

L'importance de la spéciation chimique en écotoxicologie

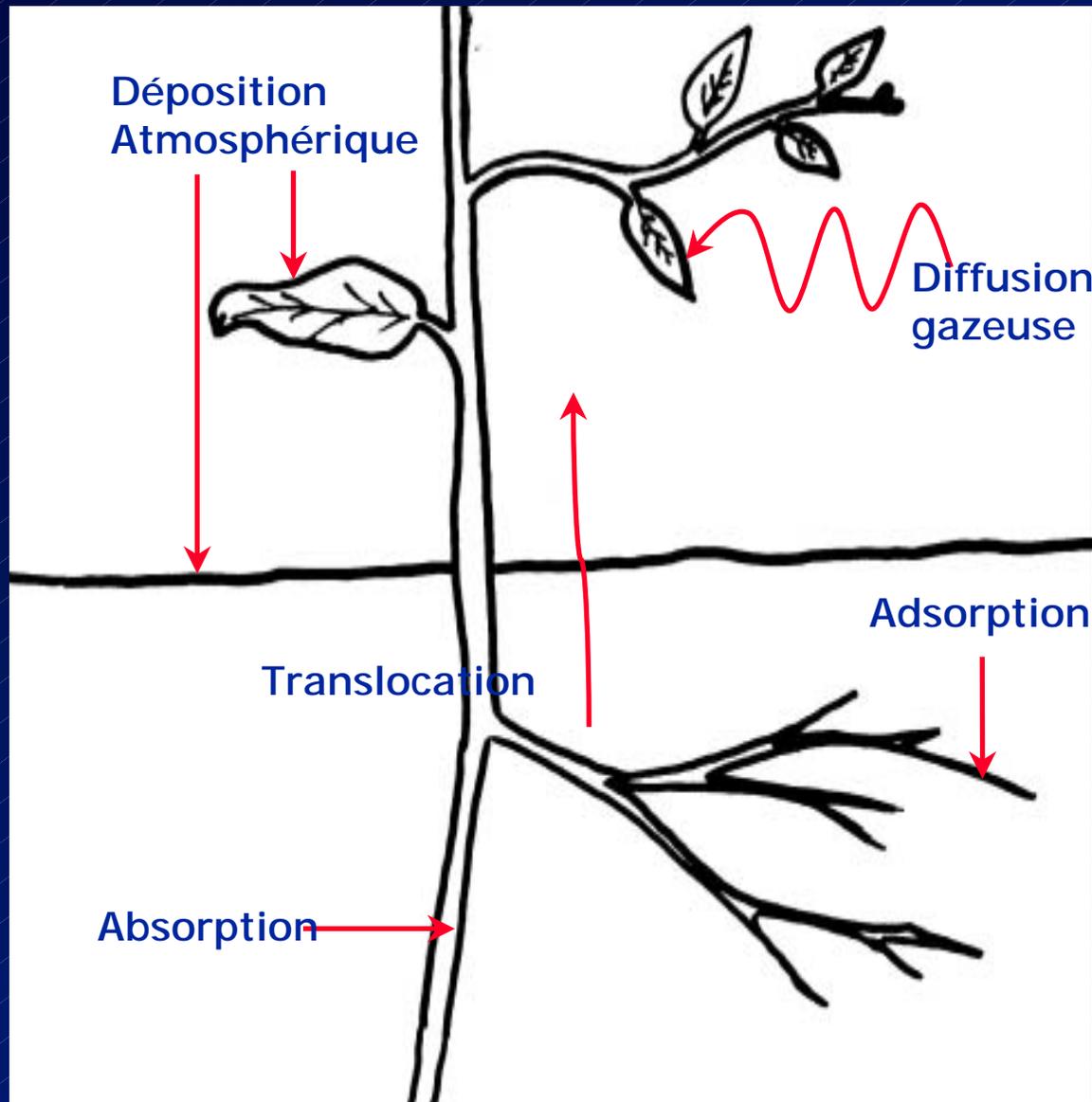
Sébastien Sauvé

(E-mail: Sebastien.Sauve@umontreal.ca)

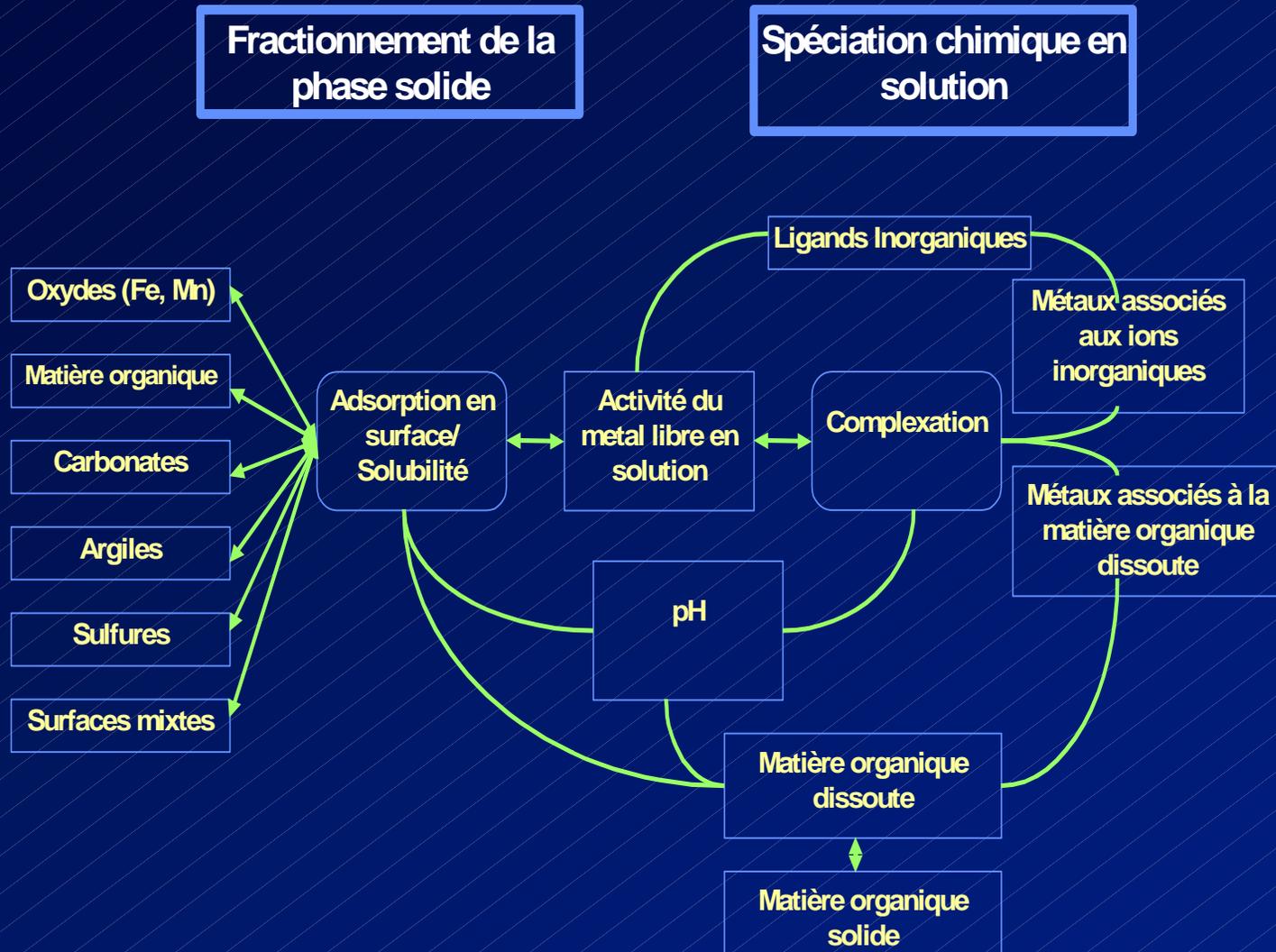
Objectifs de recherche

- Mesurer la spéciation des métaux dans les solutions environnementales
 - ◆ Identifier les paramètres physicochimiques qui déterminent la solubilité et la spéciation des métaux
 - Quantifier les contributions du pH, du contenu en métal total, de la matière organique, et autres.
- Proposer des modèles de régression semi-mécanistique pour estimer la solubilité et la spéciation chimique des métaux
- Relier la spéciation chimique et la biodisponibilité

Phytodisponibilité



Spéciation et Fractionnement



De: Sauvé S. 2000, «Speciation of Metals in Soils», Dans: Allen H.E. (Ed.) «Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems» SETAC, (sous presse).

