



CARACTERISATION DES NIVEAUX DE CONTAMINANTS METALLIQUES DE LA HAUTE DRONNE

Etude réalisée avant les travaux d'aménagement



Pierre-Yves GOURVES et Magalie Baudrimont
UMR CNRS 5805 EPOC – Equipe Ecotoxicologie Aquatique- 33120 Arcachon

Table des matières

Introduction.....	1
Matériels et méthodes	2
A -Zone d'étude	2
B- Prélèvements dans le milieu	2
i Eau	2
ii Capteurs passifs type DGT	3
iii- Bryophytes.....	3
iv- Sédiments	4
C- Quantification des métaux.....	4
D- Statistiques	5
Résultats et discussion	6
A- Concentrations métalliques mesurées dans l'eau	6
B- Concentrations métalliques labiles (DGT).....	8
C- Bioaccumulation dans les bryophytes	11
D- Concentrations métalliques dans les sédiments	14
Conclusion	16
Références bibliographiques	17

Introduction

Les mollusques d'eau douce tels que les moules sont une composante importante des écosystèmes aquatiques et leur présence reflète la santé du milieu aquatique (Brim Box *et al.*, 2006). La plupart des bivalves d'eau douce d'Europe sont sur la liste des espèces en danger d'extinction (Bauer et Wächtler, 2001). Parmi eux, la moule perlière *Margaritifera margaritifera* est l'espèce la plus menacée et a subi en Europe un fort déclin de son abondance et de son aire de répartition (Geist, 2010). Les effectifs ont diminué de 90% à l'échelle de notre continent durant le dernier siècle. En France, le déclin a été plus dramatique et dépasse 99%. Il ne subsiste plus qu'environ 100 000 individus répartis dans environ 80 cours d'eau et la Haute-Dronne abrite la première population de Moule perlière avec environ 15 000 individus. Ce déclin serait d'abord causé par des effets indirects liés à la dégradation, l'altération et la fragmentation des habitats entraînant l'absence et/ou la diminution des poissons hôtes (truites fario ou saumons atlantique), une modification de l'hydrologie et de la géomorphologie des cours d'eau. Des menaces directes sont aussi responsables de ce déclin comme la surpêche pour récupérer les perles, la prédation ou encore la dégradation de la qualité de l'eau.

Sur la Dronne, ces menaces sont bien présentes. Son eau est de bonne qualité, mais elle peut dépasser 7 mg.L⁻¹ de nitrates (NO₃⁻), valeurs proches de la limite de survie des juvéniles (Moorkens, 2000). La dégradation des habitats par le colmatage est renforcée par la présence d'obstacles et l'absence de continuité écologique. En effet, l'amont des retenues des ouvrages est enfoui sous des sédiments fins. L'aval est colmaté par un important développement algal lié à l'augmentation de la température et à la baisse du potentiel auto-épuratoire de l'eau. Les pressions anthropiques environnantes passées et actuelles sont aussi une source de micropolluants organiques et inorganiques dans la Dronne. La dangerosité de ces contaminants vis-à-vis des organismes aquatiques est largement documentée dans la littérature (Arini *et al.*, 2014 ; Baudrimont *et al.*, 2017 ; Boukadida *et al.*, 2017), et compte tenu de la sensibilité toute particulière de la moule perlière à la qualité de l'eau, il paraît pertinent d'évaluer et de suivre leurs niveaux dans la Dronne et d'étudier leurs éventuels impacts sur la Petite Mulette.

L'objectif de cette action est de déterminer les niveaux de contamination métallique de la rivière Dronne dans l'eau, les sédiments et les bryophytes, au niveau des points de suivi de la qualité physico-chimique du milieu, en relation avec les actions d'aménagement prévues au cours du projet Life Haute Dronne (LIFE13-NAT_FR_000506). Cette caractérisation s'avère indispensable afin de vérifier l'innocuité des travaux d'aménagement qui seront opérés vis-à-vis de la libération éventuelle de contaminants présents dans les sédiments et également pour vérifier la bonne qualité chimique de la Dronne au niveau des zones à *Margaritifera margaritifera*. Cette action permettra en outre de guider les stratégies de réintroduction des juvéniles de moules perlières dans les zones les plus favorables à leur développement, en couplant ces données de contamination métallique à celles de suivi de la qualité physico-chimique des eaux et des habitats favorables au développement de la moule.

Matériels et méthodes

A -Zone d'étude

Les sites ont été étudiés entre fin octobre et début novembre 2015 et se situent le long de la rivière Dronne qui prend sa source dans le Parc Naturel Régional Périgord Limousin (PnrPL) sur la commune de Bussière-Galant, dans le centre ouest de la France. Les ouvrages où ont été réalisés les échantillonnages sont répartis sur 10 sites et sont localisés dans le parc naturel et sur le site Natura 2000, FR7200809 qui a une surface de 2118 ha, soit 9.9 % du bassin versant de la Haute-Dronne qui couvre 21428 ha (figure 1).

