



HAL
open science

1st French Meeting on Environmental Chemistry, 1st French Meeting on Stable isotopes

Eric Lichtfouse

► **To cite this version:**

Eric Lichtfouse. 1st French Meeting on Environmental Chemistry, 1st French Meeting on Stable isotopes. Eric Lichtfouse. 1re Journées Françaises de Chimie Environnementale, 1re Journées Françaises des Isotopes Stables, Dec 2000, Nancy, France. pp.153, 2000. hal-01450371

HAL Id: hal-01450371

<https://hal.science/hal-01450371>

Submitted on 31 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MEETING SCHEDULE

1st French Meeting on Environmental Chemistry
1^{es} Journées Françaises de Chimie Environnementale

ASSOCIATION of
CHEMISTRY and the
ENVIRONMENT
<http://www.u-bourgogne.fr/ACE>

1st French Meeting on Stable isotopes
1^{es} Journées Françaises des Isotopes Stables

SOCIÉTÉ
FRANÇAISE des
ISOTOPES
STABLES

Nancy, FRANCE, Palais des Congrès, December 13-15, 2000

Information: Eric.Lichtfouse@ensaia.inpl-nancy.fr, <http://www.ensaia.inpl-nancy.fr/colloque/>

2nd French Meeting on Environmental Chemistry
Dijon, France, 12-14 December 2001
Contact : Brigitte.Elbisser@Libertysurf.fr

WEDNESDAY 13, December 2000

16.00-21.00 Poster Sessions; Exhibition; Welcome Party sponsored by Micromass
Hall Georges De la Tour

THURSDAY 14, December 2000

08.00-08.10 INTRODUCTION *Room Daum*

08.10-08.30 PLENARY LECTURE *Room Daum*

ORAL SESSIONS

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

STABLE ISOTOPES

Room Daum

Room Gallé

08.30-10.30

FOSSIL FUELS 1

ANALYTICAL DEVELOPMENTS 1

10.30-11.15 Coffee break; Poster Sessions; Exhibition

11.15-12.30

FOSSIL FUELS 2

ANALYTICAL DEVELOPMENTS 2

12.30-14.00 Lunch *Room Majorelle*

14.00-16.00 Poster Sessions; Exhibition

16.00-17.30

PESTICIDES

METABOLISM

17.30-18.00 Orange juice break; Poster Sessions; Exhibition

18.00-19.30

WATER-AIR POLLUTION

GEOCHEMISTRY

21.00-24.00 Conference Diner; Scientific Films *City Hall, Stanislas Square*

24.00-08.00 Break

FRIDAY 15, December 2000

08.00-08.30 PLENARY LECTURE *Room DAUM*

ORAL SESSIONS

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

STABLE ISOTOPES

Room Daum

Room Gallé

08.30-10.30

TOXIC METALS

BIOGEOCHEMICAL CYCLES

10.30-11.15 Coffee break; Poster Sessions; Exhibition

11.15-12.30

CHLORINATED POLLUTANTS

AGRONOMY

12.30-14.00 Lunch; Environmental Chemistry Award sponsored by Eurofins Scientific; Stable Isotope Award sponsored by Micromass; Closure of the Meetings *Room Majorelle*

POSTER SESSIONS

1-14 FOSSIL FUELS
15-24 PESTICIDES
25-57 TOXIC METALS
58-68 CHLORINATED POLLUTANTS
69-72 GREENHOUSE GASES
73-98 ANALYTICAL DEVELOPMENTS
99-109 METABOLISM
110-142 BIOGEOCHEMICAL CYCLES

ORAL SESSIONS

THURSDAY 14, December 2000

08.00-08.10 INTRODUCTION *Room Daum*

Eric LICHTFOUSE, President of the Association of Chemistry and the Environment (ACE)
Maurice ARNAUD, President of the French Stable Isotope Society (FSIS)

08.10-08.30 PLENARY LECTURE *Room Daum*

WASTE DIGGING AND BIOLOGICAL DIVERSITY
Guy OURISSON
Président de l'Académie des Sciences

08.30-10.30 FOSSIL FUELS 1/ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Chair: Marie-Alexandrine SICRE, Karyne ROGERS, Eric LICHTFOUSE