Définitions (IUPAC, Templeton et al. 2000)

- **Espèce chimique:** forme spécifique d'un élément définie selon sa composition isotopique, son état d'oxydation ou électronique et/ou son complexe ou sa structure moléculaire.
- **Analyses de spéciation:** activités analytiques d'identification et/ou de dosage des quantités d'une ou plusieurs espèces chimiques dans un échantillon.

Définitions (IUPAC, Templeton et al. 2000)

- **Spéciation**: distribution d'un élément parmi des espèces chimiques déterminées.
- **Fractionnement**: procédé de classification d'un échantillon selon certaines propriétés physiques (e.g., grosseur, solubilité) ou chimique (e.g., liaisons, réactivité).

Répartition solide-liquide



Solution de sol

■ Extraction

- ◆ Lysimètre
- ◆ Suspension (e.g. 10 g de sol dans 20 mL de solution)
- ◆ Déplacement forcé

Techniques de spéciation chimique

- Modèles d'équilibres chimiques
- Electrochimie
 - ◆ Électrodes à ions spécifiques
 - ◆ Polarographie (Differential pulse anodic stripping voltammetry -DPASV)
- Résines d'échanges ioniques
 - ◆ Résines Chelex ou autres, membranes de Donnan

Techniques de spéciation chimique

- Chélation par compétition ionique
- Électrophorèse capillaire
- Jumelage avec la chromatographie

Spéciation du Cd²⁺ libre

- Identifier les métaux complexés avec la matière organique dissoute

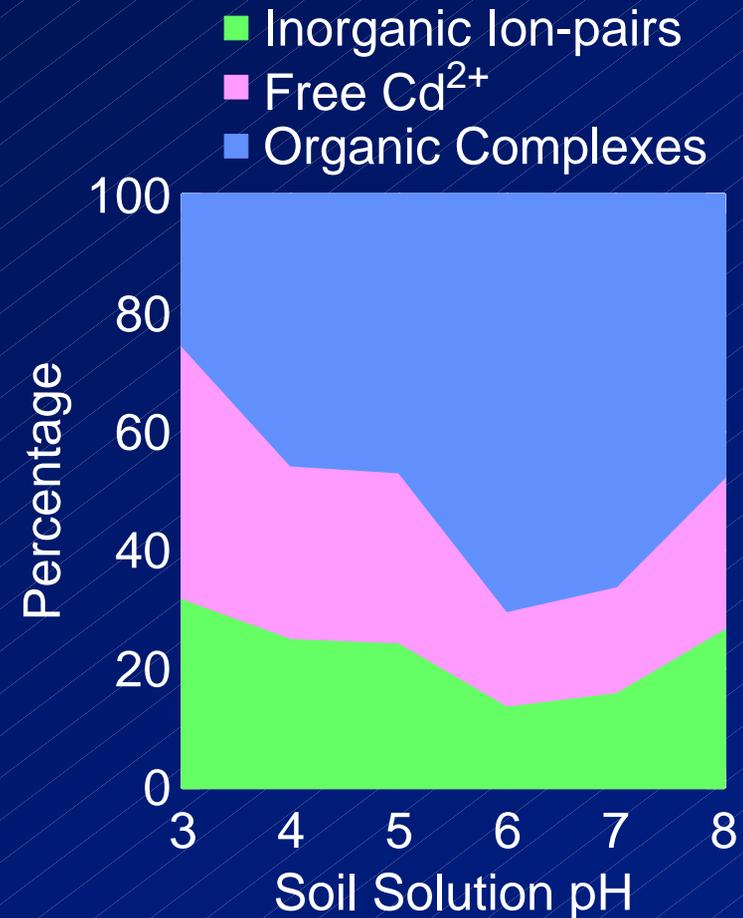
$$\text{Cd Dissout} = (\text{Cd - M.O.}) + (\text{Cd Labile})$$

- Le labile Cd est composé principalement d'espèces inorganiques



Distribution du Cd dans la solution

- 20-60% associé à la matière organique dissoute
- 20-30% espèces inorganiques
- 10-40% libre