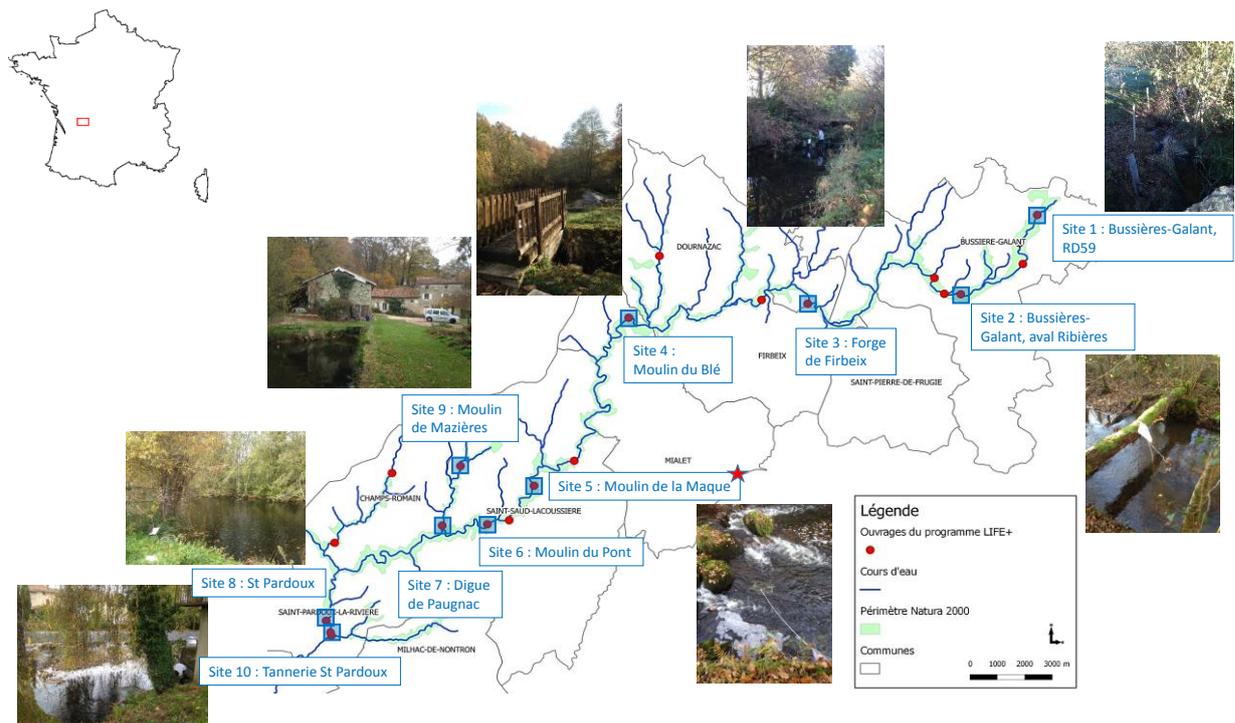


Figure 1- Localisation des sites échantillonnés sur la rivière Dronne et son affluent Malencourie (Dordogne, centre ouest, France)

Parmi les 10 sites suivis, 8 sont situés sur la Dronne le long d'un linéaire amont-aval (Bussières-Galant RD59 et aval Ribières, Forge de Firbeix, Moulin du Blé, Moulin de la Maque, Moulin du Pont, Tannerie St Pardoux et St Pardoux centre) et 2 sur la Malencourie, un de ses affluents (la Digue de Pagnac et le Moulin de Mazière). A noter, les sites 1 et 2 situés sur la commune de Bussière-Galant sont les seuls à ne pas avoir de seuil.

B- Prélèvements dans le milieu

i Eau

De l'eau a été prélevée sur les 10 sites à l'amont et à l'aval des ouvrages pour quantifier les métaux dissous et totaux. Les flacons en polypropylène utilisés pour ces prélèvements ont été préalablement nettoyés à l'eau régale 10% pendant 48h, rincés 3 fois à l'eau ultra-pure

et séchés sous une hotte à flux laminaire. Ils ont ensuite été stockés fermés dans une poche propre à l'abri de toutes contaminations extérieures jusqu'à leur utilisation.

Avant les prélèvements, l'opérateur muni de gants en nitrile est placé dans l'eau en aval du point afin de ne pas échantillonner le sédiment remobilisé par ses mouvements. Les flacons fermés sont ouverts une fois totalement immergés et rincés 3 fois. Ils sont ensuite remplis sans laisser de bulles d'air et stockés fermés dans une poche propre. Les échantillons sont conservés à 4°C à l'abri de la lumière pour éviter la prolifération d'espèces indésirables bactériennes ou planctoniques, et les réactions chimiques modifiant la composition de l'échantillon. Une partie de l'eau a été filtrée (filtres avec des pores de diamètre 0,45µm) pour quantifier les métaux dissous, l'autre partie non filtrée servira à déterminer les métaux totaux. Au laboratoire, les échantillons sont acidifiés à 10% avec de l'acide nitrique.

ii Capteurs passifs type DGT

Les Diffusive Gradient in Thin films (DGT) permettent d'extraire et de concentrer *in situ* les éléments métalliques labiles. Ces échantillonneurs ont été développés et fournis par la société DGT Research Ltd (Lancaster, Royaume-Uni). Ils sont équipés d'une résine Chelex pour accumuler les métaux, d'un gel de diffusion (0.75 mm d'épaisseur) et d'une membrane de protection pour filtrer les matières en suspension (0.14 mm d'épaisseur, 2.5 cm de diamètre, diamètre des pores 0.45µm). Les DGT ont été immergés 15 jours à l'amont de chaque ouvrage pour concentrer les métaux labiles contenus dans l'eau de la Dronne et de la Malencourie. Ils ont ensuite été récupérés avec des gants, rincés à l'eau ultra-pure, placés dans des sachets propres et conservés à 4°C jusqu'au laboratoire. Dans des conditions « ultra propres », la résine de chaque DGT a ensuite été retirée, placée dans un tube en polyéthylène – préalablement lavé à l'acide nitrique – et éluée pendant minimum 24h avec 5 mL d'acide nitrique suprapur 1M. Sur le terrain, 3 DGT ont été exposés à l'air pour estimer la contamination atmosphérique et liée à l'opérateur durant les déploiements des capteurs passifs. Ces derniers ont subi le même traitement en laboratoire de l'extraction de la résine à la quantification des métaux.

iii- Bryophytes

Les bryophytes aquatiques sont couramment utilisées comme outil de surveillance des contaminants dans les écosystèmes aquatiques. En effet, certaines espèces possèdent une large répartition géographique, elles sont faciles à collecter, à manipuler, à transporter et à préparer pour les analyses. Enfin, elles ont une capacité d'élimination plus lente que la prise des métaux. Cette propriété leur confère donc une bonne capacité intégrative du milieu.

Comme les capacités d'accumulation varient en fonction des espèces, il est important de n'utiliser qu'une seule et même espèce de mousse. Nous avons choisi d'étudier le couple recommandé par l'Agence de l'eau (Rapport Agence de l'eau, 1998) à savoir *Fontinalis antipyretica* et *Rhynchostegium riparioides* (aussi appelée *Platyhypnidium riparioides* dans la littérature). Parmi les 10 sites suivis sur la Dronne et la Malencourie, ces espèces ont été retrouvées uniquement à Bussièrès-Galant (aval Ribières) et à l'aval de chaque ouvrage de la Forge de Firbeix, Moulin du Blé, Moulin de la Maque, Moulin du Pont et au Moulin de Mézières. Bien que la zone étudiée soit un biotope optimal au développement des mousses, il semblerait que les conditions lumineuses, physico-chimiques, sédimentaires et hydrauliques ne soient pas toujours favorables à une échelle locale.

iv- Sédiments

Les sédiments sont considérés comme le réceptacle ultime des micropolluants métalliques. Dans la colonne d'eau, les polluants ont tendance à s'associer aux particules en suspension qui sédimentent progressivement. Les sédiments fournissent donc une information cumulée de la contamination présente et passée.

