

Hanbin Xue, Andrea Oestreich, David Kistler et Laura Sigg

Sous quelle forme se trouve le cuivre dans les lacs et les cours d'eau?



Hanbin Xue

Pour une concentration totale de cuivre donnée, la concentration d'ions libres de cuivre peut considérablement varier selon les cours d'eau. Or, ces ions libres de cuivre sont particulièrement importants du point de vue écotoxicologique. Seules des méthodes analytiques indirectes élaborées permettent de les détecter.

Les apports de cuivre dans les cours d'eau proviennent de diverses sources, comme par exemple les conduites en cuivre, les eaux industrielles et le dégorgeement de terres agricoles. En Suisse, les concentrations de cuivre dépassent, dans la plupart des cours d'eau, les concentrations de provenance naturelle, à un degré plus ou moins élevé [1].

En tant que tel, le cuivre est un élément essentiel pour les organismes aquatiques. Mais c'est d'autre part un élément toxique, notamment pour les algues, si sa concentration est trop élevée. Pour évaluer l'effet du cuivre sur les organismes, il ne suffit toutefois pas de mesurer les concentrations totales de cuivre dans l'eau. Il faut également

déterminer les espèces chimiques sous lesquelles se présente le cuivre dissous. Différentes recherches ont ainsi démontré que la toxicité du cuivre pour les algues dépendait de la concentration d'ions métalliques «libres», c'est-à-dire d'ions métalliques dissous qui ne sont entourés que de molécules d'eau [2]. Le rapport entre les ions métalliques libres et la concentration totale de cuivre dissous (mentionnée sous $Cu_{dissous}$ sur les tableaux) dépend fortement de la composition de l'eau. Il dépend avant tout du pH et de la présence d'agents complexants organiques. Comparé à d'autres cations métalliques, le cuivre a en principe une forte tendance à se lier chimiquement

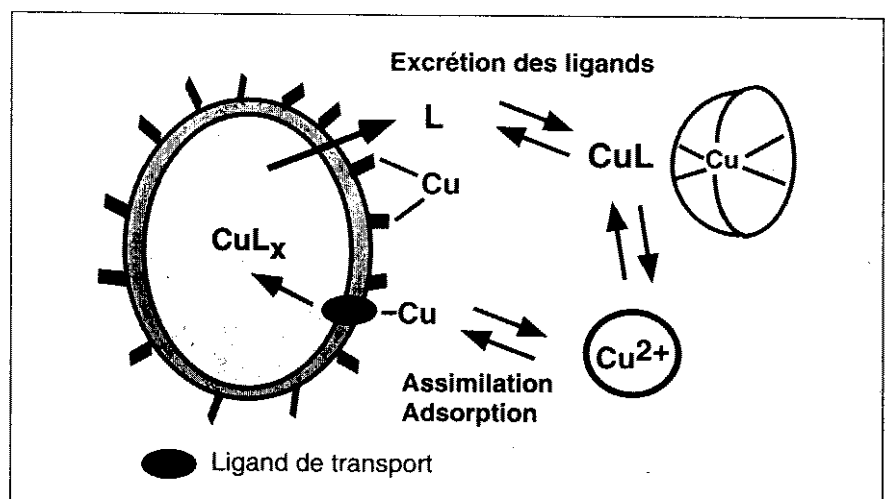


Fig. 1

Représentation schématique des interactions entre les algues et les ions métalliques.

L'effet sur les algues dépend de la concentration des ions de cuivre libres. CuL désigne un complexe de cuivre avec un ligand inconnu. CuL_x désigne des complexes se trouvant dans les cellules de, algues. L'absorption du Cu dans les cellules est probablement due à des ligands transporteurs. Les ligands excrétés par les cellules ne sont pas forcément identiques aux ligands transportant les ions de cuivre dans les cellules.

des complexants organiques. En d'autres termes, pour une concentration totale de cuivre donnée, la concentration d'ions de cuivre libres peut considérablement varier, compte tenu de la teneur en complexants organiques et du pH. Ces facteurs déterminent donc l'effet du cuivre sur les organismes.