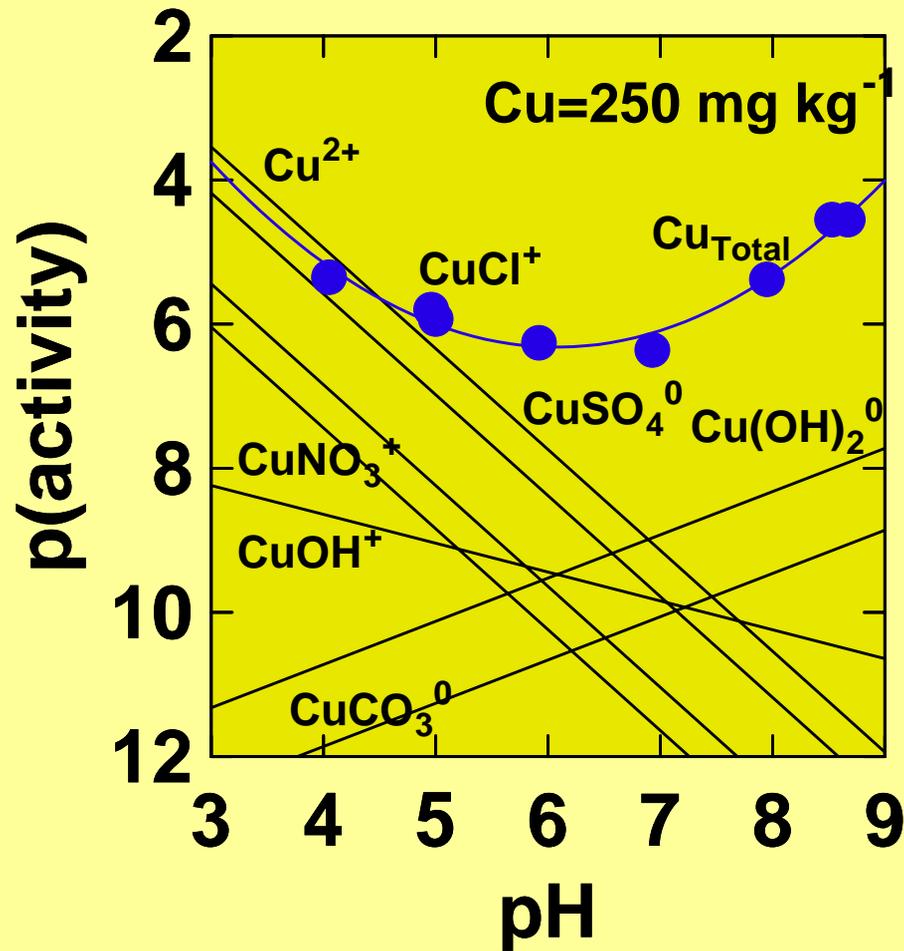


Constantes d'équilibre

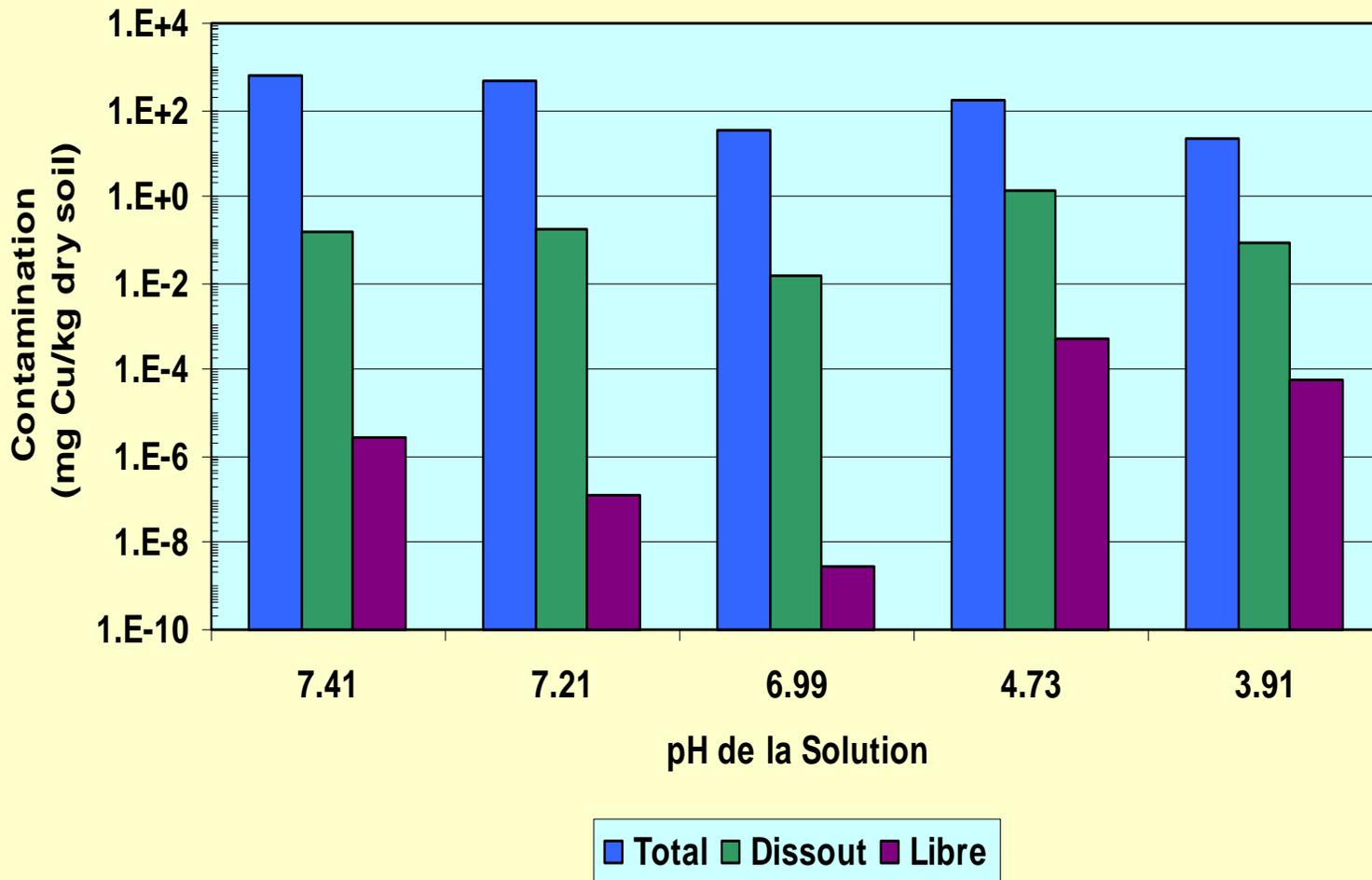
Equation	Cd log K	Cu log K	Pb log K
$Me^{2+} + H_2O \Leftrightarrow MeOH^+ + H^+$	-10.08	-7.70	-7.71
$Me^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Me(OH)_2^0 + 2H^+$	-20.35	-13.78	-17.12
$Me^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Me(OH)_3^- + 3H^+$	-33.3	-26.75	-28.06
$Me^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow MeHCO_3^+$	2.10		3.45
$Me^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow MeCO_3^0$	4.12	6.75	6.27
$Me^{2+} + 2CO_3^{2-} \Leftrightarrow Me(CO_3)_2^{2-}$	6.40	10.69	9.49
$Me^{2+} + NO_3^- \Leftrightarrow MeNO_3^+$	0.31	0.50	1.17
$Me^{2+} + 2NO_3^- \Leftrightarrow Me(NO_3)_2^0$	0.00	-0.40	1.40
$Me^{2+} + Cl^- \Leftrightarrow MeCl^+$	1.97	0.40	1.58
$Me^{2+} + 2Cl^- \Leftrightarrow MeCl_2^0$	2.59	-0.12	1.82
$Me^{2+} + 3Cl^- \Leftrightarrow MeCl_3^-$	2.40	-1.57	1.71
$Me^{2+} + SO_4^{2-} \Leftrightarrow MeSO_4^0$	2.30	2.36	2.62

De: Carroll et al. 1998, Lumsdon et al 1995, Smith & Martell 1989, Lindsay 1979.