Une carotte sédimentaire d'environ vingt centimètres de profondeur a été prélevée à l'amont et à l'aval de chaque seuil à l'aide d'un tube en PVC. Les sédiments ont été stockés dans une poche en plastique propre à 4°C sur le terrain puis à -20°C au laboratoire. Lors des travaux d'aménagement des cours d'eau pour rétablir la continuité écologique, l'ensemble des sédiments seront remobilisés. Il nous paraissait donc pertinent de ne pas étudier que les premiers centimètres. Deux paramètres seront suivis sur les sédiments : (i) les concentrations métalliques sur la partie tamisée à 63µm (la fraction fine) et la partie non tamisée (total), et (ii) la granulométrie. La fraction fine n'a pas pu être étudiée à l'aval des ouvrages et sur la commune de Bussière-Galant. En effet, ces sites ont un faciès d'écoulement lotique et s'apparentent à des plats de courant (profondeur faible, courant modéré et substrat de type gravier et sableux). En revanche, l'amont des seuils ont un faciès lentique favorisant les dépôts sédimentaires (sédiment argilo-sableux).

C- Quantification des métaux

Les extraits des DGT ont d'abord été dilués (dilution gravimétrique) avec de l'eau ultra pure avant les analyses. Les extraits de DGT dilués ainsi que l'eau de la Dronne et de la Malencourie ont été analysés avec un spectromètre de masse quadripolaire avec une source de plasma à couplage inductif (Q-ICP-MS, X serie 2, Thermo Fisher Scientific). La qualité de la calibration a été contrôlée par l'analyse d'un matériel certifié de référence NIST 1640a (certifié éléments traces pour les eaux naturelles de chez Sigma-Aldrich) préparé de manière analogue à celle de l'étalonnage. Le pourcentage de recouvrement de ce certifié varie entre 93% et 114 % selon les éléments. Les limites de quantification sont en µg.L⁻¹ : Ag : 0.423 ; Al : 3.531 ; As : 0.632 ; Cd : 0.612 ; Cr : 0.679 ; Co : 0.615 ; Cu : 0.901 ; Fe : 1.005 ; Mn : 0.606 ; Ni : 0.837 ; Pb : 0.532 ; Se : 0.586 ; V : 0.606 ; Zn : 0.808.

Les concentrations en métaux labiles C_{DGT} ont été calculées selon la formule suivante (Zhang *et al.*, 1995) :

$$C_{DGT} = \frac{m\Delta_g}{DtA}$$

avec :

- m : masse du métal accumulé dans la résine
- Δ_g : épaisseur du gel de diffusion
- D : coefficient de diffusion du métal dans le gel
- t : temps d'exposition du DGT
- A : la surface d'exposition

Avant l'analyse des métaux dans les sédiments, nous avons réalisé une étape d'extraction afin de les mettre en solution. Pour cela, environ 30 mg de sédiment sec et broyé ont été mis au contact de 750 µl d'acide nitrique, 1.5 ml d'acide chlorhydrique et 2.5 ml d'acide fluorhydrique. Une phase de chauffage à reflux à 110°C pendant 2h est nécessaire à la dissolution des métaux (destruction de la maille cristalline), puis une étape d'évaporation à 110°C durant 10h. Les acides sont alors évaporés et une reprise de l'échantillon est faite par ajout de 250 µl d'acide nitrique et de 5 ml d'eau ultra-pure. Les tubes sont ensuite chauffés pendant 15 minutes à 65°C afin d'accélérer la dissolution. Enfin, leur contenu est transvasé dans des tubes de 14 ml qui sont ensuite passés à la centrifugeuse à 4000 tours/min. Un surnageant de 3.5 ml est prélevé auquel est ajouté un volume de 6.5 ml d'eau ultra-pure. Pour chaque série d'attaque, deux blancs et deux certifiés d'attaque sont ajoutés afin de s'assurer du contrôle qualité.

Les échantillons de bryophytes ont été séchés dans une étuve à 50°C durant 48h. Ils ont ensuite été digérés avec de l'acide nitrique pendant 3 heures à 100°C sur une plaque chauffante et enfin dilués avec de l'eau ultra-pure après refroidissement. Les contaminants métalliques ont été quantifiés simultanément avec un spectromètre d'émission optique avec une source de plasma à couplage inductif (ICP-OES série 720, Agilent Technology). La validité de la méthode a été vérifiée avec des échantillons biologiques certifiés Tort-3 et Dolt-5 (respectivement de l'hépatopancréas de homard et du foie de roussette du NRCC-CNRC, Ottawa, Canada). Les pourcentages de recouvrement des certifiés varient entre 91% et 102%. Les contaminations éventuelles de l'acide et des consommables ont quant à elles été suivies avec des blancs qui ont subi le même protocole que les échantillons. Les limites de quantification en µg.L⁻¹ sont : Ag :12.17 ; Al : 1.17 ; As :44,98 ; Cd :1.54 ; Co :6.97 ; Cr :4.39 ; Cu :14.12 ; Fe :3.41 ; Mn :0.66 ; Ni :12.66 ; Pb :10.32 ; Se :29.35 ; V :8.52 ; Zn :1.24.

D- Statistiques

Une transformation Box-Cox (Peltier *et al.*, 1998) a d'abord été appliquée aux données en raison d'une variance non homogène. Après transformation, une analyse de variance (ANOVA) à un facteur suivie d'un test LSD de Fisher pour étudier la différence entre les moyennes ont été réalisés quand la normalité (approuvée par le test de Shapiro) et l'homogénéité des variances (approuvée par le test de LEVENE) ont été tous les deux respectées. Dans le cas où les hypothèses de base n'ont pas été pas vérifiées, une analyse non paramétrique de Kruskal Wallis et un test-U de Mann et Whitney ont alors été privilégiés. Les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel STATISTICA 6.1 (Statsoft, 2004) et le seuil de significativité a été fixé à 5% ($\alpha = 0.05$).

