des gels = 1,0 mm				
STATION		Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav		0,35 ± 0,22	1,9 ± 0,6	13,30 ± 9,68	1,20 ± 0,77	0,33 ± 0,19	0,09 ± 0,05	0,21 ± 0,09	0,104 ± 0,043	0,21 ± 0,08	0,08 ± 0,04
MTap		0,88 ± 0,11	1,6 ± 0,2	0,87 ± 0,19	1,22 ± 0,67	2,29 ± 0,12	0,16 ± 0,04	0,19 ± 0,03	0,149 ± 0,009	0,21 ± 0,02	0,18 ± 0,02
MT(moyenne MTav-MTap)		0,61	1,8	7,08	1,21	1,31	0,13	0,20	0,13	0,21	0,13
MTDav		0,48 ± 0,22	0,78 ± 0,06	0,58 ± 0,05	0,83 ± 0,39	1,0 ± 0,1	0,060 ± 0,013	0,091 ± 0,086	0,083 ± 0,02	0,10 ± 0,04	0,077 ± 0,010
MTDap											
MTD(moyenne MTDav-MTDap)		0,48	0,78	0,58	0,83	1,0					
Miabile DGT		0,0057 ± 0,0065	<LD	<LD	<LD	<LD	0,026 ± 0,027	0,035 ± 0,014	0,011 ± 0,008	0,020 ± 0,009	0,012 ± 0,013
		Épaisseur des gels = 0,4 mm					Épaisseur des gels = 0,4 mm				
STATION		Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav		0,35 ± 0,22	1,9 ± 0,6	13,30 ± 9,68	1,20 ± 0,77	0,33 ± 0,19	0,093 ± 0,05	0,21 ± 0,09	0,104 ± 0,043	0,21 ± 0,08	0,08 ± 0,04
MTap		0,88 ± 0,11	1,6 ± 0,2	0,87 ± 0,19	1,22 ± 0,67	2,29 ± 0,12	0,16 ± 0,04	0,19 ± 0,03	0,149 ± 0,009	0,21 ± 0,02	0,18 ± 0,02
MT(moyenne MTav-MTap)		0,61	1,8	7,08	1,21	1,31	0,13	0,20	0,13	0,21	0,13
MTDav		0,48 ± 0,22	0,78 ± 0,06	0,58 ± 0,05	0,83 ± 0,39	1,0 ± 0,1	0,060 ± 0,013	0,091 ± 0,086	0,083 ± 0,015	0,10 ± 0,04	0,077 ± 0,010
MTDap											
MTD(moyenne MTDav-MTDap)		0,48	0,78	0,58	0,83	1,0					
Miabile DGT		0,013 ± 0,013	0,020 ± 0,015	0,022 ± 0,016	<LD	<LD	0,015 ± 0,002	0,045 ± 0,031	0,019 ± 0,010	0,010 ± 0,001	0,016 ± 0,009
		SÉRIE C					SÉRIE C				
		Épaisseur des gels = 1,0 mm					Épaisseur des gels = 1,0 mm				
STATION		Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav		0,57 ± 0,07	1,65 ± 0,06	0,77 ± 0,08	1,2 ± 0,4		0,14 ± 0,04	0,20 ± 0,03	0,0999 ± 0,0004	0,16 ± 0,04	
MTap		0,71 ± 0,08	0,78 ± 0,10	0,78 ± 0,07	0,70 ± 0,01	0,40 ± 0,00	0,13 ± 0,03	0,22 ± 0,01	0,11 ± 0,03	0,12 ± 0,01	
MT(moyenne MTav-MTap)		0,64	1,72	0,77	0,96	0,40	0,14	0,21	0,11	0,14	0,12
MTDav		0,58 ± 0,07	3,3 ± 1,6	1,2 ± 0,1	0,57 ± 0,14	0,85 ± 0,02	0,030 ± 0,008	0,122 ± 0,005	0,0487 ± 0,0003	0,039 ± 0,003	0,087 ± 0,005
MTDap		0,63 ± 0,01	3,4 ± 0,7	1,6 ± 0,5		0,85 ± 0,16	0,036 ± 0,006	0,15 ± 0,03	0,048 ± 0,006	0,061 ± 0,009	0,061 ± 0,009
MTD(moyenne MTDav-MTDap)		0,63	3,3	1,4	0,57	0,85	0,033	0,13	0,048	0,039	0,064
Miabile DGT		1,3 ± 0,1	<LD	<LD	<LD	<LD	1,00 ± 0,05	<LD	<LD	<LD	<LD

Épaisseur des gels = 0,4 mm										
STATION	Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5	
	MTav	0,76 ± 0,00	1,4 ± 0,02	0,78 ± 0,00	1,05 ± 0,00	0,46 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,1855 ± 0,0007	0,101 ± 0,005	0,15 ± 0,0000
MTap	0,89 ± 0,18	1,9 ± 0,3	0,83 ± 0,18	0,64 ± 0,00	0,37 ± 0,06	0,14 ± 0,03	0,22 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,131 ± 0,035
MT(moyenne MTav-MTap)	0,83	1,7	0,80	0,84	0,42	11%	0,21	0,11	0,15	0,11
MTDav	0,41 ± 0,05	2,0 ± 0,6	0,61 ± 0,01	0,66 ± 0,02	0,86 ± 0,02	0,046 ± 0,014	0,134 ± 0,007	0,042 ± 0,001	±	0,084 ± 0,038
MTDap	0,58 ± 0,05	2,6 ± 1,3	0,65 ± 0,04	±	0,82 ± 0,24	0,041 ± 0,015	0,13 ± 0,01	0,041 ± 0,016	±	0,075 ± 0,026
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0,49	2,3	0,63	< LD	0,74	0,44	0,13	0,041	< LD	0,080
Milable DGT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

SÉRIE D

Épaisseur des gels = 1,0 mm										
STATION	Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5	
	MTav	0,27 ± 0,11	1,7 ± 0,59	2,10 ± 2,2	1,85 ± 0,32	0,42 ± 0,03	0,116 ± 0,035	0,21 ± 0,19	0,10 ± 0,05	0,21 ± 0,08
MTap	0,27	1,51	2,10	1,45	0,45	0,12	0,20	0,09	0,12 ± 0,05	0,079 ± 0,007
MT(moyenne MTav-MTap)	0,66 ± 0,15	0,80 ± 0,07	0,58 ± 0,05	0,60 ± 0,04	1,04 ± 0,03	0,059 ± 0,010	0,16 ± 0,06	0,083 ± 0,015	0,12 ± 0,02	0,078 ± 0,014
MTDav	0,53 ± 0,15	0,76 ± 0,02	0,66 ± 0,08	0,61 ± 0,10	1,18 ± 0,02	0,47 ± 0,44	0,26 ± 0,18	0,070 ± 0,011	0,068 ± 0,022	0,081 ± 0,006
MTDap	0,60	0,78	0,62	0,61	1,11	0,27	0,22	0,077	0,092	0,078
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	< LD	< LD	< LD	0,044 ± 0,031	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Milable DGT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

SÉRIE D

Épaisseur des gels = 0,4 mm										
STATION	Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5	
	MTav	0,35 ± 0,22	2,5 ± 0,1	5,5 ± 4,3	0,54 ± 0,32	0,23 ± 0,25	0,09 ± 0,05	0,22 ± 0,09	0,13 ± 0,04	0,15 ± 0,08
MTap	0,34 ± 0,04	1,7 ± 0,9	2,3 ± 0,3	0,73 ± 0,15	0,45 ± 0,14	0,18 ± 0,16	0,95 ± 0,95	0,09 ± 0,03	0,11 ± 0,03	0,06 ± 0,02
MT(moyenne MTav-MTap)	0,34	2,1	3,9	0,64	0,54	0,14	0,58	0,00	0,130	0,061
MTDav	0,30	0,02	0,75 ± 0,08	1,05 ± 0,04	1,22 ± 0,06	0,061 ± 0,024	0,024 ± 0,047	±	0,088 ± 0,004	0,077 ± 0,006
MTDap	0,59	0,06	0,80 ± 0,05	1,10 ± 0,05	1,15 ± 0,06	0,56 ± 0,83	0,10 ± 0,14	0,074 ± 0,012	0,085 ± 0,003	0,080 ± 0,003
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0,44	0,78	0,55	1,07	1,18	0,32	0,06	0,074	0,087	0,0785
Milable DGT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Note:

MTav - Concentration de la fraction de métal total mesurée avant des applications DGT
 MTap - Concentration de la fraction de métal total mesurée après des applications DGT
 MT(moyenne MTav-MTap) - Moyenne des concentrations de la fraction de métal total mesurée avant et après des applications DGT
 MTDav - Concentration de la fraction de métal total dissout mesurée avant des applications DGT
 MTDap - Concentration de la fraction de métal total dissout mesurée après des applications DGT
 MTD(moyenne MTDav-MTDap) - Moyenne des concentrations de la fraction de métal total dissout mesurée avant et après des applications DGT

Ni

Cu

SÉRIE A

SÉRIE A

SÉRIE B

SÉRIE C

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	17 ± 0,3	3,8 ± 0,6	1,76 ± 0,08	1,9 ± 0,2	1,8 ± 0,50
MTap	2,1 ± 0,5	3,2 ± 0,7	2,1 ± 0,19	2,4 ± 0,4	1,7 ± 0,3
MT(moyenne MTav-MTap)	1,9	3,5	1,9	2,2	1,8
MTDap	1,1 ± 0,1	2,7 ± 0,3	1,5 ± 0,3	0,914 ± 0,007	1,5 ± 0,1
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,2	2,5	1,492	1,4 ± 0,7	1,491
Miable DGT (µg/L)	0,30 ± 0,002	0,63 ± 0,20	0,43 ± 0,27	< LD	< LD

STATION	Épaisseur des gels = 0,4 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1,7 ± 0,3	3,8 ± 0,6	1,8 ± 0,1		
MTap	2,1 ± 0,5	3,2 ± 0,7	2,1 ± 0,2		
MT(moyenne MTav-MTap)	1,9	3,5	1,9		
MTDap	1,1 ± 0,1	2,7 ± 0,3	1,5 ± 0,3		
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,2	2,5	1,5		
Miable DGT	0,20 ± 0,11	0,43 ± 0,06	0,20 ± 0,12		

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	2,13 € ± 0,48	3,2 ± 0,7	2,1 ± 0,2	2,4 ± 0,4	1,7 ± 0,3
MTap	1,77 € ± 0,15	2,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1
MT(moyenne MTav-MTap)	1,95 €	2,8	1,97	2,1	1,7
MTDap	1,2 ± 0,2	2,3 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,7	1,5 ± 0,1
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,2	2,3	1,5	1,4	1,5
Miable DGT	< LD	0,45 ± 0,27	< LD	0,077 ± 0,072	< LD

STATION	Épaisseur des gels = 0,4 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	2,13 € ± 0,48	3,2 ± 0,7	2,1 ± 0,2	2,4 ± 0,4	1,7 ± 0,3
MTap	1,77 € ± 0,15	2,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1
MT(moyenne MTav-MTap)	1,95 €	2,8	1,97	2,1	1,7
MTDap	1,2 ± 0,2	2,3 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,7	1,5 ± 0,1
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,2	2,3	1,5	1,4	1,5
Miable DGT	0,19 ± 0,09	0,54 ± 0,14	0,43 ± 0,40	0,18 ± 0,04	0,15 ± 0,06

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1,9 ± 0,1	3,6 ± 0,5	1,70 ± 0,07	1,76 ± 0,06	
MTap	1,9 ± 0,2	4,3 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,4	
MT(moyenne MTav-MTap)	1,90	3,9	1,85	1,89	
MTDap	1,03 ± 0,07	2,6 ± 0,2	1,5 ± 0,3	0,914 ± 0,007	
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,174 ± 0,004	3,5 ± 0,3	1,9 ± 0,4	0,91	
Miable DGT	1,1	3,1	1,7	< LD	