Spéciation en solution

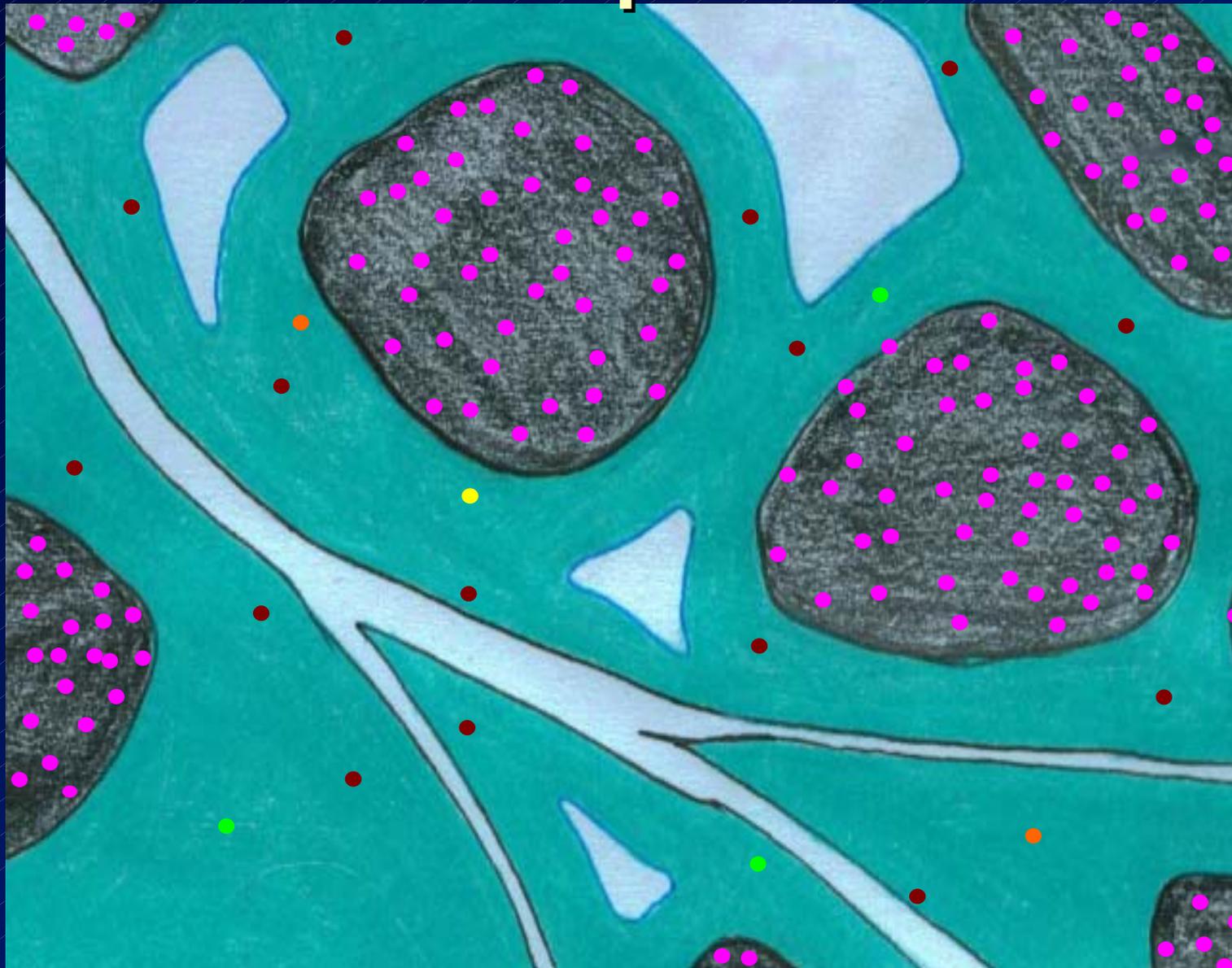


Répartition



Sauvé S. 2000. « The Role of Chemical Speciation in Bioavailability » Dans: Naidu R., Gupta V.V.S.R., Kookana R.S., Rogers S., Adriano D. (Eds.), *Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems*. (sous presse).

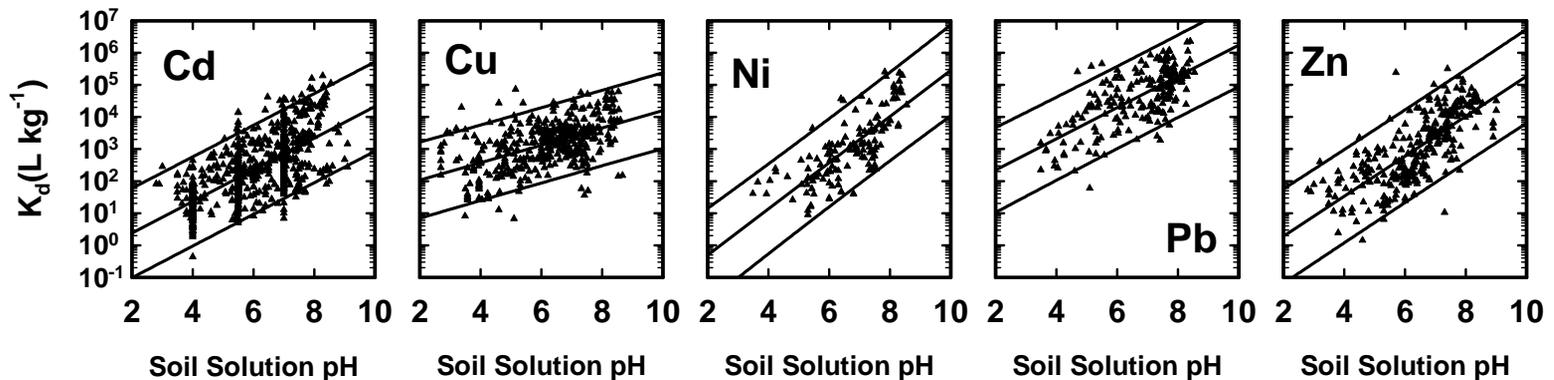
Répartition



- Total
- Associé à M.O.
- Métal libre
- Complexes de Cl
- Complexes SO_4

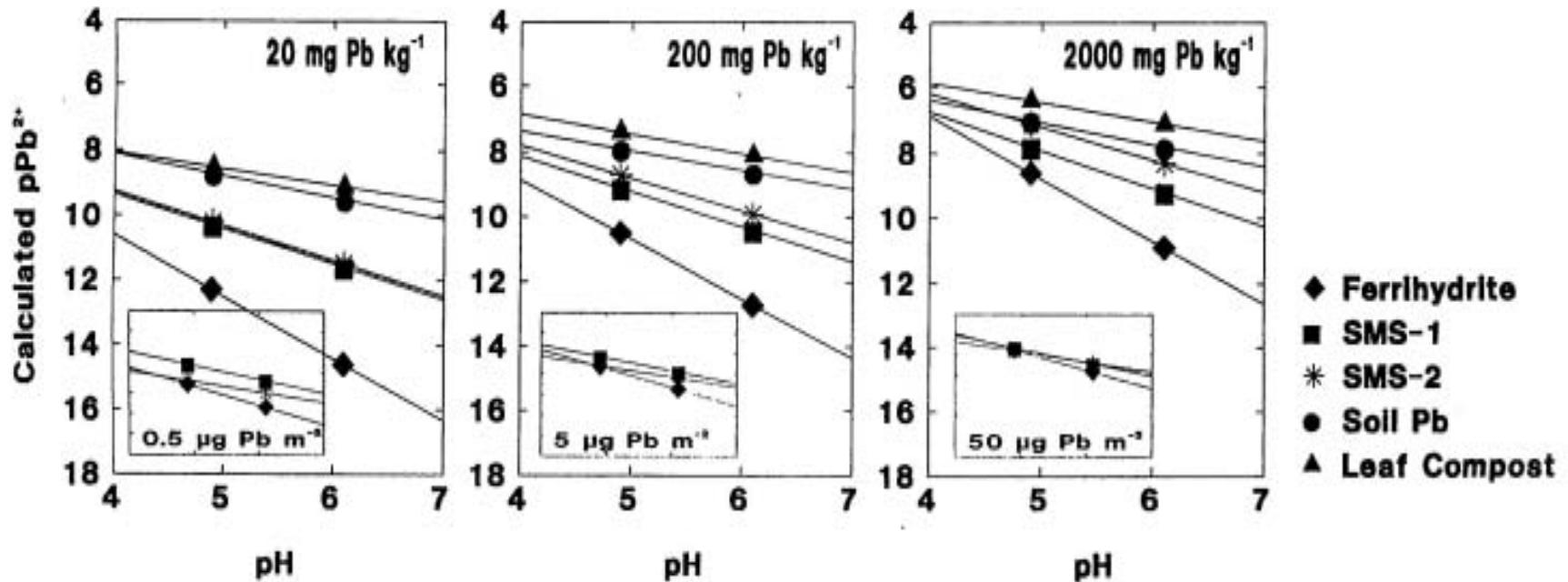
Influence du pH

- Pour une compilation des valeurs de K_d , 29 à 58 % de la variabilité dépend du pH de la solution.