Résultats et discussion

A- Concentrations métalliques mesurées dans l'eau

Les concentrations métalliques mesurées dans l'eau (tableau 2) sont dans l'ensemble faibles et inférieures aux PNEC (« Predicted No Effect Concentration », plus forte concentration de la substance sans risque pour l'environnement) (tableau 1) exceptées pour :

- (1) Al et Mn à tous les sites avec des valeurs jusqu'à 15000 fois supérieurs pour l'Al et 45 fois pour le Mn à Bussière Galant (RD 59),
- (2) As à Bussière-Galant (aval Rivières et RD 59) avec des concentrations à l'aval de Rivières les plus élevées et 8 fois supérieures à la PNEC, à Firbeix, au Moulin du Blé, au Moulin de la Maque, au Moulin du Pont, à St Pardoux et à la Tannerie,
- (3) Co à Firbeix (rejet) et à Bussière-Galant (RD 59),
- (4) Cu à Bussière-Galant (aval Rivières et RD59) et au Moulin de Mézière,
- (5) V à Bussière-Galant (RD59).

Tableau 1-Synthèse des « Predicted No Effect Concentration » (PNEC) dans l'eau douce d'après les fiches de données toxicologiques environnementales de l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), en $\mu\text{g.L}^{-1}$. Une « / » signifie l'absence de PNEC pour le métal.

	Ag	Al	As	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
PNEC		0,06	4,4	/	4,5	0,3	1,6	/	1,5	1,7	0,4	/	2,5	7,8

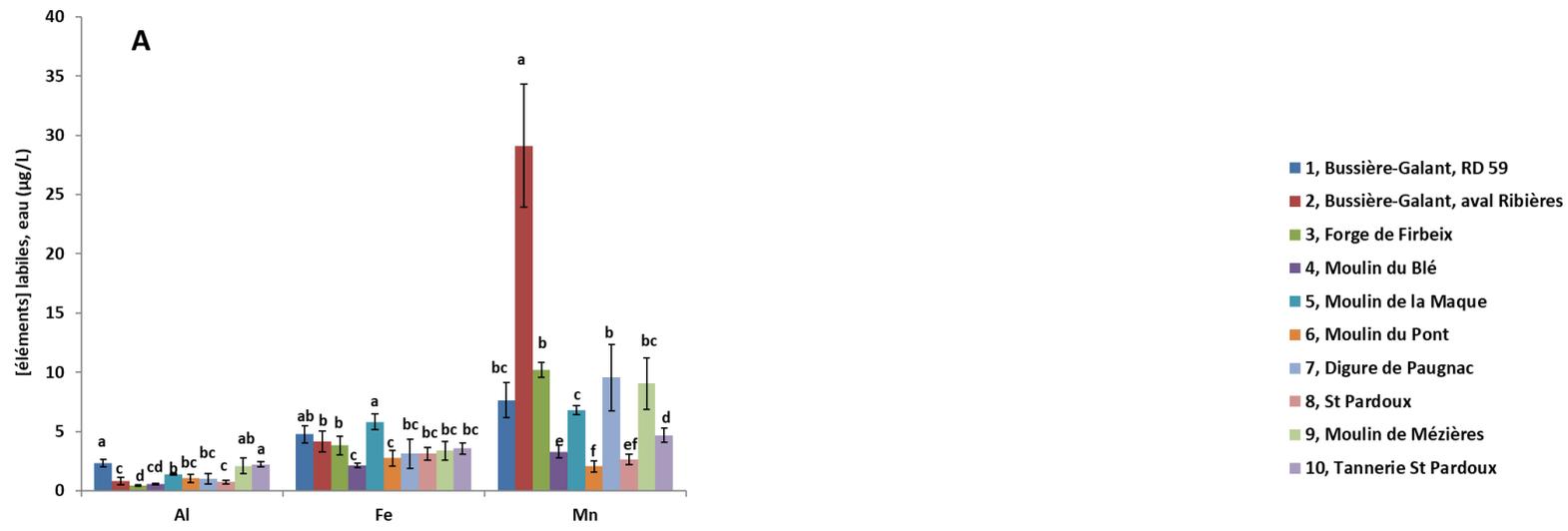
Tableau 2- Concentrations métalliques dissous et totaux de l'eau de la Dronne et de son affluent la Malencourie, en µg.L⁻¹.

		Ag	Al	As	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
1. Bussière-Galant, RD 59	Total	<LD	892,9	6,79	<LD	1,83	0,68	1,66	974,3	66,7	1,01	0,030	<LD	3,14	5,4
	Dissous	<LD	18,08	1,65	<LD	<LD	<LD	<LD	38,9	14,65	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2. Bussière-Galant, aval Ribières	Total	<LD	101,3	34,52	<LD	<LD	<LD	1,82	640,3	57,68	<LD	<LD	<LD	0,84	<LD
	Dissous	<LD	53,72	37,93	<LD	<LD	<LD	1,76	669,9	59,52	<LD	<LD	<LD	0,721	<LD
3. Forge de Firbeix	Total	<LD	45,34	9,61	<LD	<LD	<LD	<LD	268,5	38,65	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Dissous	<LD	<LD	4,09	<LD	<LD	<LD	<LD	83,7	22,95	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Reject	<LD	35,76	95,24	<LD	<LD	2,32	<LD	6515,7	1117	<LD	<LD	<LD	1,02	2,2
4. Moulin du Blé	Total	<LD	36,09	8,87	<LD	<LD	<LD	<LD	405,4	27,46	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Dissous	<LD	6,607	5,15	<LD	<LD	<LD	<LD	210,6	12,5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
5. Moulin de la Maque	Total	<LD	34,82	5,71	<LD	<LD	<LD	1,11	268,7	13,6	<LD	<LD	<LD	<LD	1,3
	Dissous	<LD	5,08	3,72	<LD	<LD	<LD	<LD	152,1	7,53	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
6. Moulin du Pont	Total	<LD	27,16	4,96	<LD	<LD	<LD	0,96	235,7	10,97	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Dissous	<LD	4,86	3,77	<LD	<LD	<LD	<LD	146,0	5,95	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
7. Digue de Pagnac	Total	<LD	89,9	2,73	<LD	<LD	<LD	<LD	440,6	57,29	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Dissous	<LD	16,33	1,42	<LD	<LD	<LD	<LD	195,5	28,1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
8. St Pardoux	Total	<LD	51,59	4,95	<LD	<LD	<LD	1,03	271,8	18,03	<LD	<LD	<LD	<LD	1,1
	Dissous	<LD	5,53	3,49	<LD	<LD	<LD	<LD	154,6	7,95	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
9. Moulin de Mézières	Total	<LD	83,81	3,23	<LD	<LD	<LD	1,87	398,7	31,63	<LD	<LD	<LD	0,8	1,3
	Dissous	<LD	26,57	2,48	<LD	<LD	<LD	1,22	261,4	16,31	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
10. Tannerie St Pardoux	Total	<LD	56,69	4,63	<LD	<LD	<LD	1,52	262,8	16,15	<LD	<LD	<LD	<LD	0,8
	Dissous	<LD	7,09	3,68	<LD	<LD	<LD	0,99	167,0	11,89	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

B- Concentrations métalliques labiles (DGT)

Les niveaux de contamination métallique dans la Dronne ont été étudiés à travers l'immersion de capteurs passifs DGT (figure 1). Ces dispositifs permettent d'accumuler sur une période donnée les métaux dissous « labiles » (forme ionique libre, organique ou inorganique) considérés comme les plus biodisponibles.