1. DEGRADATION OF CRUDE OIL COMPONENTS THROUGH SUN LIGHT

Jan T. ANDERSSON, Stefan BOBINGER, Fridtjof TRAUlsen

2. PLANTS GROWING IN THE PRESENCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs)

Pascale HENNER, Jérôme GUEZOU, Frédéric PERIE, Eric LICHTFOUSE

3. EXPOSURE TO BITUMEN FUMES : WHICH RISK ?

S. BINET, A. PFOHL-LESZKOWICZ, H. BRANDT, M. LAFONTAINE, M. CASTEGNARO

4. ~~LA POLLUTION DE L'ERIKA. RÉPONSES OPERATIONNELLES DE LUTTE ET IMPACT SUR LE MILIEU MARIN~~

Michel MARCHAND

4. IMPORTANCE OF THE CHARACTERISATION OF THE WHOLE ORGANIC CONTENT OF SEWAGE SLUDGES

Emilie JARDE, Laurence MANSUY, Franck VILMIN, Patrick LANDAIS

5. THE INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS ON THE PARTITIONING OF POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS (PAC) IN SOILS.

Kristoffer E. N. JONASSEN, Torben NIELSEN, Poul Erik HANSEN

6. APPLICATION D'UNE COMBINAISON D'OUTILS ANALYTIQUES À L'ÉTUDE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE MACROMOLÉCULAIRE D'ENVIRONNEMENTS NATURELS.

S. DERENNE, N. POIRIER, C. LARGEAU, J.-N. ROUZAUD

7. PARTICULATE CONTAMINATION OF RIVERS SEDIMENTS BY ROAD ASPHALTS : EVIDENCES FROM MOLECULAR ANALYSIS OF SATURATED HYDROCARBONS

Pierre FAURE, Patrick LANDAIS, Laurence SCHLEPP, Marcel ELIE, Raymond MICHELS

8. BIODÉGRADATION DES HAPs PAR *TRAMETES VERSICOLOR* EN PRÉSENCE DE TWEEN 80

Jeanne-Chantal DUR, Christian MOUGIN, Véronique CHAPLAIN

THURSDAY 14, December 2000

08.30-10.30 ANALYTICAL DEVELOPMENTS 1/STABLE ISOTOPES

Chair: Marc CHAUSSIDON, Maurice ARNAUD

1. FLAVOUR AUTHENTICITY STUDIES BY MULTI-ELEMENT HRGC-IRMS TECHNIQUES FOR DETERMINATION OF $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ AND $^2\text{H}/^1\text{H}$ RATIOS
C. RUFF, K. HÖR, B. WECKERLE, T. KÖNIG, P. SCHREIER

2. MONITORING D-LABELLED GLUCOSE BY CONTINUOUS FLOW HYDROGEN TO DETERMINE TURNOVER IN MAN
Francois FOUREL

3. ANALYSE ISOTOPIQUE MULTIÉLÉMENTAIRE EN GC/IRMS : VUE D'ENSEMBLE DES TECHNIQUES COURANTES ET APPLICATION À L'ÉTHANOL
Y. HENRY, C.B. DOUTHITT

4. DÉVELOPPEMENTS ANALYTIQUES RÉCENTS EN VUE DU CONTRÔLE D'AUTHENTICITÉ DES BOISSONS
Eric JAMIN

5. INTÉRÊT DU MARQUEUR ISOTOPIQUE ^{15}N POUR PRÉCISER LA QUALITÉ NUTRITIONNELLE DES PROTÉINES DU LAIT ET DES PRODUITS LAITIERS
Guido RYCHEN, Didier MPASSI, Cyril FEIDT, François LAURENT

6. USE OF STABLE ISOTOPES FOR ASSESSMENT OF INTESTINAL ABSORPTION OF TRACE METALS IN HUMANS
Eckhard WERNER, Paul ROTH, Christine HANSEN

7. IMAGERIE QUANTITATIVE DES ISOTOPES STABLES PAR SONDE IONIQUE À L'ÉCHELLE MICROMÉTRIQUE
J. ALÉON, M. CHAUSSIDON, M. CHAMPENOIS, D. MANGIN