Dans la nature, nombreux sont les composés organiques qui peuvent agir comme complexants organiques à l'égard du cuivre, mis à part les ligands inorganiques tels que le carbonate et l'hydroxyde. Il s'agit de produits de dégradation des substances organiques, tels que les acides aminés, les acides polymères humiques et fulviques. En outre, des ligands d'origine biologique encore plus spécifiques ne sont pas impossibles. Finalement, des ligands d'origine synthétique tels que le NTA (acide nitrilotriacétique) et l'EDTA (diamine d'éthylène tétraacétique) pourraient également jouer un rôle.

Pour évaluer les différences dans la complexation du cuivre, nous avons procédé à une analyse des ions de cuivre libres dans divers systèmes aquatiques (lacs et cours d'eau), forts différents du point de vue du degré de l'eutrophisation ou de la pollution due aux eaux usées.

Dans la plupart des cas, les méthodes simples ne suffisent pas pour l'étude de la spécification chimique. Il est nécessaire de recourir à des méthodes complexes et très sensibles pour analyser p. ex. la concentration d'ions libres dans des eaux à faible concentration totale de cuivre (entre env. 5×10^{-9} – 1×10^{-7} M). Dans notre travail, nous avons appliqué une méthode de substitution de ligands (voir ci-dessous) pour mesurer la concentration des ions de cuivre libres (désignés par la formule $[Cu^{2+}]$). Cette méthode permet de mesurer des $[Cu^{2+}]$ très faibles grâce au calcul des équilibres chimiques.

Ions de cuivre et algues

Les interactions possibles entre ions de cuivre et algues sont représentées schématiquement en fig. 1. Les ions de cuivre qui sont en équilibre avec

les différentes espèces complexes sont liés chimiquement à la surface des algues ainsi qu'à des ligands qui servent à l'absorption de métaux. Dans des eaux à concentration de cuivre élevée, davantage de cuivre se liera aux cellules. Les effets toxiques apparaissent lorsque les concentrations de cuivre sont élevées. Comme les ligands spécifiques aux algues sont en concurrence avec les ligands en solution, ces réactions dépendent de la concentration des ions de cuivre libres. Les forts ligands (le plus souvent des chélates) qui, en solution, lient le cuivre, pourraient en partie résulter du métabolisme des algues. La présence de ligands forts diminue l'effet toxique du cuivre.

Des effets toxiques sur les algues marines ont été constatés pour des concentrations de $[Cu^{2+}] = 10^{-12}$ – 10^{-10} [2, 3]. Un exemple est représenté en fig. 2. En présence de ligands forts tels que le Tris et l'EDTA, les $[Cu^{2+}] > 10^{-11}$ M ont un effet toxique sur les algues marines. Etant donné des concentrations totales différentes, l'effet toxique en présence de ces deux agents complexants puissants dépend de la concentration de cuivre libre ([3]). Les chiffres relatifs à la concentration toxique pour les algues d'eau douce sont encore peu connus.

Méthode d'analyse des ions de cuivre libres

La méthode utilisée ici se base sur la substitution des ligands, c'est-à-dire que le cuivre échange le ligand naturel inconnu sur lequel il est fixé contre un ligand connu. Pour analyser les ions de cuivre libres, on ajoute à un échantillon d'eau une certaine concentration de ligands connus (pyrocatechine) [4,5]. Ce ligand lie chimiquement une certaine part de cuivre en fonction de la concurrence avec les autres ligands naturels. Les complexes de pyrocatechine de cuivre formés peuvent être détectés par voltamétrie (cathodic stripping voltammetry). L'équilibre obtenu avec la pyrocatechine permet de calculer la concentration de cuivre libre ($[Cu^{2+}]$). Le $pCu = -\log [Cu^{2+}]$ se définit de