Nous remarquons d'abord que l'Ag, Cd, Co, Cr, Cu et Se étaient trop peu concentrés dans l'eau pour être quantifiés par les appareils. De plus, parmi les substances classées comme prioritaires dans la DCE, la concentration en Ni est deux fois plus élevée à Bussière-Galant et à la Forge de Firbeix qu'aux autres sites et le Pb présente un gradient décroissant d'accumulation de l'amont vers l'aval. En effet, trois groupes se distinguent **(1)** « *Bussière Galant et Forge de Firbeix* », **(2)** « *Moulin du Blé, Moulin de la Maque et Moulin du Pont* » et **(3)** « *Digue de Pagnac et St Pardoux* ». Le groupe 1 a des concentrations en Pb 2 fois supérieures au groupe 2 qui a lui-même des concentrations 7 fois supérieures au groupe 3. Les teneurs en Zn, classé comme substance pertinente dans la DCE, sont très variables et présentent peu de différences significatives entre les sites. Nous constatons néanmoins que le Zn est 5 fois moins concentré dans les DGT au Moulin de Maque (0.15 µg/L) qu'au Moulin de Mézières (0.81 µg/L). Les profils d'accumulations de l'Al et du Fe labiles sont très similaires avec des concentrations plus fortes à Bussière-Galant qui décroissent jusqu'au Moulin du Blé. Elles sont ensuite multipliées par 2,5 au Moulin de la Maque pour enfin décroître en aval de la Dronne. Contrairement au Fe, l'Al re-augmente au Moulin de Mézières situé sur un affluent de la Dronne et à la Tannerie. Les concentrations en Mn très variables le long du linéaire permettent de regrouper les sites selon des niveaux croissants d'accumulation : le **premier** « *Moulin du Blé, Moulin du Pont, St Pardoux et la Tannerie* » ($[Mn]_{\text{moyenne}} = 3,1 \mu\text{g/L}$), le **deuxième** « *Bussière-Galant (RD59), Forge Firbeix, Moulin de la Maque et de Mézières, la digue de Pagnac* » ($[Mn]_{\text{moyenne}} = 8,6 \mu\text{g/L}$) et le **troisième** « *Bussière-Galant (aval Ribièrre)* » ($[Mn]_{\text{moyenne}} = 29,1 \mu\text{g/L}$). De plus, les sites de Bussière-Galant sont caractérisés par des niveaux en As et V potentiellement biodisponibles supérieurs et confirment nos observations dans l'eau.