8. INTÉRÊT DE LA MICROSCOPIE IONIQUE POUR LA LOCALISATION DES ISOTOPES STABLES
Elif HINDIE, Pierre GALLE

10.30-11.15 COFFEE BREAK; POSTER SESSIONS; EXHIBITION *Hall Georges De la Tour*

THURSDAY 14, December 2000

11.15-12.30 FOSSIL FUELS 2/ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Chair: Marie-Alexandrine SICRE, Karyne ROGERS, Eric LICHTFOUSE

1. STERANES AND TRITERPANES AS A TOOL FOR IDENTIFICATION OF PETROLEUM-TYPE POLLUTANTS IN ALLUVIAL GROUND WATERS (DANUBE ALLUVIAL SEDIMENTS, YUGOSLAVIA)
Branimir JOVANCICEVIC, Predrag POLIC, Georg SCHEEDER, Hermann WEHNER

2. CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DE LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE PARTICULAIRE EN MILIEU URBAIN (LYON)
N. GUIGUES, A. SERON, G. BAUDET, A. BESSE

3. LE MÉTABOLISME DES CONTAMINANTS ENVIRONNEMENTAUX : UNE EXPLORATION À L'INTERFACE ENTRE CHIMIE ET BIOLOGIE
J. P. CRAVEDI

4. INTÉRÊT DE LA DÉTECTION DES ADDUITS À L'ADN COMME BIOMARQUEUR DE POLLUTION ENVIRONNEMENTALE
A. PFOHL-LESZKOWICZ

5. DÉTECTEURS D'HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES
Alexandre WLOSIK, Thu-Hoa TRAN-THI

THURSDAY 14, December 2000

11.15-12.30 ANALYTICAL DEVELOPMENTS 2/STABLE ISOTOPES

Chair: René BOTTER, Maurice ARNAUD

1. PRECISION AND COMPARABILITY OF ISOTOPIC MEASUREMENTS

Etienne ROTH

2. PREPARATION OF DEUTERIUM LABELLED COMPOUNDS: NEW MICROWAVE-ENHANCED PROCEDURES

J. R. JONES, S. Y. LU

3. MESURES ISOTOPIQUE D'URANIUM PAR ICPMS À SECTEUR MAGNÉTIQUE ET COLLECTION MULTIPLE DANS LE CADRE DES PROGRAMMES DE SÉCURITÉ ET DE CONTRÔLE NUCLÉAIRES

C. R. QUÉTEL, A. HELD, T. PROHASKA, R. WELLUM, P.D.P. TAYLOR

4. DIFFÉRENCIATION ÉNANTIOMÉRIQUE PAR R.M.N. DU DEUTERIUM EN ABONDANCE NATURELLE DANS LES CRISTAUX LIQUIDES CHIRAUX

Philippe LESOT, Muriel SARFATI, Denis MERLET, Jacques COURTIEU

5. ANOMALIE ISOTOPIQUE DE DIMÈRES SIMPLEMENT CHARGÉS (Cu, Sn, U) EN CHAMP ÉLECTRIQUE INTENSE

J. VAN DE WALLE, R. J. TARENTO, P. JOYES

12.30-14.00 LUNCH *Room Majorelle*

14.00-16.00 POSTER SESSIONS; EXHIBITION *Hall Georges De la Tour*

THURSDAY 14, December 2000

16.00-17.30 PESTICIDES/ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Chair: Michael WILSON, Timothy M. VOGEL, Jacques EINHORN

1. AGRICULTURAL PESTICIDE USAGE DATA IN THE UNITED KINGDOM; A TOOL FOR STUDYING THE EFFECTS OF CHANGES IN AGRICULTURAL PRACTICES ON THE ENVIRONMENT

Miles R. THOMAS, Michael F. WILSON

2. L'INFLUENCE DE LA CHIMIE DES PESTICIDES SUR L'EFFICACITÉ DE CERTAINS TRAITEMENTS DES EAUX POTABLES

R. BOUSSAHEL, J.P. DUGUET, J. AYELE, M. BAUDU, A. MONTIEL

3. HYDOLYSE ET PHOTODÉGRADATION D'UN INSECTICIDE ORGANOPHOSPHORÉ, LE DICHLORVOS

F. BENOIT-MARQUIE, V GILARD, M.T. MAURETTE, R. MARTINO, M. MALLET-MARTINO

4. DÉVELOPPEMENT D'UNE CHAMBRE POUR L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ PHOTOCHIMIQUE DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHÈRE