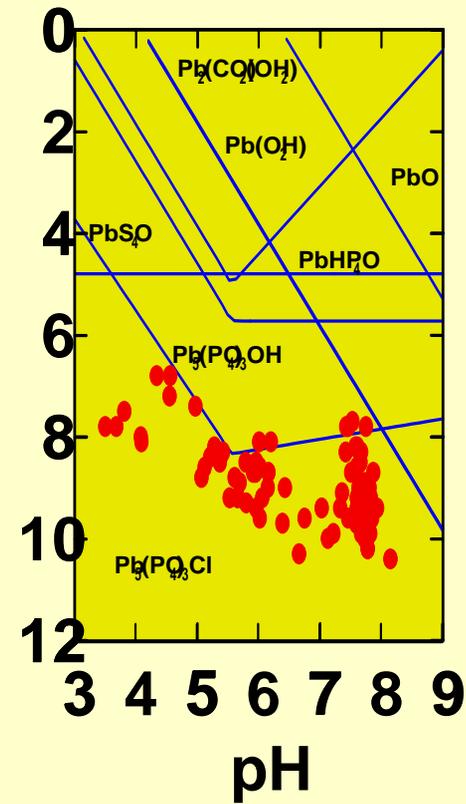
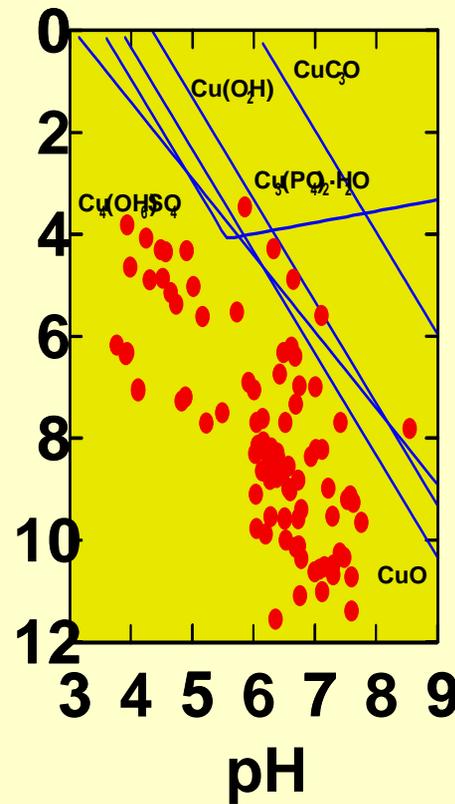
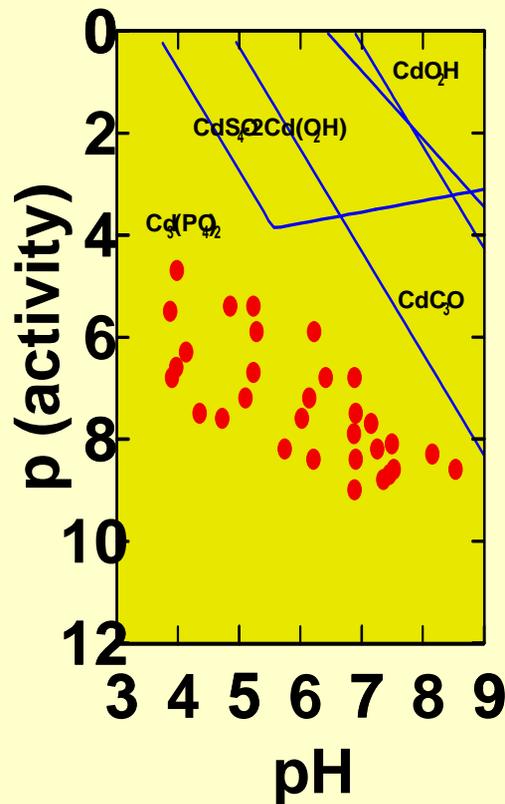
Sauvé S. Hendershot W., Allen H.E. 2000. « Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal and Organic Matter ». *Environmental Science and Technology* 34:1125-1131 .

Absorption du Pb à des oxydes pédogénétiques



Sauvé S, Martínez CE, McBride M, Hendershot W. 2000. Adsorption of Pb^{2+} by pedogenic and synthetic iron oxides and leaf compost. *Soil Science Society of America Journal* 64:595-599.

Solubilité minérale



Sauvé S. 2000. « The Role of Chemical Speciation in Bioavailability » Dans: Naidu R., Gupta V.V.S.R., Kookana R.S., Rogers S., Adriano D. (Eds.), Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems. (sous presse).

Modèle d'adsorption par compétition

- Assume compétition de H^+ et Me^{2+} pour se lier avec une surface déprotonée (S):



- Avec quelques assumptions et simplifications:

$$pMe^{2+} = a + b \cdot pH + c \cdot \log(TotalMetal)$$

Régressions

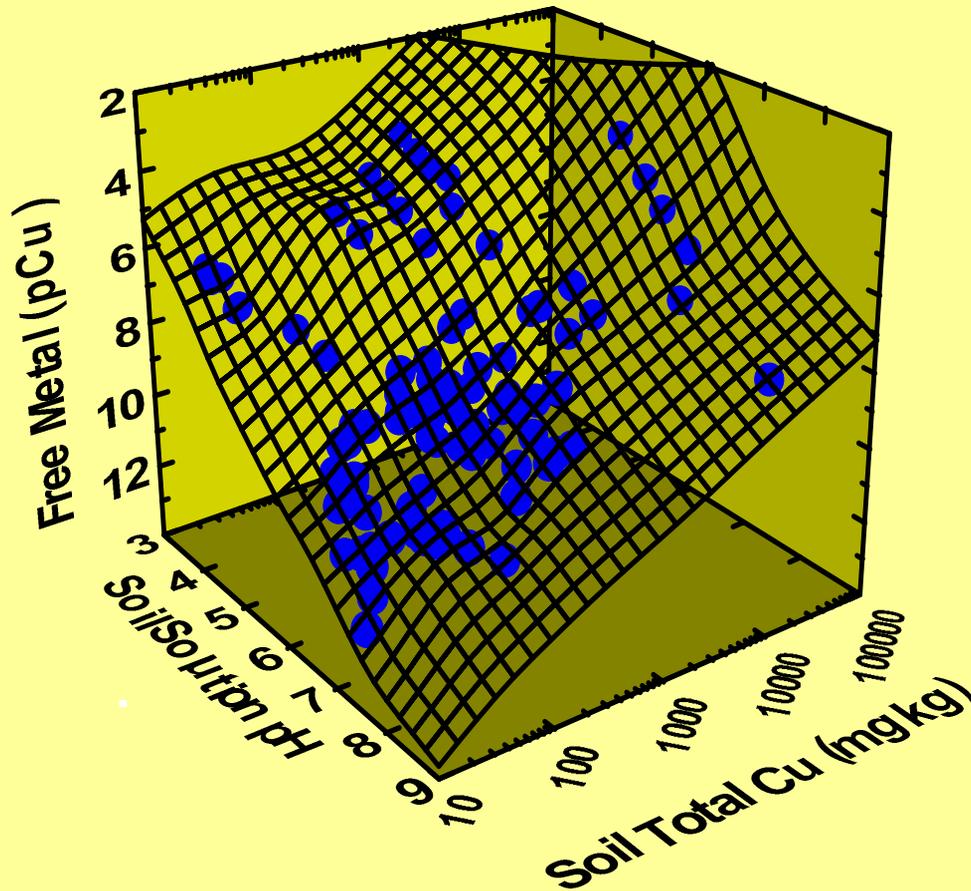
- L'activité des ions libres Cu^{2+} en solution peut être prédite en utilisant un échantillonnage de sols:

$$p\text{Cu}^{2+} = 1.40 \cdot \text{pH} - 1.70 \cdot \log_{10}(\text{Total}) + 3.42$$