Ni

Cu

SÉRIE A

SÉRIE A

SÉRIE B

SÉRIE C

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1,6 ± 1,1	5,2 ± 0,5	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2
MTap	1,1 ± 0,5	2,9 ± 1,0	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,4	0,86 ± 0,48
MT(moyenne MTav-MTap)	1,4	4,0	1,6	1,7	1,2
MTDap	0,87 ± 0,12	3,8 ± 0,3	1,5 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,4
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0,42 ± 0,26	1,6 ± 0,2	0,36 ± 0,27	0,71 ± 0,55	0,75 ± 0,23
Miable DGT (µg/L)	0,65	2,68	0,94	0,85	1,12
Miable DGT	0,30 ± 0,304	0,35 ± 0,236	< LD	1,26 ± 2,138	< LD

STATION	Épaisseur des gels = 0,4 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1,6 ± 1,1	5,2 ± 0,5	1,7 ± 0,2		
MTap	1,1 ± 0,5	2,9 ± 1,0	1,6 ± 0,2		
MT(moyenne MTav-MTap)	1,4	4,0	1,6		
MTDap	0,87 ± 0,12	3,8 ± 0,3	1,5 ± 0,2		
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0,42 ± 0,26	1,6 ± 0,2	0,36 ± 0,27		
Miable DGT	0,65	2,7	0,94	0,21	
Miable DGT	0,07 ± 0,099	0,30 ± 0,073	0,16 ± 0,161		

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1,10 ± 0,5	2,9 ± 1,0	1,57 ± 0,15	1,59 ± 0,4	0,86 ± 0,46
MTap	1,24 ± 0,2	3,9 ± 0,2	1,66 ± 0,05	1,75 ± 0,2	1,44 ± 0,09
MT(moyenne MTav-MTap)	1,17	3,4	1,62	1,67	1,15
MTDap	0,42 ± 0,26	1,6 ± 0,2	0,36 ± 0,27	0,71 ± 0,55	0,75 ± 0,23
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0,42	1,6	0,36	0,71	0,75
Miable DGT	< LD	0,46 ± 0,319	< LD	< LD	< LD

STATION	Épaisseur des gels = 0,4 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1,10 ± 0,5	2,9 ± 1,0	1,57 ± 0,15	1,59 ± 0,4	0,86 ± 0,46
MTap	1,24 ± 0,2	3,9 ± 0,2	1,66 ± 0,05	1,75 ± 0,2	1,44 ± 0,09
MT(moyenne MTav-MTap)	1,17	3,4	1,62	1,67	1,15
MTDap	0,42 ± 0,26	1,6 ± 0,2	0,36 ± 0,27	0,71 ± 0,55	0,75 ± 0,23
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0,42	1,6	0,36	0,71	0,75
Miable DGT	0,034 ± 0,015	0,23 ± 0,113	0,068 ± 0,078	< LD	< LD

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	2,4 ± 1,0	5,6 ± 0,4	1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,2	
MTap	1,2 ± 0,2	5,4 ± 0,1	2,0 ± 0,3	1,42 ± 0,04	
MT(moyenne MTav-MTap)	1,8	5,5	1,9	1,5	
MTDap	0,64 ± 0,12	4,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1	
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,2	3,5 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,2	
Miable DGT	1,02	3,8	1,4	1,00	
Miable DGT	1,6 ± 1,862	< LD	< LD	< LD	0,45 ± 0,101

Épaisseur des gels = 0,4 mm

Épaisseur des gels = 1,0 mm

STATION	Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5		Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5					
	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap		
MTav	1,45 ± 0,007	4,1 ± 0,9	1,81 ± 0,02	2,1 ± 0,000	1,8 ± 0,5	0,798 ± 0,004	4,7 ± 0,1	1,494 ± 0,008	1,9 ± 0,000	1,6 ± 0,4	1,1 ± 0,2	4,8 ± 0,1	1,9 ± 0,3	1,2 ± 0,000	1,1 ± 0,000	1,1 ± 0,2	4,8 ± 0,1	1,9 ± 0,3	1,2 ± 0,000	1,1 ± 0,000	1,1 ± 0,000	1,1 ± 0,000		
MTap	1,7 ± 0,000	3,9 ± 0,7	1,7 ± 0,0000	2,5 ± 1,1	2,2 ± 0,000	0,95	4,8	1,7	1,6	1,4	1,1 ± 0,2	4,8	1,7	1,6	1,4	1,1 ± 0,2	4,8	1,7	1,6	1,4	1,1 ± 0,2	4,8	1,7	
MT(moyenne MTav-MTap)	1,6	4,0	1,8	2,3	2,0	0,95	4,8	1,7	1,6	1,4	1,1 ± 0,2	4,8	1,7	1,6	1,4	1,1 ± 0,2	4,8	1,7	1,6	1,4	1,1 ± 0,2	4,8	1,7	
MTDav	1,203 ± 0,004	2,8 ± 0,4	1,4 ± 0,0	1,48 ± 0,01	1,48 ± 0,01	0,90 ± 0,17	3,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,5	0,90 ± 0,17	3,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,5	0,90 ± 0,17	3,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,5	0,90 ± 0,17	3,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1	
MTDap	1,15 ± 0,07	2,8 ± 0,3	1,31 ± 0,05	1,7 ± 0,05	2,0 ± 0,3	0,98 ± 0,18	3,28 ± 0,04	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	0,98 ± 0,18	3,28 ± 0,04	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	0,98 ± 0,18	3,28 ± 0,04	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	0,98 ± 0,18	3,28 ± 0,04	1,2 ± 0,2	
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,18	2,8	1,36	1,7	1,7	0,94	3,4	1,4	1,4	1,5	0,94	3,4	1,4	1,4	1,5	0,94	3,4	1,4	1,4	1,5	0,94	3,4	1,4	1,4
Miabile DGT	0,32 ± 0,14	0,84 ± 0,53	0,69 ± 0,41	< LD	0,63 ± 0,75	< LD	0,86 ± 0,383	0,43 ± 0,453	< LD	< LD	< LD	0,86 ± 0,383	0,43 ± 0,453	< LD	< LD	< LD	0,86 ± 0,383	0,43 ± 0,453	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

SÉRIE D

SÉRIE D

Épaisseur des gels = 1,0 mm

Épaisseur des gels = 1,0 mm

STATION	Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5		Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5				
	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	
MTav	2,9 ± 0,35	2,14 ± 0,3	2,44 ± 0,3	1,9 ± 0,4	1,9 ± 0,4	2,20 ± 0,06	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1
MTap	1,7 ± 0,2	2,7 ± 0,04	2,28 ± 0,4	1,97 ± 0,1	1,8 ± 0,2	2,3 ± 0,38	2,3 ± 0,1	1,9 ± 0,5	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,3	2,3 ± 0,1	1,9 ± 0,5	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,3	2,3 ± 0,1	1,9 ± 0,5	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,3	2,3 ± 0,1	1,9 ± 0,5
MT(moyenne MTav-MTap)	1,7	2,8	2,21	1,9	1,9	2,2	1,7	1,7	1,6	1,6	2,2	1,7	1,7	1,6	1,6	2,2	1,7	1,7	1,6	1,6	2,2	1,7	1,7
MTDav	1,38 ± 0,09	2,3 ± 0,3	1,5 ± 0,2	1,35 ± 0,04	1,6 ± 0,2	0,48 ± 0,15	1,5 ± 0,1	0,36 ± 0,27	0,34 ± 0,07	0,60 ± 0,18	0,48 ± 0,15	1,5 ± 0,1	0,36 ± 0,27	0,34 ± 0,07	0,60 ± 0,18	0,48 ± 0,15	1,5 ± 0,1	0,36 ± 0,27	0,34 ± 0,07	0,60 ± 0,18	0,48 ± 0,15	1,5 ± 0,1	0,36 ± 0,27
MTDap	1,3	0,1	2,9	0,5	1,6 ± 0,4	0,51 ± 0,62	2,1 ± 0,9	0,44 ± 0,29	0,55 ± 0,37	0,96 ± 0,29	0,51 ± 0,62	2,1 ± 0,9	0,44 ± 0,29	0,55 ± 0,37	0,96 ± 0,29	0,51 ± 0,62	2,1 ± 0,9	0,44 ± 0,29	0,55 ± 0,37	0,96 ± 0,29	0,51 ± 0,62	2,1 ± 0,9	0,44 ± 0,29
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,3	2,8	1,6	1,8	1,8	0,49	1,8	0,40	0,34	0,78	0,49	1,8	0,40	0,34	0,78	0,49	1,8	0,40	0,34	0,78	0,49	1,8	0,40
Miabile DGT	0,49 ± 0,819	< LD	< LD	0,72 ± 1,077	< LD	< LD	< LD	4,6 ± 2,873	1,8 ± 0,175	< LD	< LD	< LD	< LD	4,6 ± 2,873	1,8 ± 0,175	< LD	< LD	4,6 ± 2,873	1,8 ± 0,175	< LD	< LD	< LD	< LD

Épaisseur des gels = 0,4 mm

Épaisseur des gels = 0,4 mm

STATION	Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5		Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5				
	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	MTav	MTap	
MTav	2,1 ± 0,5	3,6 ± 0,8	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,4	1,8 ± 0,1	1,1 ± 0,5	3,7 ± 0,9	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,4	0,64 ± 0,07	1,1 ± 0,5	3,7 ± 0,9	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,4	0,64 ± 0,07	1,1 ± 0,5	3,7 ± 0,9	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,4	0,64 ± 0,07	1,1 ± 0,5	3,7 ± 0,9	1,6 ± 0,2
MTap	1,7 ± 0,1	3,1 ± 0,5	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,3 ± 0,2	0,60 ± 0,05	2,7 ± 0,8	1,7 ± 0,6	1,0 ± 0,21	1,0 ± 0,4	0,60 ± 0,05	2,7 ± 0,8	1,7 ± 0,6	1,0 ± 0,21	1,0 ± 0,4	0,60 ± 0,05	2,7 ± 0,8	1,7 ± 0,6	1,0 ± 0,21	1,0 ± 0,4	0,60 ± 0,05	2,7 ± 0,8	1,7 ± 0,6
MT(moyenne MTav-MTap)	1,9	3,3	2,0	2,0	1,9	0,85	3,2	1,6	1,3	0,8	0,85	3,2	1,6	1,3	0,8	0,85	3,2	1,6	1,3	0,8	0,85	3,2	1,6
MTDav	1,0 ± 0,2	2,3 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,47 ± 0,06	0,36 ± 0,51	1,7 ± 0,3	0,45 ± 0,19	0,5 ± 0,15	0,15 ± 0,15	0,36 ± 0,51	1,7 ± 0,3	0,45 ± 0,19	0,5 ± 0,15	0,15 ± 0,15	0,36 ± 0,51	1,7 ± 0,3	0,45 ± 0,19	0,5 ± 0,15	0,15 ± 0,15	0,36 ± 0,51	1,7 ± 0,3	0,45 ± 0,19
MTDap	1,39 ± 0,05	2,2 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,3 ± 0,4	0,30 ± 0,53	1,9 ± 0,6	0,45 ± 0,19	0,45 ± 0,19	0,15 ± 0,15	0,30 ± 0,53	1,9 ± 0,6	0,45 ± 0,19	0,45 ± 0,19	0,15 ± 0,15	0,30 ± 0,53	1,9 ± 0,6	0,45 ± 0,19	0,45 ± 0,19	0,15 ± 0,15	0,30 ± 0,53	1,9 ± 0,6	0,45 ± 0,19
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	1,00	2,2	1,5	1,8	1,9	0,33	1,8	0,45	0,81	0,15 ± 0,15	0,33	1,8	0,45	0,81	0,15 ± 0,15	0,33	1,8	0,45	0,81	0,15 ± 0,15	0,33	1,8	0,45
Miabile DGT	1,8 ± 1,840	2,6 ± 0,147	< LD	0,37 ± 0,215	< LD	< LD	0,970 ± 0,835	2,6 ± 2,828	0,970 ± 1,301	< LD	< LD	0,970 ± 0,835	2,6 ± 2,828	0,970 ± 1,301	< LD	< LD	0,970 ± 0,835	2,6 ± 2,828	0,970 ± 1,301	< LD	< LD	< LD	< LD