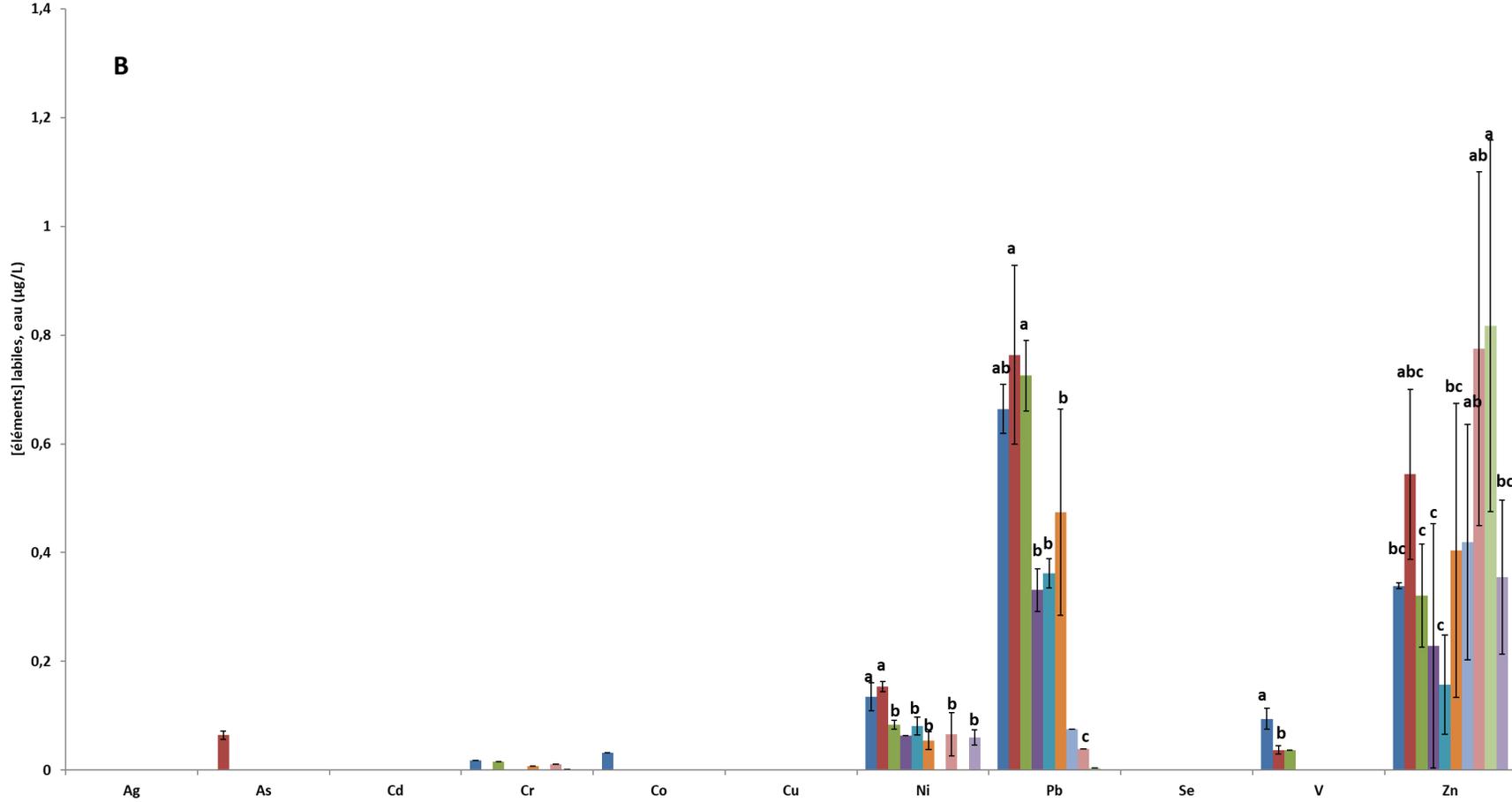
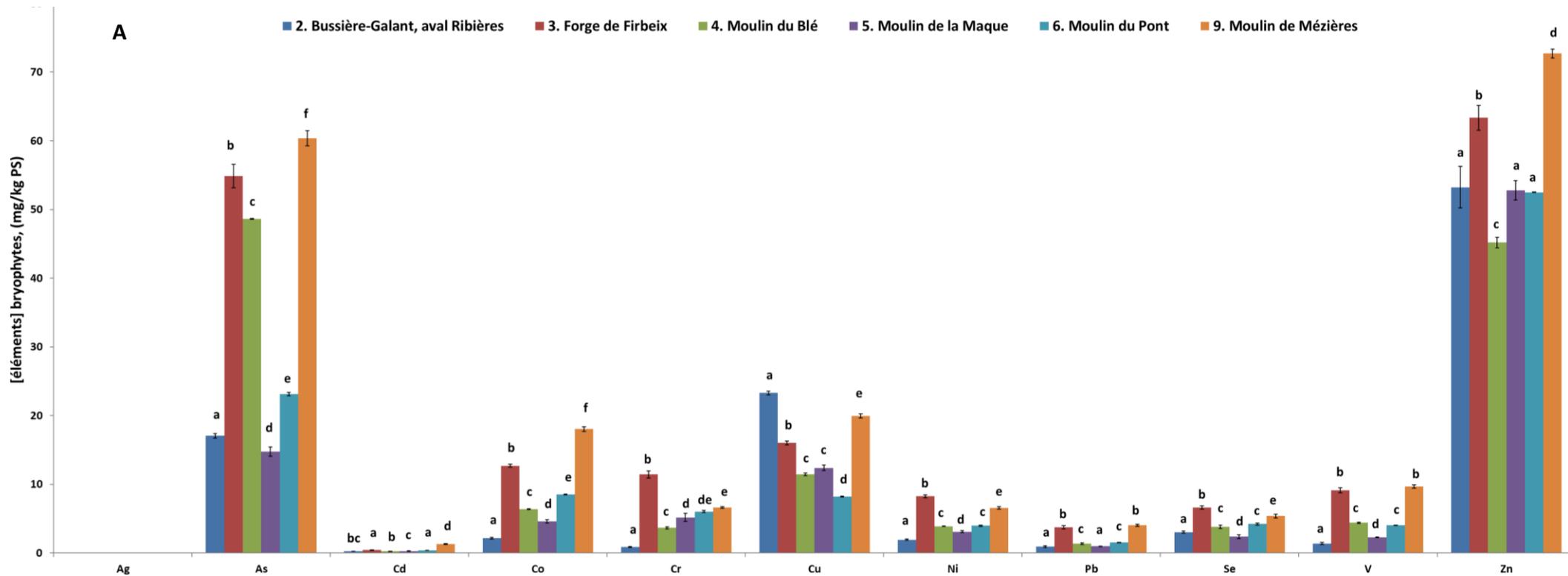


Figure 1- Concentrations de (A) Al, Fe, Mn et de (B) Ag, As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn dans les DGT exposés 15 jours aux eaux de la Dronne et de la Malencourie (moyennes \pm SE). L'absence de données pour certains éléments signifie que les concentrations sont inférieures aux limites de détection de l'appareil. L'étude statistique n'a été réalisée que si le nombre de répliques par site et par métal était supérieur à 2.

C- Bioaccumulation dans les bryophytes

Parmi les sites échantillonnés, la bioaccumulation a été la plus faible à Bussière-Galant (le plus en amont) excepté pour le Cu avec des valeurs jusqu'à 3 fois supérieures aux autres points de prélèvement (figure 2). Nous avons ensuite observé des profils d'accumulations des bryophytes similaires pour Al, As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, V et Zn avec des concentrations entre 2 et 4 fois plus élevées en moyenne à la Forge de Firbeix et au Moulin de Mézières qu'au Moulin du Pont, Moulin de la Maque, Moulin du Blé, Bussière-Galant (aval Ribière). La teneur en As au Moulin du Blé fait figure d'exception en ayant une concentration aussi importante qu'à la Forge de Firbeix et au Moulin de Mézières. Nous avons ensuite noté que le site du Moulin de Mézières est marqué par des concentrations élevées en Cd et en Fe avec des valeurs en moyenne 3 fois supérieures aux autres sites. Enfin, la concentration en Cr est croissante de l'amont à l'aval avec un pic d'accumulation à la Forge de Firbeix.