$$R^2 = 0.848, \quad p < 0.001, \quad N = 66$$

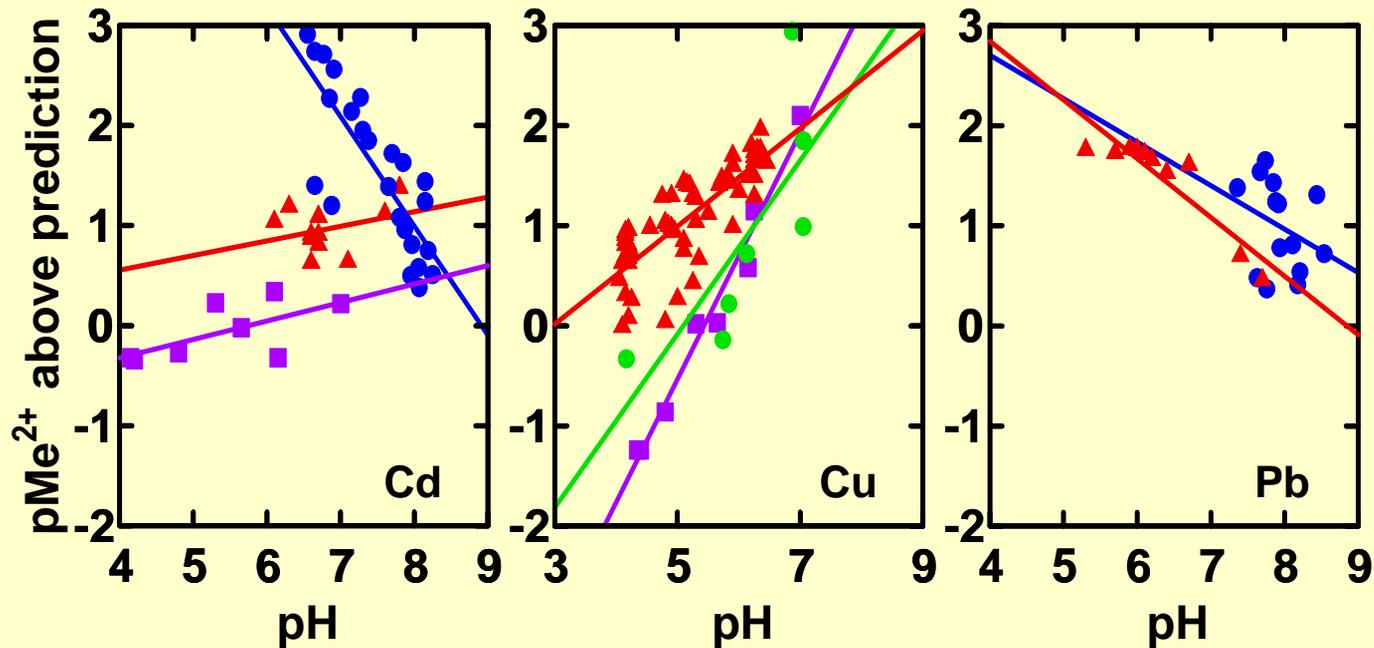
Sauvé S, McBride M, Norvell WA, Hendershot W. 1997. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: Effects of copper level, pH and organic matter. Water, Air and Soil Pollution 100:133-149

Modèles prédictifs



- Relation étroite entre l'activité du cuivre libre, le pH et le contenu total en Cu.

Comparaison de méthodes



Sauvé S. Chapitre 2. The role of chemical speciation in bioavailability. In: Naidu R, Gupta VVSR, Kookana RS, Rogers S and Adriano D. (eds) Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems. Contribution invitée, sous presse.

Spéciation chimique

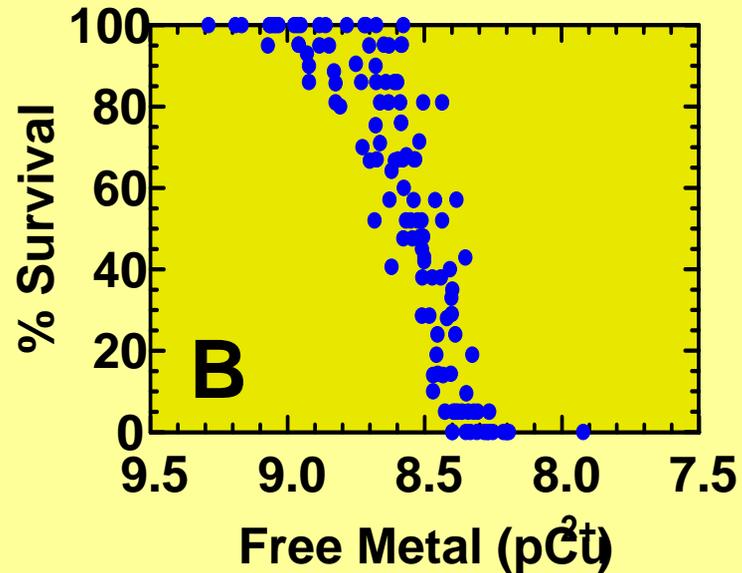
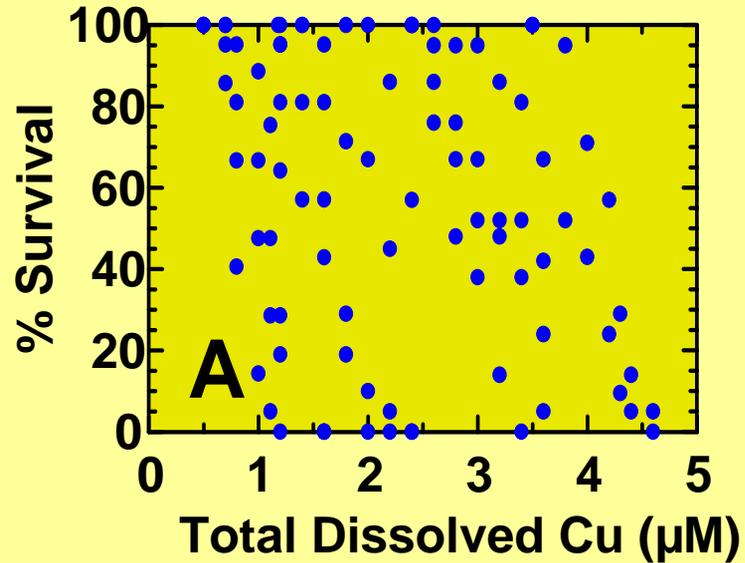
■ Contrôle

- ◆ l'évolution des métaux dans l'environnement
- ◆ leur distribution, leur mobilité

■ Est contrôlée par:

- ◆ pH, le niveau de contamination
- ◆ la nature du substrat (texture, matière organique, oxydes, etc.)

Modèle des ions libres



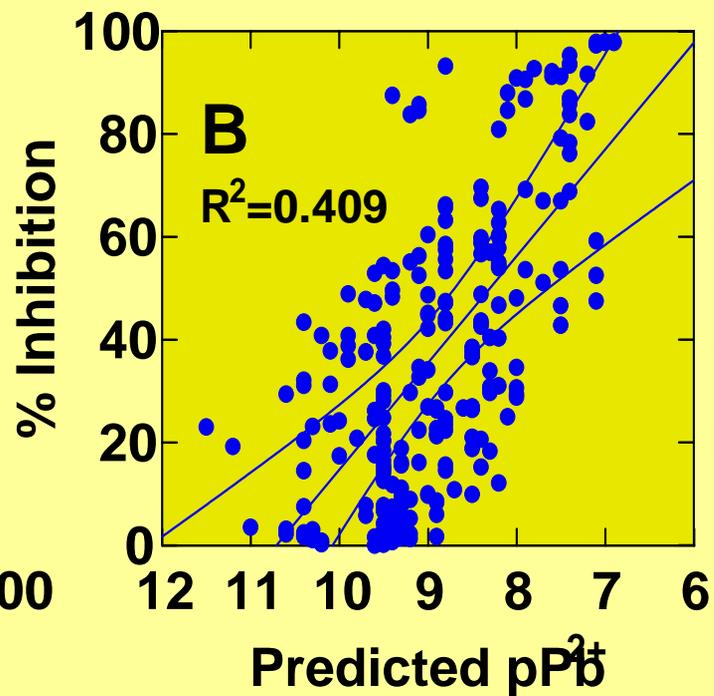
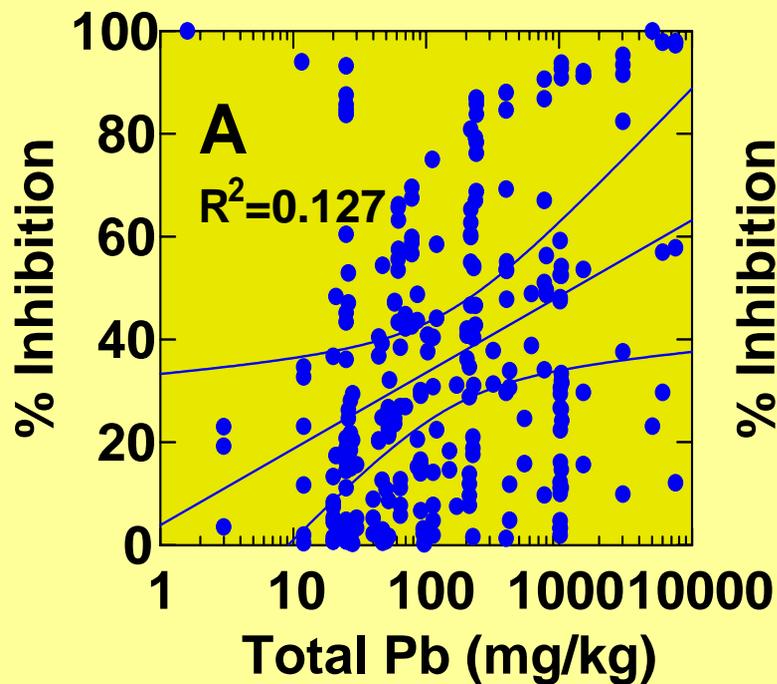
Ma H, Kim S, Cha D, Allen H (1999) Effect of kinetics of complexation by humic acid on toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*. Environ Toxicol Chem 18: 828-837.