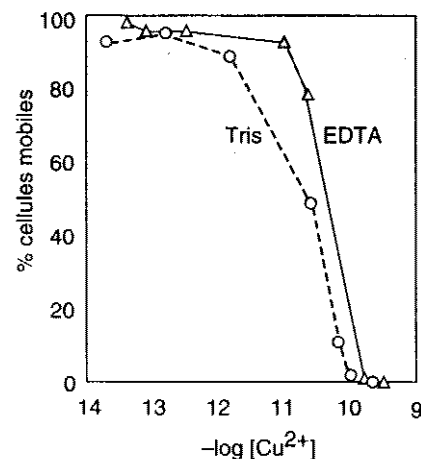


Fig. 2 Effet des concentrations de cuivre libre dans une étude toxicologique (Anderson et Morel [3]). La mobilité de l'algue *Gonyaulax tamarensis* est représentée en (comme?) fonction de la concentration de Cu^{2+} libre. La diminution de la proportion en cellules mobiles est un indicateur pour l'effet toxique.

manière analogue au pH. Pour une analyse complète des ligands naturels (concentration et stabilité des complexes), on procède au titrage d'un échantillon d'eau avec du cuivre. A chaque étape de titrage, c'est-à-dire à des concentrations totales de cuivre différentes, la concentration de cuivre libre est obtenue en fonction de la réaction avec la pyrocatechine.

Ions de cuivre libres dans différents lacs

L'analyse porte sur des échantillons prélevés dans des lacs très différents quant à leurs conditions environnantes (lacs du Plateau et lacs de montagne).

Le Greifensee et le Sempachersee sont des exemples typiques de petits lacs très eutrophes du Plateau suisse. Dans le Greifensee, la production primaire s'élève à env. 500 g de carbone par m^2 et par année, et dans le Sempachersee, à env. 300 g C/m^2 par année. Le pH de la zone eutrophe se situe env. entre 7.5–8.5. Dans le Greifensee et le Sempachersee, les échantillons ont été analysés en fonction des saisons [5]. A titre de comparaison, le lac des Quatre-Cantons – un lac oligotrophe – présente une production primaire faible, env. 150 g C/m^2 par année, mais un pH analogue.

Comme l'illustre le tableau 1, partie A, la complexation du cuivre est sem-

Partie		Date	pH spéciation	[Cu] _{tot}	[Cu ²⁺]	pCu	log ([Cu] _{tot} /[Cu ²⁺])	COD	
A	Productivité								
	Lac oligotrophe	gC/m ² -yr		nM	M			mg/L	
	Lac des Quatre-cantons	150	1991/94	8.0	9.1	14.9x10 ⁻¹⁵	14.0	6.15	1.0
	Lacs eutrophes								
	Greifensee	500	1993	8.0	15.8	1.7x10 ⁻¹⁵	15.0	7.36	3.6
	Sempachersee	350	1994	8.0	6.4	1.0x10 ⁻¹⁵	15.2	7.20	4.2
B	pH des lacs								
	Lacs acides								
	Laghetto Inferiore	6.0	Aug. 92	6.0	5.4	5.9x10 ⁻¹⁰	9.3	0.93	0.4
	Orta	7.0	Juillet 94	7.0	70.8	1.5x10 ⁻¹⁰	9.8	2.67	1.1
C	Rivières	Sites							
	Birse	Münchenstein	18.5.1993	8.0	28.2	1.26x10 ⁻¹⁴	13.9	6.34	2.0
	Birse	Münchenstein	6.7.1993	8.0	47.4	5.01x10 ⁻¹⁴	13.3	5.93	2.2
	Glatt	Niederglatt (après la STEP)	24.5.1993	8.0	31.3	7.9x10 ⁻¹⁴	13.1	5.61	3.6
	Glatt	Niederglatt (avant la STEP)	28.6.1993	8.0	20.0	1.6x10 ⁻¹⁴	13.8	6.11	3.5
	Glatt	Niederglatt (après la STEP)	28.6.1993	8.0	21.4	7.9x10 ⁻¹⁴	13.1	5.43	3.9
	Rhin	Rekingen	18.5.1993	8.0	10.0	1.0x10 ⁻¹⁵	15.0	6.95	1.8
	Rhin	Rekingen	6.7.1993	8.0	43.2	3.2x10 ⁻¹⁴	13.5	6.15	2.7
	Rhin	Village-Neuf	18.5.1993	8.0	10.1	4.0x10 ⁻¹⁶	15.4	7.40	1.8
	Rhin	Village-Neuf	6.7.1993	8.0	15.8	5.0x10 ⁻¹⁴	13.3	5.52	2.3