Zn		Cd	
SÉRIE A		SÉRIE A	

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	16 ± 2,2	12,4 ± 2,4	4,7 ± 1,7	8,3 ± 3,1	5,1 ± 5,09
MTap	9,8 ± 3,1	5,9 ± 0,5	6,3 ± 2,0	9,9 ± 6,8	4,7 ± 4,43
MT(moyenne MTav-MTap)	5,7	9,1	5,5	9,1	4,9
MTDav	0,00 ± 0,00	2,0 ± 1,2	7,7 ± 5,7	14,2 ± 4,5	13,6 ± 8,1
MTDap	14 ± 17	8,8 ± 6,0	8,6 ± 5,1	14,2 ± 8,0	8,3 ± 3,6
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	6,8	14,3	8,1	14,2	10,0
Miabile DGT (µg/L)	2,4 ± 0,321	0,41 ± 0,030	0,45 ± 0,462	1,1 ± 1,278	< LD

STATION	Épaisseur des gels = 0,4 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	16 ± 2,2	12,4 ± 2,4	4,7 ± 1,7		
MTap	9,8 ± 3,1	5,9 ± 0,5	6,3 ± 2,0		
MT(moyenne MTav-MTap)	5,7	9,1	5,5		
MTDav	0,0 ± 0,0	2,0 ± 1,2	7,7 ± 5,7		
MTDap	14 ± 17	8,8 ± 6,0	8,6 ± 5,1		
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	7	14,3	8,1		
Miabile DGT	< LD	1,4 ± 0,142	< LD		

SÉRIE B

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	9,8 ± 3,1	5,9 ± 0,5	6,3 ± 2,0	9,9 ± 6,8	4,7 ± 4,4
MTap	4,1 ± 1,4	6,0 ± 2,2	4,4 ± 0,5	4,5 ± 1,1	4,8 ± 0,3
MT(moyenne MTav-MTap)	7,0	6,0	5,4	7,2	4,7
MTDav	14 ± 17	8,8 ± 6,0	8,6 ± 5,1	14,2 ± 8,0	6,3 ± 3,6
MTDap					
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	14	8,8	8,6	14,2	6,3
Miabile DGT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

SÉRIE C

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	9,8 ± 3,1	5,9 ± 0,5	6,3 ± 2,0	9,9 ± 6,8	4,7 ± 4,4
MTap	4,1 ± 1,4	6,0 ± 2,2	4,4 ± 0,5	4,5 ± 1,1	4,8 ± 0,3
MT(moyenne MTav-MTap)	7,0	6,0	5,4	7,2	4,7
MTDav	14 ± 17	8,8 ± 6,0	8,6 ± 5,1	14,2 ± 8,0	6,3 ± 3,6
MTDap					
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	14	8,8	8,6	14,2	6,3
Miabile DGT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

SÉRIE C

STATION	Épaisseur des gels = 1,0 mm				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	3,3 ± 1,7	11,5 ± 0,6	4,7 ± 2,0	8,3 ± 3,8	
MTap	2,1 ± 1,0	12,7 ± 0,6	6,2 ± 2,1	4,7 ± 1,1	
MT(moyenne MTav-MTap)	2,7	5,5	5,5	6,5	
MTDav	0,00 ± 0,00	19,5 ± 8,2	7,9 ± 3,0	14,2 ± 4,5	18,7 ± 7,9
MTDap	0,00 ± 0,00	3,8 ± 3,4	7,6 ± 9,2		
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0,00	29	7,7	14,2	9,35
Miabile DGT	< LD	4,5 ± 4,112	< LD	1,3 ± 1,102	4,0 ± 5,870

Épaisseur des gels = 0.4 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	0.00 ± 0.00	13.3 ± 4.3	4.60 ± 1.75	8.24 ± 0.00	5.14 ± 5.09	0.000 ± 0.000	0.064 ± 0.000	0.07 ± 0.04	0.11 ± 0.00	0.025 ± 0.034
MTap	0.00 ± 0.00	1.6 ± 2.3	0.18 ± 0.28	0.89 ± 0.97	0.00 ± 0.00	0.012 ± 0.000	0.023 ± 0.009	0.11 ± 0.09	0.15 ± 0.10	0.072 ± 0.000
MT(moyenne MTav-MTap)	0.00	7.5	2.39	4.48	2.57	0.006	0.044	0.09	0.13	0.025
MTDav	0.00 ± 0.00	2.0 ± 2.2	7.5 ± 10.6	±	8.6 ± 3.9	0.0023 ± 0.0032	0.051 ± 0.001	0.0051 ± 0.0048	±	0.00 ± 0.00
MTDap	0.00 ± 0.00	3.3 ± 4.5	4.5 ± 6.4	±	3.1 ± 3.8	0.00 ± 0.00	0.053 ± 0.005	0.016 ± 0.023	±	0.020 ± 0.029
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.00	27	6.0	< LD	5.8	0.001	0.0533	0.011	< LD	0.010
Miablie DGT	2.4 ± 2.656	4.8 ± 0.805	1.6 ± 0.674	< LD	< LD	< LD	0.0534 ± 0.0487	< LD	0.067 ± 0.0245	0.59 ± 0.770

SÉRIE D

Épaisseur des gels = 1,0 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	0.7 ± 1.2	4.9 ± 1.5	8.7 ± 2.3	10.0 ± 8.9	6.5 ± 5.2	±	0.11 ± 0.05	0.10 ± 0.03	0.031 ± 0.041	0.22 ± 0.05
MTap	0.7	5.2	7.9	6.9	6.0	0.008 ± 0.013	0.07 ± 0.02	0.08 ± 0.03	0.029 ± 0.009	0.2 ± 0.1
MT(moyenne MTav-MTap)	0.7	13.1	5.9	8.6 ± 5.1	7.0 ± 0.8	0.008	0.09	0.09	0.03	0.2
MTDav	27 ± 14	13.1 ± 5.9	8.6 ± 5.1	16 ± 12	7.0 ± 0.8	0.029 ± 0.018	0.055 ± 0.070	0.0022 ± 0.0021	0.020 ± 0.019	0.17 ± 0.13
MTDap	12.8 ± 7.5	9.5 ± 4.3	15 ± 12	4.5 ± 3.0	10.8 ± 2.7	0.015 ± 0.012	0.040 ± 0.029	0.020 ± 0.006	0.016 ± 0.010	0.16 ± 0.08
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	19.8	11.3	12	10.1	8.8	0.022	0.047	0.011	0.018	0.17
Miablie DGT	< LD	22.7 ± 1.679	< LD	13.8 ± 12.59	22.5 ± 21.46	< LD	< LD	0.12 ± 0.0902	< LD	0.018 ± 0.0194

SÉRIE D

Épaisseur des gels = 0.4 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	9.8 ± 3.1	6.1 ± 0.5	5.5 ± 2.8	9.7 ± 5.4	3.0 ± 3.3	0.26 ± 0.25	0.10 ± 0.02	0.10 ± 0.08	0.014 ± 0.006	0.07 ± 0.07
MTap	1.6 ± 0.4	2.0 ± 1.0	3.0 ± 1.7	2.5 ± 1.2	3.4 ± 2.6	0.018 ± 0.005	0.07 ± 0.01	0.04 ± 0.03	0.002 ± 0.004	0.11 ± 0.16
MT(moyenne MTav-MTap)	5.7	13	4.3	6.1	3.2	0.14	0.09	0.07	0.008	0.09
MTDav	0.8 ± 1.2	4.4 ± 2.1	±	6.8 ± 9.0	5.7 ± 5.4	0.014 ± 0.021	0.044 ± 0.056	±	0.066 ± 0.014	0.13 ± 0.06
MTDap	12.8 ± 7.5	9.5 ± 4.3	15 ± 12	4.5 ± 3.0	10.8 ± 2.7	0.015 ± 0.012	0.040 ± 0.029	0.020 ± 0.006	0.016 ± 0.010	0.16 ± 0.08
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	6.8	7.0	15	5.8	8.2	0.015	0.042	0.020	0.041	0.14
Miablie DGT	< LD	14.2 ± 5.73	9.1 ± 5.28	10.5 ± 16.36	< LD	0.0687 ± 0.0093	0.22 ± 0.0591	0.013 ± 0.0175	0.050 ± 0.0037	< LD

Pb

SÉRIE A

Épaisseur des gels = 1,0 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	0.13 ± 0.120	0.29 ± 0.057	0.70 ± 0.307	0.38 ± 0.271	0.56 ± 0.248
MTap	1.17 ± 0.953	0.60 ± 0.641	0.66 ± 0.375	0.71 ± 0.336	0.18 ± 0.128
MT(moyenne MTav-MTap)	0.65	0.45	0.68	0.55	0.000
MTDap	0.046 ± 0.051	0.091 ± 0.009	0.11 ± 0.04	0.044 ± 0.028	0.088 ± 0.047
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.023	0.045	0.053	0.142 ± 0.140	0.016 ± 0.033
Miabile DGT (µg/L)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Épaisseur des gels = 0,4 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	0.13 ± 0.120	0.29 ± 0.057	0.70		
MTap	1.17 ± 0.953	0.60 ± 0.641	0.66		
MT(moyenne MTav-MTap)	0.65	0.45	0.68		
MTDap	0.046 ± 0.051	0.091 ± 0.009	0.11 ± 0.04		
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.023	0.05	0.05		
Miabile DGT	0.014 ± 0.015	0.055 ± 0.026	0.033 ± 0.032		

SÉRIE B

Épaisseur des gels = 1,0 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1.17 ± 0.95	0.60 ± 0.64	0.66 ± 0.37	0.71 ± 0.34	0.18 ± 0.13
MTap	0.37 ± 0.12	0.60 ± 0.25	0.27 ± 0.03	0.41 ± 0.05	0.37 ± 0.08
MT(moyenne MTav-MTap)	0.77	0.60	0.47	0.56	0.27
MTDap	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.142 ± 0.140	0.018 ± 0.033
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.00	0.00	0.00	0.14	0.018
Miabile DGT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Épaisseur des gels = 0,4 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1.17 ± 0.95	0.60 ± 0.64	0.66 ± 0.37	0.71 ± 0.34	0.18 ± 0.13
MTap	0.37 ± 0.12	0.60 ± 0.25	0.27 ± 0.03	0.41 ± 0.05	0.37 ± 0.08
MT(moyenne MTav-MTap)	0.77	0.60	0.47	0.56	0.27
MTDap	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.142 ± 0.140	0.018 ± 0.033
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.00	0.00	0.00	0.142	0.018
Miabile DGT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