Méta-analyse de biodisponibilité

Réponse biologique = $a \cdot \text{paramètre} + b$

- où la réponse biologique (réduction du rendement, inhibition d'un processus biologique, etc.) était telle que décrite dans la littérature et où le paramètre était soit le contenu total (Cu ou Pb), ou la spéciation estimée du métal libre (Cu^{2+} ou Pb^{2+}), a et b sont ajustés par le logiciel de statistiques

Inhibition



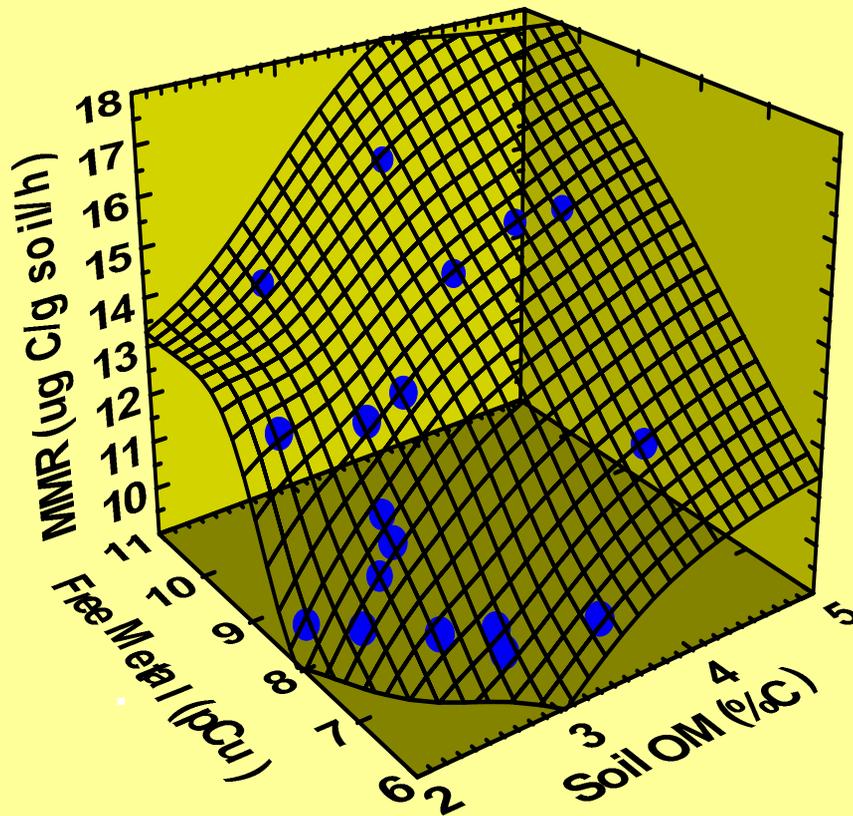
Sauvé S, Dumestre A, McBride M, Hendershot W. 1998. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb^{2+} and Cu^{2+} . Environmental Toxicology and Chemistry 17:1481-1489.

Critères de qualité des sols

	Soil Total Content (mg kg ⁻¹)			
pH	5.5	6	6.5	7
pPb ²⁺ _{50%} =8.3	177	415	972	2276
pPb ²⁺ _{25%} =9.5	7	16	36	84
pCu ²⁺ _{50%} =7.7	103	265	684	1766
pCu ²⁺ _{25%} =9.6	8	20	52	135

Sauvé S, Dumestre A, McBride M, Hendershot W. 1998. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb²⁺ and Cu²⁺. Environmental Toxicology and Chemistry 17:1481-1489.

Biotests microbiens

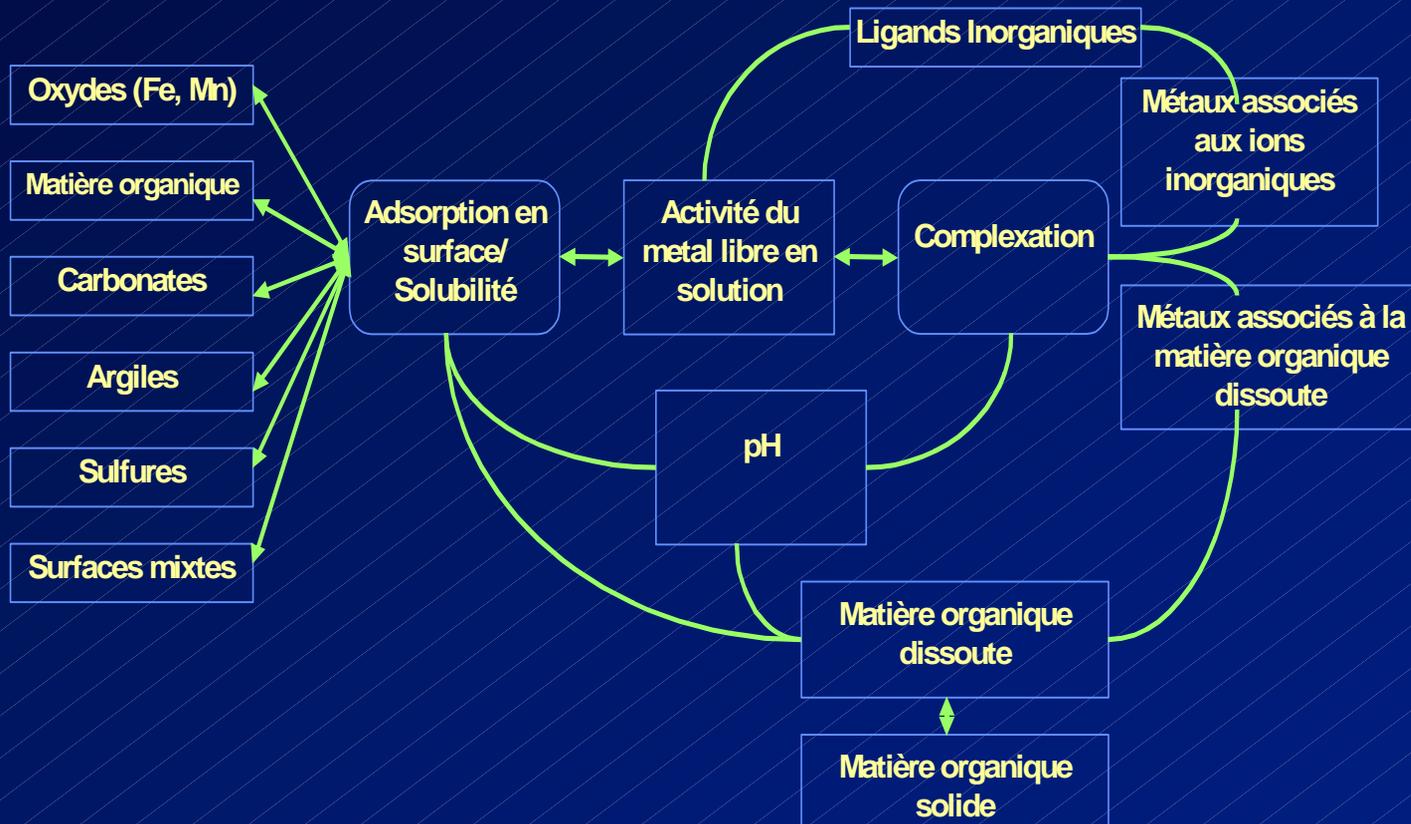


- Pour la respiration induite par ajout de glucose, la minéralisation est une fonction du cuivre libre Cu^{2+} et de la matière organique