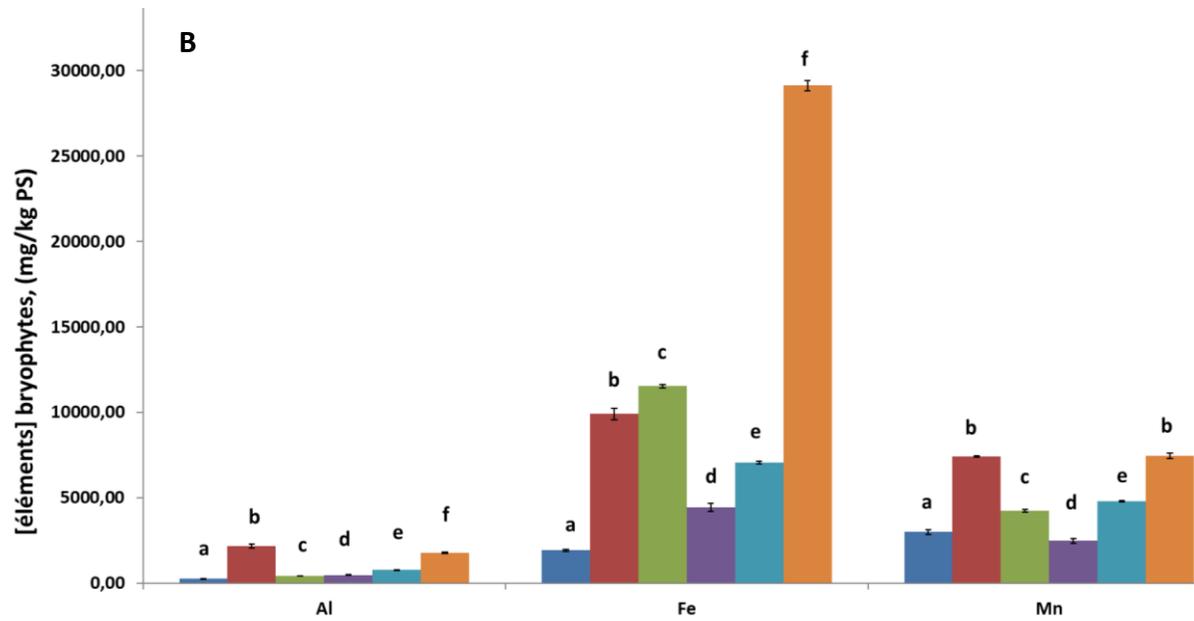


Figure 2- Accumulations de (A) Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn et de (B) Al, Fe et Mn dans les bryophytes à Bussière-Galant (aval Ribières), à la Forge de Firbeix, au Moulin du Blé, au Moulin de la Maque, au Moulin du Pont et au Moulin de Mézières (moyennes \pm SE).

D- Concentrations métalliques dans les sédiments

Les analyses montrent des concentrations métalliques supérieures dans l'ensemble des sédiments situés à l'amont des ouvrages de la Tannerie, de la Forge de Firbeix, du Moulin de Mézières, Moulin du Blé – et dans une moindre mesure au Moulin du Pont et la Digue de Pagnac – avec des niveaux pouvant atteindre respectivement 5 fois celle de l'aval pour le Cd, 2.5 fois pour le Pb, 3 fois pour le Mo ou encore 3 fois pour le Ni (tableau 3). Le Moulin de la Maque et St Pardoux font figure d'exception avec des concentrations majoritairement plus élevées à l'aval des seuils avec par exemple un rapport de 5 pour Cr et V pour le premier et un rapport de 2 pour As et Sn pour le second.

Dans la fraction fine (63 µm) qui concentre les métaux, les concentrations en Mo, V, Cr, Ni, Co, Cd, Cu, Th, Ag, U, Zn et As sont plus importantes à Firbeix, à St Pardoux, à la Tannerie, au Moulin du Pont, de la Maque et du Blé. De plus, les niveaux de Sb sont en moyenne 4 fois plus élevés à Firbeix et ceux de Sn de 2 fois à la Digue de Pagnac, Moulin de Mézières, St Pardoux. Enfin, le site de Pagnac est marqué par des concentrations 3 fois plus élevées en Pb.

Lorsqu'on compare ces données avec les seuils réglementaires, les concentrations en As à l'amont des ouvrages à la Forge de Firbeix, au Moulin du Blé, Moulin de la Maque et en Pb à la Digue de Pagnac dépassent respectivement les 30 mg/kg et des 100 mg/kg fixés par la référence S1 de l'arrêté interministériel qui permet d'apprécier la qualité des sédiments extraits des cours d'eau. A noter que ces seuils peuvent être révisés et actualisés, et que de nouvelles substances pourront être couvertes dans le futur. Il est donc nécessaire de se référer aux derniers arrêtés en vigueur pour connaître les substances à prendre en compte et les concentrations associées.

Tableau 1- Concentrations métalliques dans l'ensemble du sédiment et dans la fraction fine (<63 µm) aux 10 sites situés sur la Dronne et la Malencourie, en mg.kg⁻¹ PS.

Sites			Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sr	Sb	Sn	Th	U	V	Zn
1. Bussière-Galant, RD 59			0,18	6,44	465,63	0,14	1,00	6,05	3,23	0,05	4,76	29,50	90,55	2,20	0,83	3,46	2,04	7,91	16,04
2. Bussière-Galant, aval Ribières			0,23	45,43	699,91	0,18	2,35	11,77	8,08	0,16	4,74	34,39	141,85	5,58	1,33	4,10	2,50	19,54	33,55
3. Forge de Firbeix	Amont	Total	0,58	79,00	564,12	0,86	14,82	61,54	26,52	0,75	24,02	45,22	96,08	4,50	5,80	8,11	8,24	77,70	134,12
		63 µm	0,53	82,90	648,48	0,82	12,41	56,38	20,37	0,65	20,80	41,84	120,07	3,82	4,89	8,52	8,50	72,08	120,59
	Aval	Total	0,23	39,13	503,28	0,30	3,72	25,42	7,25	0,48	9,06	22,64	73,76	1,13	2,10	7,99	4,07	42,59	53,66
4. Moulin du Blé	Amont	Total	0,27	18,84	592,18	0,27	4,06	12,88	4,90	0,22	6,10	32,81	86,11	0,57	3,34	5,12	2,58	19,47	48,83
		63 µm	0,62	37,91	544,20	0,97	8,38	27,84	10,29	0,48	10,94	33,85	85,85	1,21	7,27	12,88	8,89	44,65	89,84
	Aval	Total	0,14	15,26	627,96	0,11	3,10	4,05	2,68	0,18	1,91	31,36	62,34	0,30	1,65	5,35	1,28	9,64	18,61
5. Moulin de la Maque	Amont	Total	0,13	7,68	346,99	0,07	2,09	7,23	23,78	0,12	3,61	17,29	48,88	0,76	3,87	3,37	1,07	10,59	19,04
		63 µm	0,44	46,07	625,98	0,62	9,00	36,42	12,70	0,46	13,63	34,16	83,83	0,98	13,88	9,97	5,72	52,28	98,76
	Aval	Total	0,20	9,58	348,47	0,11	2,65	45,15	8,93	0,33	4,49	19,30	42,83	0,35	6,62	3,43	1,39	65,93	97,87
6. Moulin du Pont	Amont	Total	0,14	3,71	734,24	0,08	1,85	10,72	2,42	0,13	4,52	31,22	91,68	0,41	2,28	2,00	1,13	13,19	20,19
		63 µm	0,55	22,39	622,29	0,93	8,62	33,42	15,62	0,44	12,33	40,40	99,22	0,95	8,37	11,94	8,42	60,71	95,27
	Aval	Total	0,13	12,91	599,38	0,06	1,73	9,17	2,53	0,11	2,75	27,30	78,77	0,37	3,77	3,09	1,05	15,77	55,36
7. Digue de Pagnac	Amont	Total	0,39	3,48	312,47	0,17	4,36	19,00	9,70	0,13	7,90	58,29	52,99	0,44	13,98	4,65	3,84	24,34	97,97
		63 µm	0,65	9,77	405,15	0,74	8,66	26,24	18,09	0,37	12,13	121,24	83,49	1,02	15,31	8,24	12,24	38,46	213,83
	Aval	Total	0,22	6,64	411,02	0,16	2,85	8,28	4,81	0,15	2,79	56,76	78,83	5,11	5,96	3,87	2,02	10,83	39,29
8. St Pardoux	Amont	Total	0,15	3,99	354,91	0,12	1,89	10,17	2,85	0,07	4,22	25,99	63,69	0,41	2,01	3,97	1,39	11,67	21,28
		63 µm	0,56	25,03	729,45	0,93	10,03	37,00	16,64	0,48	15,71	57,87	97,61	1,07	7,68	12,37	8,23	56,18	126,33
	Aval	Total	0,50	7,93	490,15	0,09	2,43	12,89	4,02	0,15	4,83	24,79	71,85	0,35	4,46	3,78	1,36	18,92	28,55
9. Moulin de Mézières	Amont	Total	0,20	2,35	266,00	0,12	1,41	4,16	2,64	0,06	1,99	50,95	60,02	0,10	10,90	2,42	2,29	5,46	28,03
		63 µm	0,51	10,27	331,83	0,48	5,49	17,58	10,03	0,22	8,55	55,67	68,56	0,37	20,97	7,52	8,95	22,68	89,10
	Aval	Total	0,12	1,61	221,32	0,06	0,47	2,32	1,23	0,02	1,01	31,02	47,72	0,06	5,88	1,90	0,98	3,80	15,55
10. Tannerie St Pardoux	Amont	Total	0,30	10,44	628,60	0,35	5,97	19,25	7,67	0,26	8,00	36,59	100,40	0,48	5,10	5,95	2,88	28,08	63,30
		63 µm	0,54	21,17	647,66	0,77	10,60	37,39	16,24	0,56	15,37	48,13	85,33	1,09	10,24	8,67	7,23	57,38	115,81
	Aval	Total	0,13	16,42	562,88	0,07	1,53	4,39	1,72	0,15	3,45	38,41	83,23	0,24	6,73	3,08	1,20	6,48	17,73