SÉRIE C

Épaisseur des gels = 0,4 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	0.19 ± 0.13	0.30 ± 0.07	0.66 ± 0.39	0.43 ± 0.38	
MTap	0.41 ± 0.08	0.32 ± 0.12	0.51 ± 0.14	0.41 ± 0.47	0.49 ± 0.09
MT(moyenne MTav-MTap)	0.30	0.31	0.59	0.42	
MTDap	0.00 ± 0.00	0.085 ± 0.009	0.11 ± 0.04	0.044 ± 0.028	0.045 ± 0.009
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.06 ± 0.38	0.16 ± 0.02	0.072 ± 0.033		0.0175 ± 0.0178
Miabile DGT	< LD	1.5 ± 1.2	0.96 ± 0.22	0.044	0.031
				< LD	< LD

Épaisseur des gels = 1,0 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	0.06 ± 0.04	0.28 ± 0.00	0.74 ± 0.26	0.34 ± 0.00	0.56 ± 0.25
MTap	0.35 ± 0.08	0.59 ± 0.08	0.88 ± 0.09	0.50 ± 0.03	0.48 ± 0.07
MT(moyenne MTav-MTap)	0.20	0.44	0.81	0.42	0.52
MTDav	0.083 ± 0.010	0.10 ± 0.00	0.096 ± 0.000	0.11 ± 0.00	0.131 ± 0.008
MTDap	0.086 ± 0.057	0.074 ± 0.005	0.010 ± 0.014	±	0.33 ± 0.28
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.09	0.085	0.063	0.11	0.23
Miabile DGT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

SÉRIE D

Épaisseur des gels = 0,4 mm

MTav	±	0.12 ± 0.05	0.67 ± 0.33	0.57 ± 0.33	0.26 ± 0.13
MTap	0.110 ± 0.089	0.073 ± 0.084	0.71 ± 0.24	0.58 ± 0.42	0.06 ± 0.06
MT(moyenne MTav-MTap)	0.110	0.095	0.69	0.57	0.17
MTDav	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.21 ± 0.18	0.032 ± 0.040
MTDap	0.45 ± 0.49	0.025 ± 0.042	0.13 ± 0.19	0.24 ± 0.32	0.06 ± 0.11
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.22	0.012	0.07	0.22	0.04
Miabile DGT	< LD	< LD	< LD	0.14 ± 0.03	0.21 ± 0.19

Épaisseur des gels = 1,0 mm

STATION	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
MTav	1.2 ± 0.3	1.09 ± 0.04	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.2	0.09 ± 0.08
MTap	0.12 ± 0.09	0.5 ± 0.3	0.31 ± 0.08	0.42 ± 0.03	0.17 ± 0.07
MT(moyenne MTav-MTap)	0.65	0.8	0.5	0.63	0.13
MTDav	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	±	0.072 ± 0.084	0.0028 ± 0.0049
MTDap	0.37 ± 0.74	0.55 ± 0.44	0.15 ± 0.20	0.22 ± 0.20	0.041 ± 0.070
MTD(moyenne MTDav-MTDap)	0.18	0.28	0.15	0.14	0.022
Miabile DGT	< LD	0.25 ± 0.15	0.22 ± 0.04	0.11 ± 0.12	0.070 ± 0.023

**Annexe 2: Masse de métal accumulée dans les résines gel et concentrations
de la fraction de métal labil corrigées pour le phénomène de "biofouling"**

I SÉRIE A

Temps de déploiement (minutes)	Épaisseur de gel (Dg1) (cm)	Épaisseur de gel (Dg2) (cm)	Station	Replicata	Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)
					Cr-1,00mm	Cr-0,4mm	[Cr] corrigé	Co-1,0mm	Co-0,4mm	[Co] corrigé	Ni-1,00mm	Ni-0,4mm	
516540	0.1257	0.0546	ST 1	R1	-1.975	-10.426	1.848	0.775	1.848	0.775	15.861	28.170	0.226
	0.1308	0.0546		R2	1.789	-11.150	2.234	0.464	2.234	0.464	15.861	10.257	0.325
	0.1365	0.0546		R3	-7.999	-12.922	0.979	1.742	0.979	1.742	15.048	35.964	0.311
			Moyenne	< LD	< LD	1.687	0.993	1.687	0.993	15.454	24.797	0.287	
			Écart type										0.054
515760	0.1422	0.04826	ST 2	R1	-8.120	-10.164	1.101	3.627	1.101	3.627	35.685	69.406	1.014
	0.127	0.04826		R2	1.681	-13.111	2.281	3.173	2.281	3.173	40.203	58.949	1.461
	0.1295	0.0467		R3	-3.035	-15.041	1.481	2.541	1.481	2.541	21.167	55.639	0.415
			Moyenne	< LD	< LD	1.621	3.113	1.621	3.113	32.352	61.331	0.964	
			Écart type										0.525
514860	0.1384	0.05715	ST 3	R1	0	-7.313	1.190	4.623	1.190	4.623	16.120	26.742	0.486
	0.1295	0.05715		R2	5.132	-11.547	3.052	1.235	3.052	1.235	38.752	9.946	0.150
	0.132	0.05334		R3	23.024	-16.120	1.316	0	1.316	0	11.691	36.867	0.189
			Moyenne	9.385	< LD	1.853	1.952	1.853	1.952	22.188	24.519	0.275	
			Écart type										0.184
516600	0.127		ST 4	R1	37.689		0.447		0.447		-1.409		
	0.1333			R2	1.605		1.039		1.039		-0.593		
	0.1295			R3	11.197		2.841		2.841				
			Moyenne	16.830		1.443		1.443		< LD			
517080	0.1283		ST 5	R1	15.699		0.494		0.494		-3.687		
	0.141			R2	3.193		0.226		0.226		-9.219		
	0.1346			R3	20.456		3.240		3.240		21.780		
			Moyenne	13.116		1.320		1.320		< LD			

Note: Les masses données dans le tableau sont déjà corrigées pour les blancs et le Test Q a été appliqué

Masse accumulée dans la résine (ng)	Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling		Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling		
	Cu-0,4mm	[Cu] corrigé	Zn-1,0mm	Zn-0,4mm	[Zn] corrigé	Cd-1,0mm	Cd-0,4mm	[Cd] corrigé	Pb-1,0mm	Pb-0,4mm	[Pb] corrigé
8.546	18.799	0.152	135.59	-59.00	2.38	0	0	0.00	-0.345	2.197	0.013
41.737	0	0.743	151.09	-16.10	2.76	48.973	0	0.37	11.991	0	0.000
0	0	0.000	111.31	29.59	2.12	-1.653	2.278	0.02	-6.365	5.086	0.029
16.761	9.400	0.298	132.66	< LD	2.42	< LD	17.084	0.13	< LD	2.428	0.014
		0.393			0.32			0.21			0.015
25.585	39.815	0.917		189.25	1.28	-1.908	5.113	0.03	-5.518	10.649	0.054
27.990	58.211	0.579	21.72	218.98	0.27	-0.618	0	0.00	-4.309	5.771	0.029
4.609	39.587	0.059	23.69	199.88	0.31	-1.411	0.558	0.0036	-6.983	16.683	0.082
19.395	45.871	0.518	22.70	202.70	0.62	< LD	1.890	0.013	< LD	11.034	0.055
		0.432			0.57			0.02			0.026
-2.674	41.146	0.321	21.97	-32.17	0.43	-0.753	3.030		-6.002	10.636	0.064
8.708	19.108	0.149	50.96	110.51	0.92	-0.141	-0.141		-2.105	5.986	0.036
-4.609	0	0.000	0	-74.89	0.00	-0.793	-1.162		-4.793	0	0.000
< LD	20.085	0.157	24.31	< LD	0.45	< LD	< LD	< LD	< LD	5.541	0.033
0		0.161			0.35						0.032
205.433			0			-1.277			-7.574		
2.634			43.45			1.828			-0.009		
			138.60			-0.914			-2.562		
69.36			60.69			< LD		< LD	< LD		< LD
-9.635			-38.30			-1.088			-6.446		
-20.627			-149.95			-1.532			-6.432		
1.733			153.79			-0.403					
< LD			< LD			< LD		< LD	< LD		< LD

II SÉRIE B

Temps de déploiement (minutes)	Épaisseur de gel (Dg1) (cm)	Épaisseur de gel (Dg2) (cm)	Station	Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)	
				Cr-1,00mm	Cr-0,4mm	[Cr] corrigé	Co-1,0mm	Co-0,4mm	[Co] corrigé	Ni-1,00mm	Ni-0,4mm		[Ni] corrigé
517500	0.13081	0.053334	ST 1	0.226	0.925	0.004	3.406	1.49	18.62	17.90	0.029	0.140	
	0.13208	0.04953		0.00	3.744	2.03	0.005	-0.61	27.41	0.005	0.199		
	0.13589	0.0508		0.124	1.711	2.25	0.002	0.415	2.25	-21.54	13.85	0.006	0.103
	0.13716	0.05588		0.652	0.00	2.02	0.015	1.228	2.02	0.18	37.68	0.036	0.308
			Moyenne	0.251	1.595	0.013	1.349	1.95	< LD	24.21	0.019	0.19	
			Écart type			0.012					0.016	0.09	
517740	0.13843	0.04953	ST 2	0.026	0.917	0.008	2.184	2.94	63.22	63.22	0.108	0.459	
	0.1397	0.04699		0.432	3.254	8.22	0.026	2.451	8.22	28.14	89.29	0.046	0.56
	0.13843	0.04826		-2.398	4.716	12.49	0.038	0.911	12.49	11.93	98.07	0.013	0.18
	0.13716	0.04699		-1.323	1.089	3.00	0.009	1.474	3.00	26.24	55.59	0.037	0.66
			Moyenne	< LD	2.494	0.020	1.755	6.66	22.10	76.54	0.051	0.46	
			Écart type			0.015					0.040	0.21	
519120	0.13335	0.05334	ST 3	4.583	1.232	0.011		1.89	10.62	41.70	0.014	0.325	
	0.13335	0.05969		-1.169	4.422	4.04	0.044	0.326	4.04	-5.59	115.78	0.004	1.009
	0.1397	0.05461		-0.886	1.023	2.11	0.009	0.663	2.11	-9.79	27.49	0.012	0.219
	0.14351	0.05207		-1.965	2.704	1.51	0.024	0.631	1.51	3.91	19.74	0.014	0.150
			Moyenne	< LD	2.345	0.022	0.540	2.39	< LD	51.18	0.011	0.43	
			Écart type			0.016					0.005	0.40	
517680	0.13462	0.06096	ST 4	-0.684	0.726		1.134	1.01	2.13	19.89	0.093	0.026	
	0.13462	0.05334		0.447	1.285	1.51	0.044	1.044	1.51	5.12	29.78	0.039	0.074
	0.13208	0.05842		3.440	-0.959	1.36	0.049	1.913	1.36	8.58	20.03	0.049	0.162
	0.13208	0.05334		-1.146	-0.599	1.37	0.003	0.200	1.37	0.00	17.79	0.003	0.139
			Moyenne	< LD	< LD	< LD	1.073	1.31	3.96	19.24	0.046	0.10	
			Écart type								0.037	0.06	
517140	0.12446	0.04953	ST 5	-2.375	-0.819		0.335	1.70	-5.48	24.17	0.004	0.176	
	0.13589	0.04826		-0.106	4.930	2.59	0.008	0.520	2.59	-3.99	27.35	0.008	0.194
	0.127	0.05588		4.270	6.740	3.41	0.034	1.690	3.41	10.78	20.12	0.034	0.165
	0.1684	0.05842		-3.042	-1.362	0.68	0.006	0.00	0.68	-17.29	6.12	0.006	0.052
			Moyenne	< LD	< LD	< LD	0.636	1.66	< LD	20.79	0.013	0.15	
			Écart type								0.014	0.06	