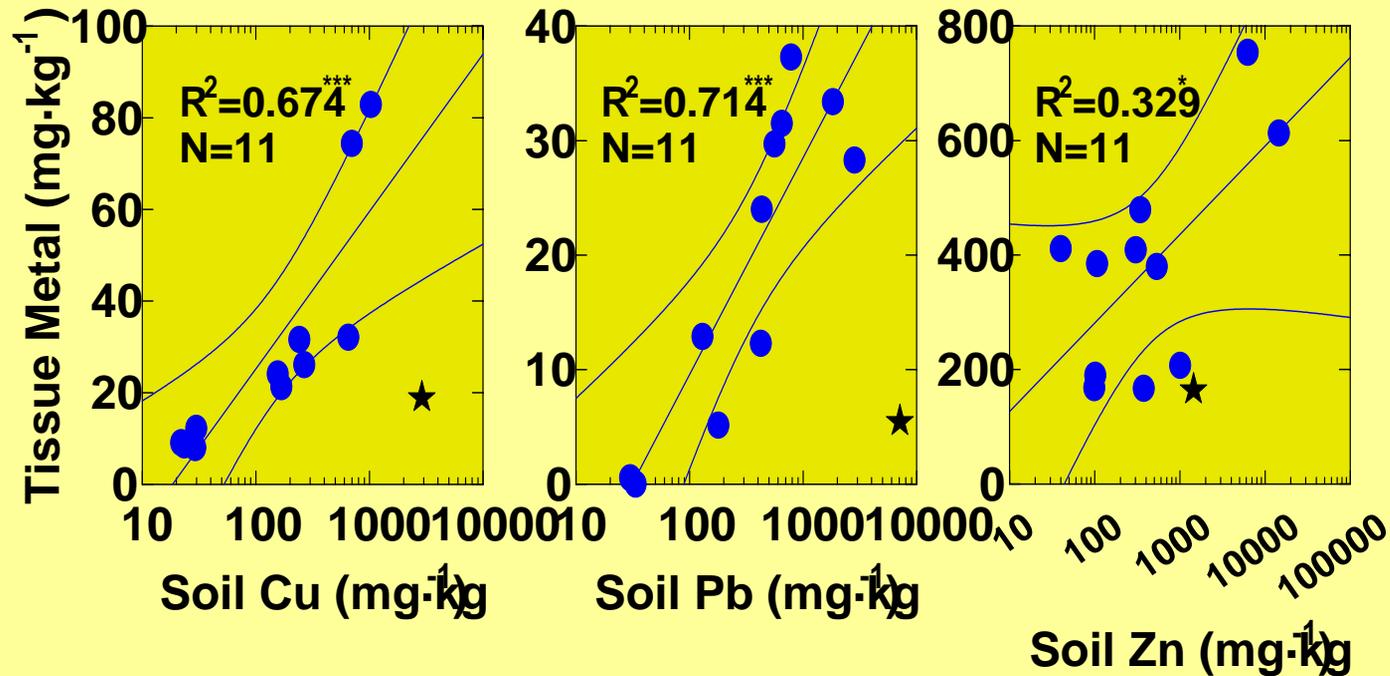
Spéciation et Fractionnement

Fractionnement de la phase solide

Spéciation chimique en solution

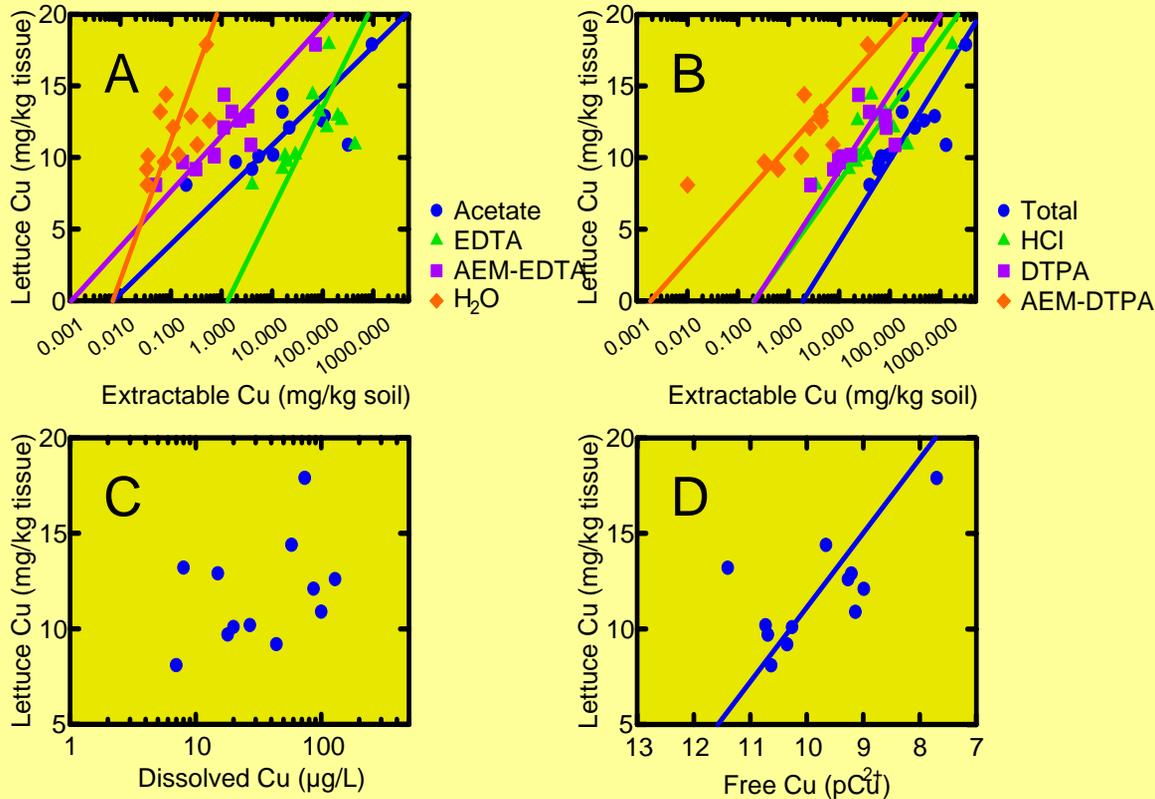


Vers de terre



*Kennette D, Sauvé S, Hendershot W, Tomlin A. Uptake of trace metals by the earthworm *Lumbricus terrestris* L. in urban contaminated soils. Applied Soil Ecology (sous presse).*

Phytodisponibilité



Tambasco G, Sauvé S, Cook N, McBride M, Hendershot W. 2000. Phytoavailability of Cu, Pb and Zn to lettuce (Lactuca sativa) in contaminated soils. Canadian Journal of Soil Science 80:309-317.