- a. b. 1
 1. complexation du cuivre dans les lacs et les cours d'eau:
 2. divers lacs (moyennes mesurées à divers moments dans les couches productives du lac)
 3. lacs acides (données sur la base d'échantillons instantanés)
 4. divers cours d'eau (échantillons instantanés)

[Cu]_{tot} désigne la concentration en solution (<0.45 μm), en nM (10⁻⁹ M);

[Cu²⁺] désigne les concentrations expérimentales des ions libres;
 pCu = -log [Cu²⁺]

Tableau pour le Greifensee et pour le Sempachersee. Dans ces deux lacs, on observe des concentrations de Cu²⁺ extrêmement faibles (10⁻¹⁵ M), en même temps que des rapports très élevés entre le cuivre total et le cuivre libre. En revanche, dans le lac des Quatre-Cantons, on trouve, pour une concentration totale de cuivre similaire, des chiffres nettement supérieurs pour le [Cu²⁺], puisque la différence est d'environ un facteur dix. Dans ces lacs, le cuivre se trouve à plus de 99% dans ces complexes organiques. La très forte complexation du cuivre doit être due à la présence de complexants très spécifiques, probablement d'origine natu-

relle. Ces résultats, auxquels s'ajoutent les observations de l'évolution saisonnière en fonction de la profondeur, montrent bien que la complexation du cuivre a un rapport avec la productivité des algues dans les lacs eutrophes [5]. Dans les eaux à forte productivité d'algues, le cuivre est plus fortement lié – par la concentration plus élevée de forts ligands. Ces forts ligands pourraient être des métabolites produits par les algues ou libérés lors de leur décomposition. La structure de ces forts ligands est encore inconnue.

A titre de comparaison avec ces lacs neutres et eutrophes, on a également analysé quelques échantillons extraits

de lacs de montagne, situés dans des roches cristallines. Les lacs de montagne examinés, situés dans la partie supérieure du val Maggia, se distinguent par des pH bas (env. 5–7), par des forces ioniques et des concentrations de substances nutritives faibles et, partant, par une faible productivité des algues. Le cuivre provient ici des eaux de pluie ainsi que de la teneur en cuivre naturelle de la roche. Les résultats du tableau 1, partie B, montrent que dans ces lacs, à leur pH naturel, la concentration de cuivre libre se situe env. à 10⁻¹⁰ M. Des conditions semblables peuvent également être observées dans le Lago Orta, en Italie (pH: environ

7.0), lac qui contenait une forte charge de cuivre par le passé. En comparaison avec les lacs eutrophes, on trouve dans ces lacs légèrement acides des degrés de complexation et des rapport entre le cuivre total et le cuivre libre beaucoup plus faibles. Ces phénomènes s'expliquent par le pH plus faible, ce qui diminue la complexation, ainsi que par la teneur plus faible en carbone organique et la productivité beaucoup plus faible des algues.

La comparaison entre ces différents lacs montre de façon impressionnante que les concentrations plus élevées en ions de Cu libres vont de pair avec des pH faibles, peu de matériel organique et peu d'algues.