IV Série D

Temps de déploiement (s)	Épaisseur de gel (Dg1) (cm)	Épaisseur de gel (Dg2) (cm)	Station	Masse accumulées dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Masse accumulées dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)
				Cr-1,00mm	Cr-0,4mm	[Cr] comb.	Co-1,0mm	Co-0,4mm	[Co] comb.	Ni-1,00mm	Ni-0,4mm	
86400	0.13208	0.088265		-0.03	-0.70	< LD	-1.15	-1.97	0.00	0.23	0.00	0.00
86400	0.1397	0.085725	S1		5.94		4.30	-1.97	11.75	0.32	1.02	1.02
86400	1.20015	0.09271						4.23		0.31	3.68	3.68
86400	0.12446	0.08509		-0.02		< LD	-1.84	-5.00	0.40	0.29	0.00	0.00
			Moyenne	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	4.05	0.05	1.17	1.17
			Écart type							1.01	1.7	1.7
										1.46	2.43	2.43
86460	0.14605	0.07239		0.15	-3.29	0.02	4.96	-2.53	-12.41	0.62	0.42	2.72
86460	0.14732	0.06985	S2	1.52	-1.51	0.22	1.77	-1.92	0.67	0.22	0.96	2.57
86400	0.14732	0.05588		0.00	-2.46	0.00	0.00	-2.57	-7.06	0.00	0.52	0.52
			Moyenne	0.56	< LD	0.08	2.25	< LD	< LD	0.28	0.49	2.57
			Écart type	-0.32	-2.34	0.12	-0.01	-3.19	-8.40	0.31	0.15	0.15
86400	0.13208	0.05842			-0.94			-2.25	3.82	0.27	0.27	0.27
86400	0.13462	0.07747	S3	6.61	-1.73		-1.61	-3.66	-10.49	0.18	0.18	0.18
86400	0.12573	0.051435		-1.73	-3.15		-1.08	-2.35	1.75	-0.32	< LD	< LD
86400	0.12192	0.07239		-2.81	-2.13		< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
			Moyenne	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
			Écart type									
94740	0.11811	0.060325		0.42	-1.66	0.05	-0.63	-3.25	53.72	3.30	0.17	0.17
94260	0.13589	0.05842	S4	0.55	-1.56	0.07	-1.60	-2.53	-7.38	13.02	0.67	0.67
93900	0.13716	0.0635		0.00	-0.50	0.00	-1.39	-1.69	3.68	4.66	0.26	0.26
93540	0.12446	0.04826		0.52	-1.26	0.06	-1.69	-3.36	-26.24	8.90	0.38	0.38
			Moyenne	0.37	< LD	0.04	< LD	< LD	< LD	< LD	7.47	0.37
			Écart type			0.03					0.22	0.22
86460	0.12573	0.056515		-1.10	-1.96		-2.65	-3.41	17.77	1.93	1.96	1.96
86400	0.130175	0.057785	S5	-0.78	-2.29		-1.45	-4.79	1.78	-6.74	0.20	0.20
86400	0.11811	0.05461		-0.34	-0.94		-2.39	-3.57	0.00	9.82	0.00	0.00
86400	0.12319	0.04572		-1.45	-1.73	< LD	-1.69	-4.22	6.52	-1.32	0.72	0.72
			Moyenne	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	6.52	< LD	< LD	< LD
			Écart type								1.08	1.08

Masse accumulée dans la résine (ng)	Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		Masse accumulée dans la résine (ng)		Concentration corrigé pour biofouling (µg/L)		
	Cu-1,0mm	Cu-0,4mm	[Cu]comb.	Zn-1,0mm	Zn-0,4mm	[Zn]comb.	Cd-1,0mm	Cd-0,4mm	[Cd]comb.	Pb-1,0mm	Pb-0,4mm	[Pb]comb.	Cu-1,0mm	Cu-0,4mm	[Cu]comb.
-24.98	-12.75	< LD	< LD	-141.11	< LD	< LD	-3.39	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	8.81	8.81	8.81
-25.12	-11.70	0.00	1.87	-64.11	-91.51	11.92	-3.14	0.10	0.007	-2.10	-3.81	0.007	0.007	0.007	0.007
-27.38	-27.44	0.00	0.00	-79.79	-156.51	23.53	-237.34	0.08	0.006	-5.85	-6.88	0.006	0.006	0.006	0.006
< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.09	0.0067	< LD	< LD	< LD	0.0067	0.0067	0.0067
38.43	0.00	1.87	1.87	175.60	205.01	11.92	205.01	5.23	0.26	10.82	10.82	0.26	0.26	0.26	0.26
-13.17	0.00	0.00	0.00	200.25	324.11	23.53	324.11	2.23	0.13	1.95	1.95	0.13	0.13	0.13	0.13
-2.25	22.99	1.05	1.05	180.12	153.21	78.21	153.21	3.60	0.21	7.58	7.58	0.21	0.21	0.21	0.21
< LD	20.48	0.97	0.97	185.32	261.11	36.59	261.11	5.58	0.26	4.42	4.42	0.26	0.26	0.26	0.26
< LD	3.87	0.18	0.18	-66.90	133.08	6.48	133.08	0.14	0.007	5.12	5.12	0.007	0.007	0.007	0.007
-11.39	37.76	1.58	1.58	-103.56	184.73	7.92	184.73	0.00	0.000	4.46	4.46	0.000	0.000	0.000	0.000
-14.96	102.99	6.07	6.07	389.14	211.95	12.79	211.95	0.07	0.005	1.68	1.68	0.005	0.005	0.005	0.005
< LD	48.21	2.61	2.61	399.01	176.59	9.07	176.59	0.63	0.091	0.02	0.02	0.091	0.091	0.091	0.091
86.12	0.00	7.55	7.55	< LD	176.59	9.07	176.59	0.28	0.025	5.13	5.13	0.025	0.025	0.025	0.025
28.85	55.63	3.38	3.38	69.72	714.37	3.67	714.37	1.05	0.043	0.04	0.04	0.043	0.043	0.043	0.043
62.36	14.66	1.18	1.18	0.00	0.00	0.00	0.00	1.04	0.050	1.27	1.27	0.050	0.050	0.050	0.050
15.34	7.85	0.96	0.96	217.72	94.09	9.75	94.09	-1.32	0.045	2.84	2.84	0.045	0.045	0.045	0.045
48.17	19.54	3.26	3.26	269.64	50.74	3.81	50.74	1.13	0.045	7.26	7.26	0.045	0.045	0.045	0.045
9.28	1.51	0.95	0.95	139.27	214.80	4.31	214.80	1.07	0.050	0.39	0.39	0.050	0.050	0.050	0.050
11.30	-21.47	1.20	1.20	325.32	-171.49	34.09	-171.49	0.37	0.0037	2.94	2.94	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037
53.83	-15.06	5.17	5.17	88.65	-231.88	9.62	-231.88	0.00	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04
0.00	-19.15	0.00	0.00	471.82	-131.48	46.47	-131.48	0.15	0.00	2.68	2.68	0.00	0.00	0.00	0.00
18.60	< LD	1.83	1.83	0.00	-207.41	0.00	-207.41	-0.43	0.02	1.64	1.64	0.02	0.02	0.02	0.02
		2.29	2.29	221.45	< LD	22.55	< LD	0.17	0.018	1.98	1.98	0.018	0.018	0.018	0.018
				221.45	< LD	22.55	< LD	0.17	0.019	2.10	2.10	0.019	0.019	0.019	0.019
				221.45	< LD	22.55	< LD	0.17	0.019	2.10	2.10	0.019	0.019	0.019	0.019

Annexe 3: Calcul de la concentration de la fraction métallique labile à partir de la masse de métal accumulée dans la résine -geI

SÉRIE A

1) DGT-11mm

Temps de déploiement (min)	Épaisseur de gel (Dg) (cm)	STATION	II Masse de métal accumulée dans la résine (ng)													
			I- Flux du métal ng M ² /cm ² s													
REPLICATA		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
516540	0.1257 0.1308 0.1365	R1	-1.975	1.648	8.646	135.59	-0.345	-1.22E-06	1.14E-06	1.14E-06	9.78E-06	5.27E-06	8.56E-05	-1.04E-06	-2.13E-07	
		R2	1.760	2.234	15.861	41.737	1.993	1.10E-06	1.38E-06	1.38E-06	9.28E-06	9.02E-07	0.00E+00	9.32E-05	7.39E-06	
		R3	-7.899	0.979	15.046	0	-1.953	-1.11E-06	-8.365	-4.93E-06	1.04E-06	9.53E-06	1.03E-05	8.18E-05	-1.02E-06	-3.92E-06
		Moyenne	<LD	<LD	16.761	132.66	<LD	<LD	1.04E-06	1.04E-06	1.03E-05	8.18E-05	<LD	<LD	<LD	
515760	0.1422 0.127 0.1295	R1	-8.120	1.101	35.685	25.585	-1.908	-5.01E-06	6.90E-07	2.20E-05	1.58E-05	1.58E-05	-1.18E-06	-1.18E-06	-3.41E-06	
		R2	1.681	2.281	40.203	27.990	21.72	-0.818	1.04E-06	1.41E-06	2.48E-05	1.73E-05	1.34E-05	-3.82E-07	-2.66E-06	
		R3	-3.035	1.481	21.167	4.609	23.69	-1.411	-6.983	-1.87E-06	9.15E-07	1.31E-05	2.85E-06	1.46E-05	-8.71E-07	-4.31E-06
		Moyenne	<LD	1.621	32.352	19.395	22.70	<LD	1.00E-06	2.00E-05	1.20E-05	1.40E-05	<LD	<LD	<LD	
514860	0.1384 0.1295 0.132	R1	0	1.190	16.120	-2.674	-0.753	-6.002	0.00E+00	7.36E-07	9.97E-06	-1.65E-06	1.36E-05	-4.65E-07	-3.71E-06	
		R2	5.132	3.052	38.752	8.708	50.96	-2.105	3.17E-06	1.89E-06	2.40E-05	5.39E-06	3.15E-05	3.02E-05	-1.30E-06	
		R3	23.024	1.316	11.691	-4.609	0	-0.793	-4.793	1.42E-05	8.14E-07	7.23E-06	-2.85E-06	0.00E+00	-4.90E-07	
		Moyenne	9.385	1.853	22.188	<LD	24.31	<LD	5.81E-06	1.15E-06	1.37E-05	<LD	1.50E-05	<LD	<LD	
516600	0.127 0.1333 0.1295	R1	37.689	0.447	-1.409	0	-1.277	-7.574	2.32E-05	2.75E-07	1.69E-07	0.00E+00	0.00E+00	-7.87E-07	-4.67E-06	
		R2	1.605	1.059	-0.593	205.433	43.45	1.028	-0.009	9.89E-07	6.41E-07	-3.86E-07	1.27E-04	2.68E-05	1.13E-06	
		R3	11.197	2.841	0	2.634	138.60	-0.814	-2.562	6.90E-06	1.75E-06	1.62E-06	8.54E-05	-5.63E-07	-1.58E-06	
		Moyenne	16.830	1.443	<LD	69.36	60.89	<LD	1.04E-05	8.89E-07	<LD	4.28E-05	3.74E-05	<LD		
517080	0.1283 0.141 0.1346	R1	15.698	0.494	-3.687	-9.635	-38.30	-1.088	9.87E-06	3.04E-07	-2.27E-06	-5.93E-06	-2.36E-05	-6.70E-07	-3.97E-06	
		R2	3.193	0.226	-9.219	-20.627	-149.95	-1.532	1.97E-06	1.39E-07	-5.66E-06	-1.27E-05	-9.24E-05	-9.43E-07	-3.96E-06	
		R3	20.456	3.240	21.780	1.733	153.79	-0.403	1.26E-05	2.00E-06	1.34E-05	1.07E-06	9.47E-05	-2.48E-07	<LD	
		Moyenne	13.116	1.320	<LD	<LD	<LD	8.08E-06	8.13E-07	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		