Olivier BRIAND, Mickaël POULARD, René SEUX, Maurice MILLET

5. THE NEW WAY FOR ENVIRONMENTAL PESTICIDES MULTIRESIDUE ANALYSIS BY ELECTROSPRAY/TOF COUPLED WITH LC

Jean-Luc GUINAMANT

6. DÉVELOPPEMENT DE LA MICROEXTRACTION SUR PHASE SOLIDE POUR LA DÉTERMINATION DES PESTICIDES DANS LES PLUIES

Nathalie SAURET, Henri WORTHAM

THURSDAY 14, December 2000

16.00-17.30 METABOLISM/STABLE ISOTOPES

Chair: Richard ROBINS, Maurice ARNAUD

1. A STABLE ISOTOPIC INDIRECT CALORIMETER FOR THE QUANTIFICATION OF THE METABOLIC RATE OF ^{13}C -LABELLED METABOLITES IN MICE

J. P. JASPER, T. M. SCHELHORN, and J. L. TREADWAY

2. CARBON ISOTOPE DISCRIMINATION DURING DARK RESPIRATION IN C3 PLANTS: VARIATION AMONG SPECIES AND WITH ENVIRONMENTAL FACTORS

Jaleh GHASHGHAIE, Muriel DURANCEAU, Franz BADECK, Gabriel CORNIC, Enrico BRUGNOLI and Eliane DELÉENS

3. NOUVELLE MÉTHODOLOGIE ISOTOPIQUE D'INVESTIGATION DU MÉTABOLISME THYROÏDIEN

M. DE MEYER, N. GUÉRIT, A.L. HANTSON

4. ÉTUDE DE LA PERTE DE ^{13}C DANS LES INTERMÉDIAIRES DU CYCLE DE KREBS LORS DE LA MESURE DE L'OXYDATION DU GLUCOSE EXOGÈNE À L'EXERCICE PAR TRAÇAGE AU ^{13}C

J. RUZZIN, H. M'KAOUAR, F. PERONNET, D. MASSICOTTE, C. HILLAIRE-MARCEL

5. ÉTUDE DU DEVENIR MÉTABOLIQUE DES PROTÉINES ALIMENTAIRES ET DE L'AMIDON PAR L'EXCRÉTION DE $^{13}\text{CO}_2$ ET ^{15}N -URÉE APRÈS INGESTION DE RIZ MARQUÉ AU ^{13}C ET AU ^{15}N .

M. KORACH, F. PÉRONNET, X. LEVERVE, H. ROTH, M. PÉAN, D. MASSICOTTE, C. HILLAIRE-MARCEL, V. NOVEL

6. MESURES EN ABONDANCE NATURELLE DES EFFETS ISOTOPIQUES AU COURS DE LA DÉSATURATION DES CHAÎNES LONGUES D'ACIDES GRAS

Isabelle BILLAULT, Françoise MABON, Sébastien GUIET, Richard ROBINS

17.30-18.00 ORANGE JUICE BREAK; POSTER SESSIONS; EXHIBITION *Hall Georges De la Tour*

THURSDAY 14, December 2000

18.00-19.30 WATER-AIR POLLUTION/ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Chair: Philippe SCHMITT-KOPPLIN, Didier ROBERT, Jean-Pierre CRAVEDI