Ions de cuivre libres dans différents cours d'eau

La spéciation du cuivre a été également étudiée dans plusieurs cours d'eau, afin d'identifier les facteurs dont elle dépend dans ces systèmes aquatiques [6]. Nous sommes partis de l'hypothèse que le déversement des eaux traitées par les STEP pouvait être la source de forts ligands. De plus, des processus biologiques de décomposition et d'élimination ont également lieu dans les cours d'eau. Les ligands forts pourraient également provenir d'un lac se trouvant dans le bassin versant du cours d'eau considéré. Quelques résultats typiques sont présentés au tableau 2, partie C. De manière générale, les concentrations totales de cuivre en solution ($1-7 \times 10^{-8}$ M) sont plus élevées dans les cours d'eau que dans les lacs. Le taux de complexation, exprimé en terme de rapport entre le cuivre total et le cuivre libre, est dans la plupart des cas plus faible dans les cours d'eau que dans les lacs eutrophes. On remarquera que le taux de complexation dans la Glatt, mesuré juste après un déversement de STEP, est pour ainsi dire inférieur au taux mesurable en amont de ce déversement. Il semble que les apports d'EDTA fournis par la station d'épuration ne jouent pas de rôle significatif pour la complexation du cuivre dans la Glatt. Ce faible effet de l'EDTA est

probablement dû à la concurrence des autres ligands naturels du cuivre, à la concurrence avec d'autres cations et à la présence de Fe(III)-EDTA [7] – le FeEDTA ne se substituerait que très lentement avec les autres cations.

Les cours d'eau examinés se distinguent par des teneurs différentes en carbone organique dissous (COD). Mais il n'y a aucun rapport entre le COD et l'ampleur de la complexation. La teneur en COD est par conséquent un critère beaucoup trop grossier pour pouvoir déterminer la présence de ligands spécifiques du cuivre.

Complexation et évaluation écotoxicologique

Les résultats obtenus par l'étude de la complexation du cuivre dans les lacs et les cours d'eau montrent que le cuivre est lié à des degrés très divers selon les eaux considérées. Pour une concentration de cuivre totale donnée, on constate que les concentrations des ions de cuivre libres varient considérablement en fonction de la nature et de la force

des ligands en présence. Les effets écologiques qu'entraînent ces différences au niveau de la concentration des ions de cuivre ne sont pas encore éclaircis, car on ignore encore beaucoup des concentrations idéales du cuivre et des autres métaux traces pour le métabolisme des algues d'eau douce. Quoiqu'il en soit, les concentrations de cuivre très basses qui ont été enregistrées dans les lacs eutrophes sont très certainement inférieures aux concentrations toxiques, tandis que les concentrations qui ont été mesurées dans les lacs de nature acide se situent probablement dans la zone toxique pour les organismes sensibles. De même, on ignore quelle influence les interactions entre les divers ions métalliques, par exemple les différences de proportion entre le cuivre et le zinc ou le manganèse, ont sur les algues et les autres organismes. Afin de parvenir à une meilleure compréhension de ces effets écotoxicologiques, il est indispensable de procéder à une analyse précise de la complexation, telle qu'elle a été exposée dans le présent article.

- [1] Behra, R., G. P. Genoni, L. Sigg. Wissenschaftliche Grundlagen für die Festlegung der Qualitätsziele für Metalle und Metalloide in Fließgewässern. Gas, Wasser, Abwasser, 73, 942-951 (1993).
- [2] Sunda, W. G.. Trace metal/phytoplankton interactions in the sea. In G. Bidoglio and W. Stumm (eds), Chemistry of Aquatic systems: Local and Global perspectives. Kluwer, Dordrecht (1994).
- [3] Anderson, D.M., Morel, F. M.M. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*, Limnol. Oceanogr. 23, 283, (1978)
- [4] Van den Berg, C. M. G. Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper(II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions. Mar. Chem. 15, 1-18 (1984).
- [5] Xue, H.-B., L. Sigg. Free cupric ion concentration and Cu(II) speciation in a eutrophic lake. Limnol. Oceanogr. 38, 1200-1213 (1993).
- [6] Oestreich, A. Freie Kupferionen in Schweizer Fließgewässern. Diplomarbeit ETH Zürich (1993).
- [7] Kari, F. G. Umweltverhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) unter spezieller Berücksichtigung des photochemischen Abbaus. Diss. ETH Nr. 10698 (1994).

Lauréat du prix ACS 1994

Franz-Günter Kari, EAWAG, a reçu le Graduate Student Award du Département de chimie environnementale de l'ACS (American Chemical Society) pour son travail de doctorat intitulé *Speciation and phototransformation of the organic complexing agent EDTA in sewage treatment and in surface waters.*