2) DGT-0.4mm

Temps de déploiement (minutes)	Épaisseur de gel (Dg) (cm)	STATION	II Masse de métal accumulée dans la résine (ng)-corrige pour les blancs													
			I- Flux du métal ng M ² /cm ² s													
REPLICATA		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
516540	0.0546 0.0546 0.0546	R1	-10.426	0.775	28.170	18.799	-59.00	0	2.187	-6.43E-06	4.78E-07	1.74E-05	1.16E-05	-3.64E-05	0.00E+00	
		R2	-11.150	0.464	10.257	0	48.973	0	0	-8.87E-06	2.66E-07	6.32E-06	-9.93E-06	3.02E-05	0.00E+00	
		R3	-12.922	1.742	35.864	0	28.39	2.278	5.086	-7.97E-06	1.07E-06	2.22E-05	0.00E+00	1.40E-05	3.14E-06	
		Moyenne	<LD	0.953	24.797	9.400	<LD	17.084	2.428	<LD	1.53E-05	5.80E-06	<LD	1.05E-05	1.50E-06	
515760	0.04826 0.04826 0.0467	R1	-10.164	3.627	69.046	39.815	189.25	5.113	10.649	-6.28E-06	2.24E-06	4.29E-05	2.46E-05	1.17E-04	3.16E-06	
		R2	-13.111	3.173	58.949	58.211	219.96	0	5.771	-8.10E-06	1.96E-06	3.84E-05	3.59E-05	1.35E-04	3.56E-06	
		R3	-15.041	2.541	55.639	39.587	199.88	0.558	16.883	-9.29E-06	1.57E-06	3.44E-05	2.44E-05	1.23E-04	3.44E-07	
		Moyenne	<LD	3.113	61.331	45.871	202.70	11.034	<LD	1.92E-06	3.79E-05	2.83E-05	1.25E-04	1.17E-06		
514860	0.05715 0.05715 0.05334	R1	-7.313	4.623	26.742	41.146	-32.17	3.030	10.636	-4.52E-06	2.86E-06	1.65E-05	2.55E-05	-1.99E-05	1.87E-06	
		R2	-11.547	1.235	36.867	19.108	110.51	-0.141	5.996	-7.14E-06	7.64E-07	2.28E-05	1.18E-05	6.84E-05	-8.73E-08	
		R3	-16.120	0	9.946	0	-74.89	-1.162	0	-9.97E-06	0.00E+00	6.15E-06	0.00E+00	-4.63E-05	-7.19E-07	
		Moyenne	<LD	1.952	24.519	20.085	<LD	5.541	<LD	1.21E-06	1.52E-05	1.24E-05	<LD	<LD		

Coefficient de diffusion dans l'eau à 14C (10⁻⁶cm²/s)

[Métal labile] dans échant. (ng/L)

Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
3 67E-06	4 32E-06	4 20E-06	4 53E-06	4 42E-06	4 43E-06	5 85E-06	39.3	33.16	148.21	2777.5	4.57	-0.80	0.562	0.707	5.19	11.69	42.16	-0.274	0.00	0.00
							-183.4	19.07	743.01	2756.6	165.30	-30.82	0.707	0.707	5.19	11.69	42.16	-0.274	0.00	0.00
							<LD	31.31	303.04	286.41	2417.8	<LD	<LD	0.323	5.16	4.66	36.98	<LD	<LD	<LD
							-184.3	22.38	746.04	495.92	-37.82	-0.83	0.379	0.379	12.71	7.80	7.63	-0.336	-0.40	-0.40
							35.9	41.41	750.65	484.55	385.4	-10.94	-57.76	0.702	12.79	7.63	5.90	-0.087	-0.28	-0.28
							-68.1	27.42	403.01	81.36	428.5	-25.47	-95.45	0.465	6.87	1.28	6.55	-0.227	-0.46	-0.46
							<LD	30.40	633.23	353.94	407.0	<LD	<LD	0.515	10.79	5.57	6.22	<LD	<LD	<LD
							0	23.58	328.56	-50.53	425.4	-14.54	-87.83	0.400	5.60	-0.80	6.51	-0.129	-0.42	-0.42
							112.0	56.60	739.08	153.97	923.6	-28.83	2.15	0.959	12.59	2.42	14.13	0.00	-0.14	-0.14
							512.2	24.88	227.28	-83.07	0.0	-14.61	-66.89	0.422	3.87	-1.31	0.00	-0.130	-0.32	-0.32
							208.1	35.02	431.65	<LD	448.7	<LD	<LD	4.00	0.984	7.35	<LD	<LD	<LD	<LD
							804.0	8.10	-26.26	0.00	0.0	-22.56	-101.37	15.46	0.137	-0.45	0.00	-0.201	-0.49	-0.49
							35.9	19.77	-11.61	3728.64	807.9	33.90	-0.13	0.68	0.335	-0.20	58.64	12.36	0.302	0.00
							243.6	52.51	46.42	2503.4	-16.47	-34.96	4.68	0.890	0.73	38.29	-0.146	-0.17	-0.17	-0.17
							361.2	26.79	<LD	1257.88	1103.8	<LD	<LD	6.85	0.454	<LD	18.79	16.86	<LD	<LD
							338.0	9.03	-69.36	-188.07	-684.7	-18.42	-87.86	8.50	0.153	-1.18	-2.64	-10.47	-0.173	-0.42
							75.6	4.55	-190.61	-395.42	-2946.2	-30.03	-95.48	1.45	0.077	-3.25	-6.22	-45.06	-0.267	-0.46
							462.1	62.18	429.90	31.72	2884.4	-7.54	8.89	1.054	7.32	0.50	44.12	-0.067	0.00	0.00
							281.9	25.26	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5.61	0.428	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Coefficient de diffusion dans l'eau à 14C (10⁻⁶cm²/s)

[Métal labile] dans échant. (ng/L)

Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
3 67E-06	4 32E-06	4 20E-06	4 53E-06	4 42E-06	4 43E-06	5 85E-06	95.6	6.04	225.8	138.7	-449.4	0.00	12.64	-1.84	0.102	3.85	2.20	-8.87	0.000	0.061
							-102.3	3.81	82.2	0.0	-122.6	372.14	0.00	-1.97	0.061	1.40	0.00	-1.88	3.311	0.000
							-116.5	13.57	288.3	0.0	223.4	17.31	29.27	-2.28	0.230	4.81	0.00	3.45	0.154	0.141
							<LD	7.74	186.8	69.9	<LD	129.82	13.87	<LD	0.131	3.38	1.10	<LD	1.155	0.067
							-82.5	25.02	492.4	261.9	1275.9	34.36	54.25	-1.59	0.424	8.39	4.12	19.52	0.306	0.262
							-106.5	21.88	418.3	382.9	1476.3	0.00	29.40	-2.05	0.371	7.13	6.03	22.58	0.000	0.142
							-118.2	16.96	382.0	252.0	1304.0	3.63	82.23	-2.27	0.288	6.51	3.97	19.85	0.032	0.387
							<LD	21.28	430.9	298.9	1352.1	12.67	55.29	<LD	0.361	7.34	4.70	20.68	0.113	0.287
							-70.4	37.83	225.1	321.1	-257.3	24.18	64.27	-1.35	0.641	3.83	5.05	-3.94	0.215	0.310
							-111.2	10.11	310.3	149.1	883.8	-1.13	36.17	-2.14	0.171	5.29	2.35	13.52	-0.010	0.175
							-144.9	0.00	78.1	0.0	-559.0	-8.68	0.00	-2.79	0.000	1.33	0.00	-6.55	-0.077	0.000
							<LD	15.98	204.5	156.7	<LD	<LD	33.48	<LD	0.271	3.48	2.47	<LD	<LD	0.162

SÉRIE B

1) DGT-1mm

Temps de déploiement (minutes)	Épaisseur de gel (Dg) (cm)	STATION	Masse de métal accumulée dans la résine (ng)													
			Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
517500	0.13081		0.228	3.406	18.82	13.72	-381.27	-0.305	-38.319	1.39E-07	2.10E-06	1.15E-05	8.44E-06	-2.35E-04	-1.87E-07	-2.38E-05
	0.13208		0.000	0.349	-0.81	-7.39	-288.53	-0.326	-43.143	0.00E+00	2.19E-07	-3.77E-07	-4.93E-06	-1.27E-04	-3.86E-07	-2.68E-05
	0.13589		0.124	0.415	-21.54	-13.01	-440.03	-0.627	-41.719	7.64E-08	2.99E-07	-1.33E-05	-8.00E-06	-2.71E-04	-3.96E-07	-2.57E-05
	0.13716		0.652	1.228	0.18	3.31	-556.53	-0.479	-34.893	4.01E-07	7.56E-07	1.11E-07	2.03E-06	-3.30E-04	-2.95E-07	-2.15E-05
	Moyenne		0.251	1.348	<LD	<LD	-479.00	-0.219	-39.865	1.60E-08	1.34E-07	8.30E-07	<LD	<LD	<LD	<LD
517740	0.13843		0.026	2.184	28.22	-479.00	-0.305	-35.175	2.86E-07	1.51E-06	1.73E-05	2.31E-05	-3.45E-04	-1.87E-07	-2.16E-05	
	0.1397		0.432	2.451	29.14	-560.83	-0.428	-42.888	-1.48E-06	5.60E-07	7.34E-06	3.65E-04	-3.85E-04	-2.62E-07	-2.64E-05	
	0.13843		-2.388	0.911	11.93	-628.88	-0.428	-44.559	-1.48E-06	5.60E-07	7.34E-06	3.65E-04	-3.85E-04	-2.62E-07	-2.64E-05	
	0.13716		-1.323	1.474	26.24	-618.11	-0.428	-44.559	-1.48E-06	5.60E-07	7.34E-06	3.65E-04	-3.85E-04	-2.62E-07	-2.64E-05	
	Moyenne		<LD	1.755	22.10	32.53	-653.80	-0.428	-44.559	-1.48E-06	5.60E-07	7.34E-06	3.65E-04	-3.85E-04	-2.62E-07	-2.64E-05
519120	0.13335		4.583	1.042	10.62	6.21	-653.80	-0.428	-44.559	-1.48E-06	5.60E-07	7.34E-06	3.65E-04	-3.85E-04	-2.62E-07	
	0.13395		-1.169	0.328	-5.59	-9.80	-721.12	-0.815	-45.791	-7.17E-07	2.00E-07	-3.43E-06	-8.01E-06	-4.42E-04	-5.00E-07	
	0.1397		-0.886	0.663	-9.78	-5.88	-609.24	-0.869	-39.112	-5.44E-07	4.07E-07	-6.01E-06	-3.74E-06	-3.74E-06	-5.40E-05	
	0.14351		-1.965	0.631	3.91	0.77	-507.77	-0.815	-42.539	-1.21E-06	3.78E-07	2.40E-06	4.70E-07	-3.12E-04	5.00E-07	
	Moyenne		<LD	1.540	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
517680	0.13462		-0.684	1.134	2.13	-5.81	-656.12	-0.869	-42.055	-4.20E-07	6.97E-07	1.31E-06	-3.57E-06	-4.04E-04	-5.35E-07	
	0.13462		4.447	1.044	5.12	3.60	-712.45	0.018	-42.888	2.75E-07	6.42E-07	3.15E-06	2.22E-06	-4.30E-04	1.10E-08	
	0.13208		3.440	1.913	8.58	2.19	-632.42	-1.084	-41.874	1.12E-06	1.18E-06	5.28E-06	1.39E-06	-3.89E-04	-6.67E-07	
	0.13208		-1.146	0.200	0.00	-9.90	-587.50	-1.447	-40.227	-7.05E-07	1.23E-07	0.00E+00	-8.09E-06	-3.81E-04	-8.90E-07	
	Moyenne		0.514	1.073	3.96	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
517140	0.12446		-2.375	0.335	-5.48	-3.29	-589.78	-0.882	-40.321	-1.48E-06	2.07E-07	-3.38E-06	-3.63E-04	-5.43E-07		
	0.13589		-0.106	0.520	-3.99	-8.01	-878.87	-1.191	-45.226	-6.51E-08	3.20E-07	-2.45E-06	-4.93E-06	-4.18E-04		
	0.127		4.270	1.690	10.76	2.23	-487.01	-1.071	-41.410	2.83E-06	1.04E-06	6.64E-06	3.00E-04	-6.59E-07		
	0.1684		-3.042	0.00	-17.29	-15.94	-754.13	-1.097	-47.430	-1.87E-06	0.00E+00	1.68E-05	-8.81E-05	-4.64E-04		
	Moyenne		<LD	0.540	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		