1. LA PHOTOCATALYSE SOLAIRE : UN PROCÉDÉ PROPRE POUR DÉPOLLUER L'EAU

Didier ROBERT, Sixto MALATO

2. SONOCHIMIE ET ÉLIMINATION DE CONTAMINANTS ORGANIQUES DE L'EAU : PRINCIPES ET PERSPECTIVES

Christian PETRIER, Daniel GUYOMAR

3. DESTRUCTION DES COLORANTS AZOÏQUES EN MILIEUX AQUEUX PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

Mehmet A. OTURAN, Bahar FETHIOGLU, Claude LAHITTE, Stéphane TREVIN

4. PHYTOTOXICITÉ DES EAUX D'ÉGOUTTAGE DE SÉDIMENTS CONTAMINÉS

Jean-Philippe BEDELL, Annelise BRIANT, Cécile DELOLME, Yves PERRODIN

5. THE IMPACT OF INERT LANDFILLS ON GROUNDWATER QUALITY

Thanasis KONSTANTOPOULOS

6. MESURES ATMOSPHÉRIQUES DES RADICAUX PEROXYLES PAR LA MÉTHODE L'AMPLIFICATEUR CHIMIQUE

S. PINCELOUP, G. LAVERDET, F. MAGUIN, G. LE BRAS

THURSDAY 14, December 2000

18.00-19.30 GEOCHEMISTRY/STABLE ISOTOPES

Chair: François ROBERT, Jean LEVEQUE

1. DISCRIMINATION OF GASOLINES BY GAS CHROMATOGRAPHY – ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY

R. Paul PHILP, Jon P. ALLEN and Tomasz KUDER

2. MESURE DE L'ISOTOPIE DE L'HYDROGÈNE DES HYDROCARBURES EN FLUX CONTINU PAR GC-TC-IRMS : APPLICATION EN EXPLORATION PÉTROLIÈRE

Ph. BLANC, Y. POIRIER, G. LACRAMPE-COULOUME, J. CONNAN

3. RECONSTRUCTION DES PALÉOCLIMATS PAR ANALYSE ISOTOPIQUE (^{18}O , ^{13}C , C) DES PALÉOSOLS ET DES LÈSS

Christine HATTÉ

4. MIOCENE STABLE ISOTOPE SHIFTS RECORDED IN ENAMEL CARBONATE OF FOSSIL RHINOCEROTID TEETH FROM AQUITAINE (FRANCE)

Cyril LANGLOIS, Ilhem BENTALEB, Pierre-Olivier ANTOINE, Issam MOUSSA, Jean-Jacques JAEGER

5. ÉTUDE DE LA VARIABILITÉ GÉOGRAPHIQUE ET SAISONNIÈRE DU SIGNAL ISOTOPIQUE (^{13}C , ^{18}O) DU CARBONATE COQUILLIER (CaCO_3) DES GASTÉROPODES CONTINENTAUX.

Slimane METREF, Denis Didier ROUSSEAU, Issam MOUSSA, Ilhem BENTALEB

6. LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU LITHIUM DU SOLEIL

Marc CHAUSSIDON, François ROBERT

21.00-24.00 CONFERENCE DINER; SCIENTIFIC FILMS *City Hall, Stanislas Square*

24.00-08.00 BREAK

FRIDAY 15, December 2000

08.10-08.30 PLENARY LECTURE *Room Daum*

NEW ISOTOPIC METHODOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL, FOOD AND PHARMACEUTICAL CHEMISTRY

Gérard J. MARTIN

Founder of Eurofins Scientific

08.30-10.30 TOXIC METALS/ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Chair: Montserrat FILELLA, May BALABANE, Bernard FABRE

1. THE INFLUENCE OF DOM FROM MSW COMPOST ON HEAVY METAL LEACHING IN SANDY SOIL

Arno KASCHL, Yitzhak HADAR, Yona CHEN, Volker ROEMHELD

2. OXYDATION DE L'ARSENIC DANS LES EAUX A POTABILISER

Véronique DELUCHAT, Claire BELARD, Bernard SERPAUD, Jean-Claude BOLLINGER

3. TRANSFERTS DU MERCURE VERS LES PLANTES À PARTIR D'UN SÉDIMENT DE COURS D'EAU DÉPOSÉ EN SURFACE

Nathalie CAILLE, Jean-Louis MOREL, Corinne LEYVAL

4. THE KEY ROLE OF NATURAL ORGANIC MATTER HETEROGENEITY IN TRACE METAL SPECIATION IN NATURAL WATERS

Montserrat FILELLA, Raewyn M. TOWN

5. L'IMPORTANCE DE LA STRUCTURE DU SOL POUR LA BIODISPONIBILITÉ DES MÉTAUX POUR LES PLANTES

Achim ALBRECHT, Emmanuel FROSSARD, Sokrat SINAJ, Ute ZIMMERMANN, Hannes FLÜHLER

6. LIMITATION DU TRANSFERT DU CADMIUM DU SOL VERS LA PLANTE PAR INOCULATION DE SOLS AGRICOLES PAR DES MICRO-ORGANISMES IMMOBILISÉS : ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE LA BIOSORPTION DU CADMIUM PAR DES MICRO-ORGANISMES LIBRES OU IMMOBILISÉS