Conclusion

Cette étude nous a permis de déterminer les niveaux de contamination métallique avant les travaux d'aménagement de la Dronne et de l'un de ses affluents dans plusieurs compartiments, biologiques ou non.

Les prélèvements ponctuels d'eau ont d'abord montré des concentrations métalliques faibles dans les masses d'eaux. Cependant, leurs niveaux sont majoritairement plus élevés dans la Dronne aux sites de Bussière-Galant avec quelques dépassements des PNEC.

Sur une courte échelle d'intégration (quelques jours), les concentrations en métaux biodisponibles sont plus fortes dans les DGT transplantés aux deux sites les plus amont et à Firbeix, alors qu'à moyenne échelle (quelques mois voire années), nous observons des accumulations plus importantes dans les bryophytes à Firbeix et au Moulin de Mézières. A contrario, l'accumulation dans les capteurs passifs et dans les bryophytes sont respectivement plus faibles (1) au Moulin du blé et au Moulin de Mézières, et (2) au Moulin de la Maque et à l'aval de Ribières sur la commune de Bussière-Galant.

Les sédiments stockés à l'amont des seuils sont plus concentrés en métaux que ceux de l'aval. De plus, la fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$) contenue à l'amont est une source importante de métaux potentiellement biodisponibles pour les organismes aquatiques. Ces concentrations métalliques sont plus élevées au Moulin du Blé, à la Digue de Paugnac et à St Pardoux qu'au Moulin de Mézières et de la Maque. Il est recommandé que ces particules soient retenues ou évacuées durant les travaux d'aménagement. Auquel cas, elles seront transportées dans l'eau de la Dronne et risqueraient de détériorer sa qualité.

Références bibliographiques

Arini A., Daffe G., Gonzalez P., Feurtet-Mazel A. and Baudrimont M. (2014). Detoxification and genetic recovery capacities of *Corbicula fluminea* after an industrial metal contamination (Cd and Zn): a one-year depuration experiment. *Environmental Pollution*, 192: 74-82.

Baudrimont M., Andrei J., Mornet S., Gonzalez P., Mesmer-Dudons N., Gourves P.Y., Dedourge-Geffard O., Geffard A., Geffard O., Garric J., Feurtet-Mazel A. (2017) Trophic transfer and effects of gold nanoparticles (AuNPs) in *Gammarus fossarum* from contaminated periphytic biofilm, *Environmental Science and Pollution Research*, doi: 10.1007/s11356-017-8400-3.

Boukadida K., Cachot J., Clerandeanu C., Gourves P.Y., Banni M. (2017) Early and efficient induction of antioxidant defense system in *Mytilus galloprovincialis* embryos exposed to metals and heat stress, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 105-112, doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.12.021.

Bauer G., Wächtler K. (2001). *Ecology and Evolution of the Freshwater Mussels Unionoida*. Springer-Verlag: Heidelberg.

Brim Box J., Howard J., Wolf D., O'Brien C., Nez D., Close D. (2006). Freshwater mussels Bivalvia: *Unionoida*) of the Umatilla and Middle Fork John Day Rivers in Eastern Oregon. *Northwest Science* 80: 95–107.

Geist J. (2010). Strategies for the conservation of endangered freshwater pearl mussels (*Margaritifera margaritifera*): A synthesis of Conservation Genetics and Ecology. *Hydrobiologia*, 644, 69–88.

Moorkens E.A. (2010). Addressing the conservation and rehabilitation of *Margaritifera margaritifera* populations in the republic of Ireland within the framework of the habitats and species directive. *Journal of Conchology* 40: 339–350.

Peltier M. R., Wilcox C. J., Sharp D.C. (1998). Technical note: Application of the box-cox data transformation to animal science experiments. *Journal of Animal Science*, 76, 847-849.

Agence de l'eau (1998). Les bryophytes aquatiques comme outil de surveillance de la contamination des eaux courantes par les micropolluants métalliques.

Zhang H., Davison W., Grime G.W. (1995). New In-Situ Procedures for Measuring Trace Metals in Pore Waters, *ASTM STP 1293*, 170-181.