2) DGT-0.4mm

Temps de déploiement (minutes)	Épaisseur de gel (Dg) (cm)	STATION	Masse de métal accumulée dans la résine (ng)													
			Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
517500	0.05334		0.925	1.48	17.90	3.43	-236.57	0.00	-16.67	5.89E-07	1.17E-07	1.10E-05	2.11E-06	-1.46E-04	0.00E+00	-1.03E-05
	0.04953		3.744	2.03	27.41	7.77	-131.35	0.326	-16.05	2.30E-06	1.25E-06	1.89E-05	4.78E-06	-8.08E-05	2.01E-07	-9.89E-06
	0.0508		1.711	2.25	13.85	2.78	-279.46	0.084	-18.30	1.05E-06	1.39E-06	8.59E-06	1.71E-06	-1.72E-04	5.17E-08	-1.13E-05
	0.05588		0.00	2.02	37.66	5.28	-251.27	0.232	-16.50	0.00E+00	1.24E-06	2.32E-05	3.25E-06	-1.55E-04	1.43E-07	-1.02E-05
	Moyenne		1.595	1.85	24.21	4.82	<LD	0.160	<LD	9.82E-07	1.20E-06	1.49E-05	2.96E-06	<LD	9.87E-08	<LD
517740	0.04953		0.917	2.84	83.22	31.47	-85.78	1.804	-13.47	5.84E-07	1.81E-06	3.89E-05	1.84E-05	-5.28E-05	1.11E-06	-8.29E-06
	0.04699		3.254	8.22	89.29	41.05	-55.78	0.299	-13.37	2.00E-06	5.06E-06	5.49E-05	2.53E-05	-3.43E-05	1.84E-07	-8.29E-06
	0.04826		4.716	12.49	98.07	56.10	-86.02	0.420	-17.50	2.90E-06	7.68E-06	6.03E-05	3.49E-05	-6.03E-05	2.59E-07	-8.22E-06
	0.04699		1.089	3.00	55.59	15.05	2.01	0.00	-17.50	6.70E-07	1.84E-06	3.42E-05	9.28E-06	1.24E-06	0.00E+00	-1.08E-05
	Moyenne		2.494	6.66	76.54	35.92	<LD	0.631	<LD	6.53E-06	4.10E-06	4.71E-05	2.21E-05	<LD	3.88E-07	<LD
519120	0.05334		1.232	1.89	41.70	3.08	-224.71	0.675	-11.27	7.56E-07	1.16E-06	2.56E-05	1.81E-06	-1.38E-04	4.14E-07	2.37E-05
	0.05969		4.422	4.04	115.78	9.40	-241.38	0.030	-14.63	2.71E-06	2.48E-06	7.10E-05	5.78E-06	-1.48E-04	1.85E-08	-8.97E-06
	0.05481		1.023	2.11	27.49	0.10	-217.78	0.675	1.25	6.28E-07	1.29E-06	1.69E-05	5.98E-08	-1.34E-04	4.14E-07	
	0.05207		2.704	1.51	19.74	24.27	-148.11	0.00	-11.27	1.66E-06	9.23E-07	1.21E-05	1.49E-05	-9.09E-05	0.00E+00	
	Moyenne		2.345	2.39	51.18	9.21	<LD	0.345	<LD	1.44E-06	1.46E-06	3.14E-05	5.65E-06	<LD	2.12E-07	<LD
517680	0.06096		0.728	1.01	19.89	-0.67	-118.37	-0.487	-20.02	4.47E-07	6.19E-07	1.22E-05	-4.11E-07	-7.28E-05	-2.87E-07	-1.23E-05
	0.05334		1.285	1.51	29.78	-0.67	-154.92	-0.413	-20.72	7.91E-07	9.30E-07	1.83E-05	-9.54E-05	-2.54E-07	-1.27E-05	
	0.05842		-0.959	1.36	20.03	-2.86	-313.02	-0.534	-22.19	-5.90E-07	8.30E-07	1.23E-05	-1.78E-06	-1.93E-04	-3.29E-07	
	0.05334		-0.599	1.37	17.79	-2.78	-333.17	-0.490	-20.31	-3.68E-07	8.44E-07	1.09E-05	-1.70E-06	-2.05E-04	-2.46E-07	
	Moyenne		0.114	1.31	19.24	<LD	<LD	<LD	<LD	6.99E-08	8.07E-07	1.18E-05	<LD	<LD	<LD	
517140	0.04953		-0.819	1.70	24.17	-3.52	-367.56	-0.400	-19.10	-5.04E-07	1.05E-06	1.48E-05	-3.17E-06	-2.28E-04	-2.48E-07	
	0.04826		4.930	2.59	27.35	15.81	-290.58	0.111	-19.10	3.04E-06	1.59E-06	1.68E-05	9.73E-06	-1.78E-04	6.83E-08	
	0.05508		6.740	3.41	20.12	6.02	-335.63	-0.467	-18.43	4.15E-06	2.10E-06	1.24E-05	3.71E-06	-2.07E-04	-2.86E-07	
	0.05842		-1.382	0.68	6.12	-8.17	-331.02	-0.581	-19.36	-8.39E-07	4.21E-07	3.77E-06	-5.09E-06	-2.04E-04	-1.19E-05	
	Moyenne		2.372	1.66	20.79	2.54	<LD	<LD	<LD	1.46E-06	1.02E-06	1.28E-05	1.58E-06	<LD	<LD	

Coefficient de diffusion dans l'eau à 14C (10⁻⁶cm²/s)

[Métal labile] dans l'eau (ng/L)													[Métal labile] dans échant. (nM)												
Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb					
3 87E-06	4 32E-06	4 20E-06	4 53E-06	4 42E-06	4 43E-06	5 85E-06	4 96	63 47	356 92	243 81	-6944 0	-5273 3	-5995 5	0 10	1 08	6 08	3 84	-106 2	-106 2	-2 55					
							0 00	6 57	-11 86	-132 61	-3798 0	-5 6	-599 5	0 00	0 11	-0 20	-2 09	-58 1	-0 05	-2 88					
							2 83	8 03	-428 95	-240 13	-8325 5	-11 8	-596 4	0 05	0 14	-7 31	-3 78	-127 3	-0 11	-2 88					
							15 00	23 99	3 62	61 59	-10246 1	-9 1	-503 5	0 29	0 41	0 08	0 97	-157 7	-0 08	-2 43					
							5 70	25 51	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0 11	0 43	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD					
							0 60	43 08	482 80	-9227 9	42 2	-580 3	-516 7	0 01	0 73	14 41	7 75	-14 1	0 38	-2 80					
							10 11	48 75	575 82	713 22	-10905 4	-9 9	-516 7	0 19	0 83	9 81	11 22	-166 8	-0 05	-2 48					
							-55 64	17 95	241 84	0 00	-12072 9	-8 2	-624 3	-1 07	0 30	4 12	0 00	-184 7	-0 07	-3 01					
							-30 42	28 78	527 12	628 93	-11788 5	202 5	-635 4	-0 59	0 49	8 88	9 90	-180 5	1 80	-3 07					
							<LD	34 63	448 26	458 73	57 7	<LD	<LD	<LD	0 59	7 64	7 22	<LD	<LD	<LD					
							102 15	206 88	112 11	-12100 9	48 5	-581 0	-1 86	0 00	3 52	1 76	-185 1	0 41	<LD	<LD					
							-26 05	6 18	-108 83	-176 91	-13346 9	-15 1	-640 3	-0 50	0 10	-1 85	-2 78	-204 1	-0 13	-3 09					
							-20 70	13 16	-199 78	-107 54	-11613 1	-16 6	-573 0	-0 40	0 22	-3 40	-1 69	-150 7	-0 15	-2 77					
							-47 15	12 86	81 91	14 89	-10114 2	-16 2	-840 2	-0 81	0 22	1 40	0 23	-154 7	-0 14	-3 09					
							2 06	10 73	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0 04	0 18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD					
							-15 42	21 73	41 92	-106 13	-12293 6	-16 2	-585 4	-0 30	0 37	0 71	-1 67	-188 0	-0 14	-2 87					
							10 08	20 01	100 86	65 84	-13349 1	0 3	-607 2	0 19	0 34	1 72	1 04	-204 2	0 00	-2 93					
							76 17	35 96	166 01	39 29	-11625 9	-19 9	-583 0	1 46	0 61	2 83	0 62	-177 8	-0 18	-2 81					
							-25 37	3 78	0 00	-177 84	-10800 1	-26 5	-558 7	-0 49	0 06	0 00	-2 80	-165 2	-0 24	-2 70					
							<LD	20 37	77 23	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0 35	1 32	<LD	<LD	<LD	<LD					
							-49 61	5 95	-100 03	-55 70	-10227 5	-13 3	-528 3	-0 95	0 10	-1 70	-0 88	-156 4	-0 14	-2 55					
							-2 41	10 07	-79 41	-147 95	-12855 1	-22 5	-647 0	-0 05	0 17	-1 35	-2 33	-198 6	-0 20	-3 12					
							90 99	30 60	200 66	38 51	-8817 5	-18 9	-553 6	1 75	0 52	3 42	0 61	-131 8	-0 17	-2 67					
							-65 95	0 00	-426 62	-364 85	-17694 2	-25 7	-840 8	-1 65	0 00	-7 27	-5 74	-270 6	-0 23	-4 06					

Coefficient de diffusion dans l'eau à 14C (10⁻⁶cm²/s)

[Métal labile] dans l'eau (ng/L)													[Métal labile] dans échant. (nM)												
Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb					
3 87E-06	4 32E-06	4 20E-06	4 53E-06	4 42E-06	4 43E-06	5 85E-06	8 27	11 32	139 9	24 85	-1756 7	0 00	-93 54	0 159	0 192	2 38	0 39	-26 87	0 000	-0 451					
							31 10	14 38	198 9	52 28	-905 8	2 24	-83 64	0 588	0 243	3 38	0 82	-13 86	0 020	-0 404					
							14 58	16 31	103 1	19 22	-1876 6	0 99	-97 78	0 280	0 276	1 76	0 30	-30 23	0 005	-0 472					
							0 00	16 06	308 5	40 11	-1955 0	1 80	-98 87	0 000	0 272	5 26	0 63	-29 90	0 016	-0 468					
							13 48	14 51	187 6	34 12	<LD	1 16	<LD	<LD	0 246	3 20	0 54	<LD	0 010	<LD					
							7 61	20 72	458 6	211 68	-591 1	12 41	-1 146	0 148	0 351	7 81	3 33	-9 04	0 110	<LD					
							25 63	55 00	614 5	261 98	-364 8	1 85	-66 57	0 493	0 932	10 47	4 12	-5 56	0 017	-0 321					
							38 15	85 79	693 2	367 66	-658 3	2 81	-87 82	0 734	1 454	11 81	5 79	-10 07	0 025	-0 327					
							8 59	20 05	382 6	96 05	13 2	0 00	-86 49	0 165	0 340	6 52	1 51	0 20	0 000	-0 417					
							18 99	45 39	537 2	234 34	<LD	4 29	<LD	0 384	0 769	9 15	3 69	<LD	0 038	<LD					
							10 98	14 31	324 9	22 25	-1663 6	4 99	215 67	0 211	0 243	5 53	0 35	-25 44	0 044	1 041					
							44 12	34 21	1009 5	75 96	-1998 8	0 25	-91 57	0 848	0 560	17 20	1 20	-30 59	0 002	-0 442					
							9 34	16 36	219 3	0 72	-1850 5	5 11	7 18	0 180	0 277	3 74	0 01	25 25	0 045	0 035					
							23 54	11 13	150 2	171 15	-1070 4	0 00	-61 54	0 453	0 189	2 56	2 89	-16 37	0 000	-0 297					
							21 99	19 00	425 9	67 52	<LD	<LD	<LD	17 44	0 423	0 322	7 28	1 06	<LD	0 023					
							7 42	8 73	177 6	-5 53	-1004 4	-3 85	-126 32	0 143	0 148	3 03	-0 09	-15 36	-0 035	-0 619					
							11 49	11 49	232 7	-1150 2	-3 06	-119 20	0 221	0 195	3 96	1 75	-0 27	-17 59	-0 027	-0 581					
							-9 39	11 28	171 4	-22 68	-2545 2	-4 33	-136 35	-0 181	0 191	2 92	-0 36	-38 83	-0 039	-0 658					
							-5 35	10 42	139 0	-20 03	-2473 5	-2 98	-113 84	-0 103	0 177	2 37	-0 32	-37 83	-0 028	-0 550					
							1 04	10 48	180 2	<LD	<LD	<LD	<LD	0 020	0 176	3 07	<LD	<LD	<LD	<LD					
							-8 81	12 01	175 5	-23 68	-2535 6	-2 76	-81 05	0 131	0 204	2 99	-0 37	-38 78	-0 024	-0 468					
							39 92	17 79	193 8	103 70	-1953 7	0 74	-87 05	0 768	0 302	3 30	1 63	-29 86	0 007	-0 468					
							63 20	27 17	164 8	45 76	-2613 1	-3 63	-108 43	1 215	0 461	2 81	0 72	-39 97	-0 032	-0 523					
							-13 35	5 99	52 4	-64 88	-2994 4	-4 56	-119 06	-0 257	0 096	0 89	-1 02	-41 21	-0 041	-0 575					
							20 74	15 67	146 6	15 23	<LD	<LD	<LD	0 398	0 266	2 50	0 24	<LD	<LD	<LD					

Annexe 4: Tableaux synthèse- Flux de métaux

Mesures *in situ*

1) Série A

Flux des métaux de la série A ¹

Flux du métal ng M2+ /cm2*s										
Épaisseur de gels = 1mm										
Station / Métal	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb			
STATION 1	< LD	1 0E-06 ± 4 0E-07	9 5E-06 ± 3 5E-07	1 0E-05 ± 1 4E-05	8 2E-05 ± 1 2E-05	< LD	< LD			< LD
STATION 2	< LD	1 0E-06 ± 3 7E-07	2 0E-05 ± 6 1E-06	1 2E-05 ± 7 9E-06	1 4E-05 ± 8 8E-07	< LD	< LD			< LD
STATION 3	5 8E-06 ± 7 5E-06	1 1E-06 ± 6 4E-07	1 4E-05 ± 9 0E-06	< LD	1 9E-05 ± 1 6E-05	< LD	< LD			< LD
STATION 4	1 0E-05 ± 1 2E-05	8 9E-07 ± 7 7E-07	< LD	4 3E-05 ± 7 3E-05	3 7E-05 ± 4 4E-05	< LD	< LD			< LD
STATION 5	8 1E-06 ± 5 5E-06	8 1E-07 ± 1 0E-06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD			< LD

Flux du métal ng M2+ /cm2*s										
Épaisseur de gels = 0.4 mm										
Station/Métal	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb			
STATION 1	< LD	6 1E-07 ± 4 1E-07	1 5E-05 ± 8 1E-06	5 8E-06 ± 8 2E-06	< LD	1 1E-05 ± 1 7E-05	1 5E-06 ± 1 6E-06			
STATION 2	< LD	1 9E-06 ± 3 4E-07	3 8E-05 ± 4 4E-06	2 8E-05 ± 6 6E-06	1 3E-04 ± 9 3E-06	1 2E-06 ± 1 7E-06	8 8E-06 ± 3 4E-06			
STATION 3	< LD	1 2E-06 ± 1 5E-06	1 5E-05 ± 8 4E-06	1 2E-05 ± 1 3E-05	< LD	< LD	3 4E-06 ± 3 3E-06			

¹ Les valeurs des flux ont été corrigées pour les blancs après avoir appliqué le test Q (rejet des valeurs suspectes)

1) Série B

Flux des métaux de la série B ¹

Flux du métal ng M2+ /cm2*s										
Épaisseur de gels = 1mm										
Station / Métal	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb			
STATION 1	1 5E-07 ± 1 7E-07	8 3E-07 ± 8 8E-07	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD			< LD
STATION 2	< LD	1 1E-06 ± 4 3E-07	1 4E-05 ± 5 5E-06	2 0E-05 ± 3 6E-06	< LD	< LD	< LD			< LD
STATION 3	< LD	3 3E-07 ± 1 1E-07	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD			< LD
STATION 4	< LD	6 6E-07 ± 4 3E-07	2 4E-06 ± 2 3E-06	< LD	< LD	< LD	< LD			< LD
STATION 5	< LD	3 9E-07 ± 4 5E-07	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD			< LD

Flux du métal ng M2+ /cm2*s										
Épaisseur de gels = 0.4 mm										
Station / Métal	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb			
STATION 1	9 8E-07 ± 9 8E-07	1 2E-06 ± 2 0E-07	1 5E-05 ± 6 5E-06	3 0E-06 ± 1 4E-06	< LD	9 9E-06 ± 9 0E-08	< LD			< LD
STATION 2	1 5E-06 ± 1 1E-06	4 1E-06 ± 2 8E-06	4 7E-05 ± 1 3E-05	2 2E-05 ± 1 1E-05	< LD	3 9E-07 ± 4 9E-07	< LD			< LD
STATION 3	1 4E-06 ± 9 7E-07	1 5E-06 ± 6 9E-07	3 1E-05 ± 2 7E-05	5 7E-06 ± 6 6E-06	< LD	2 1E-07 ± 2 3E-07	< LD			< LD
STATION 4	< LD	8 1E-07 ± 1 3E-07	1 2E-05 ± 3 3E-06	< LD	< LD	< LD	< LD			< LD
STATION 5	< LD	1 0E-06 ± 7 2E-07	1 3E-05 ± 5 8E-06	< LD	< LD	< LD	< LD			< LD

¹ Les valeurs des flux ont été corrigées pour les blancs après avoir appliqué le test Q (rejet des valeurs suspectes)

Mesures effectuées au laboratoire

3) Série C

Flux des métaux de la série C¹

Flux du métal ng MZ+ /cm2*s									
Station / Métal	Épaisseur de gels = 1mm								
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb		
STATION 1	3.7E-05 ± 5.5E-06	3.2E-05 ± 3.1E-06	2.8E-05 ± 3.8E-05	5.1E-05	6.2E-05	<LD	<LD	<LD	<LD
STATION 2	<LD	<LD	2.4E-04 ± 4.7E-05	<LD	1.5E-04 ± 1.4E-04	<LD	<LD	6.7E-05 ± 5.4E-05	<LD
STATION 3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4.4E-05 ± 9.0E-06	<LD
STATION 4	<LD	<LD	<LD	<LD	4.3E-05 ± 3.8E-05	<LD	<LD	<LD	<LD
STATION 5	<LD	<LD	5.1E-05	2.8E-05	1.6E-05	3.4E-06	1.4E-04 ± 2.1E-04	<LD	<LD

Épaisseur de gels = 0.4 mm									
Station / Métal	Épaisseur de gels = 0.4 mm								
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb		
STATION 1	<LD	<LD	2.9E-05 ± 1.4E-05	<LD	2.3E-04 ± 2.8E-04	<LD	<LD	<LD	<LD
STATION 2	<LD	<LD	7.8E-05 ± 4.7E-05	8.9E-05 ± 4.3E-05	4.8E-04 ± 6.1E-05	5.2E-06 ± 4.7E-06	<LD	<LD	<LD
STATION 3	<LD	<LD	4.8E-05 ± 2.7E-05	3.2E-05 ± 3.3E-05	1.2E-04 ± 4.8E-05	<LD	<LD	<LD	<LD
STATION 4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5.7E-06	1.3E-06	<LD	<LD
STATION 5	<LD	<LD	5.6E-05 ± 6.8E-05	<LD	<LD	4.8E-05	6.2E-05	<LD	<LD

¹Les valeurs des flux ont été corrigées pour les blancs après avoir appliqué le test Q (rejet des valeurs suspectes)

2) Série D

Flux des métaux de la série D¹

Flux du métal ng MZ+ /cm2*s									
Station / Métal	Épaisseur de gels = 1mm								
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb		
STATION 1	<LD	<LD	1.5E-05 ± 2.5E-05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
STATION 2	2.1E-06 ± 3.1E-06	8.3E-06 ± 9.3E-06	<LD	<LD	6.8E-04 ± 4.8E-05	<LD	<LD	<LD	<LD
STATION 3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4.1E-06 ± 3.1E-06	<LD	<LD	<LD
STATION 4	1.3E-06 ± 8.6E-07	<LD	<LD	1.6E-04 ± 1.1E-04	4.7E-04 ± 4.3E-04	<LD	6.6E-06 ± 1.1E-06	1.0E-05 ± 9.5E-06	<LD
STATION 5	<LD	<LD	2.4E-05 ± 3.6E-05	6.9E-05 ± 8.8E-05	8.2E-04 ± 8.0E-04	6.4E-07 ± 6.8E-07	1.0E-05 ± 9.5E-06	<LD	<LD

Épaisseur de gels = 0.4 mm									
Station / Métal	Épaisseur de gels = 0.4 mm								
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb		
STATION 1	<LD	<LD	8.7E-05 ± 8.4E-05	<LD	<LD	3.3E-07 ± 3.5E-08	<LD	<LD	<LD
STATION 2	<LD	<LD	1.6E-04 ± 8.7E-06	7.5E-05 ± 7.1E-05	9.6E-04 ± 3.6E-04	1.5E-05 ± 5.7E-06	2.3E-05 ± 1.4E-05	1.9E-05 ± 2.5E-06	<LD
STATION 3	<LD	<LD	<LD	1.8E-04 ± 1.9E-04	6.5E-04 ± 1.5E-04	7.8E-07 ± 2.5E-07	1.9E-05 ± 2.5E-06	1.1E-05 ± 1.1E-05	<LD
STATION 4	<LD	<LD	2.8E-05 ± 1.6E-05	1.4E-04 ± 9.1E-05	7.9E-04 ± 1.2E-03	4.0E-06 ± 1.9E-07	7.7E-06 ± 1.9E-06	<LD	<LD
STATION 5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

¹Les valeurs des flux ont été corrigées pour les blancs après avoir appliqué le test Q (rejet des valeurs suspectes)