Thierry LEBEAU, Didier BAGOT, Karine JEZEQUEL, Bernard FABRE

7. PIÈGES MOLÉCULAIRES SUPPORTÉS POUR L'ÉLIMINATION DES MÉTAUX LOURDS

Marie-Joëlle MENU

8. PHOTOCATALYTIC DECOLORIZATION OF DYEING WASTEWATER OVER TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) IN A BATCH REACTOR

K. SOPAJAREE, S. PIBALJOMME

FRIDAY 15, December 2000

08.30-10.30 BIOGEOCHEMICAL CYCLES/STABLE ISOTOPES

Chair: Jean LEVEQUE, Etienne DAMBRINE

1. THE USE OF STABLE ISOTOPES AND BIOMONITORS FOR DETECTING SEWAGE POLLUTION

Karyne M ROGERS

2. DOMESTIC SEWAGE DISPOSAL IN THE SCHELDT ESTUARY (BELGIUM) STRONGLY INFLUENCES NITROGEN AND CARBON ISOTOPIC COMPOSITION OF THE AQUATIC FOOD CHAIN

L. DE BRABANDERE, R. FISSEHA, F. DEHAIRS

3. NATURAL ISOTOPIC TRACING OF DISSOLVED ORGANIC CARBON IN SMALL CATCHMENTS OF MORVAN (CENTRE-EAST FRANCE)

Nathalie LINGLOIS, Philippe AMIOTTE-SUCHET, Jean LEVEQUE, Francis ANDREUX

4. UTILISATION DES MÉTHODES ISOTOPIQUES DANS L'ÉTUDE DE L'ACCUMULATION DE MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL ET DES CHANGEMENTS DE VÉGÉTATION DU MASSIF DES NILGIRI (INDE DU SUD)

L. CANER, G. BOURGEON, C. FRANCE-LANORD

5. CONTAMINANT OR UNIDENTIFIED BIOLOGICAL SOURCE? - CAN ISOTOPES HELP?

Marie RUSSELL, I. TOLOSA, G.A. WOLFF

6. ORIGINE DU CARBONE IMPLIQUÉ DANS LA MATURATION DES MACHEFERS D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES

C. FLÉHOC, J.P. GIRARD, F. BODÉANAN, P. PIANTONE

7. SULFUR ISOTOPES (^{34}S) COUPLED WITH CARBON ISOTOPES (^{13}C) ARE EFFICIENT TOOLS FOR THE CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER TRAPPED IN LITTORAL SEDIMENTS OF WEST AFRICA (SÔ RIVER, REPUBLIC OF BENIN)

Jean LEVEQUE, Léonard AGASSOUNON, Francis ANDREUX, Jacques LANG

8. UTILISATION DU TRAÇAGE ISOTOPIQUE NATUREL ($_{-}^{13}\text{C}$, $_{-}^{15}\text{N}$) POUR L'ÉTUDE DES TRANSFERTS TROPHIQUES DANS LES ÉCOSYSTÈMES CÔTIERS

Pascal RIERA

10.30-11.15 COFFEE BREAK; POSTER SESSIONS; EXHIBITION *Hall Georges De la Tour*

FRIDAY 15, December 2000

11.15-12.30 CHLORINATED POLLUTANTS/ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Chair: Jan SCHWARZBAUER, André ENSMINGER, Roland KALLENBORN

1. CHIRAL ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS IN EGGS OF NORWEGIAN BIRDS OF PREY

Roland KALLENBORN, Dorte HERZKE, Michael OEHME, Torgeir NYGÅRD

~~2. ENVIRONMENTAL SPECIMEN BANKING — AN USEFUL TOOL FOR RETROSPECTIVE AND PROSPECTIVE ENVIRONMENTAL MONITORING~~

~~A.A. KETTRUP, P. MARTH, K. OXYNOS, J. SCHMITZER, K.W. SCHRAMM).~~

2. ENANTIOMERIC SELECTIVITY IN THE PHOTODEGRADATION OF CHLORINATED PHENOXY ACIDS IN PRESENCE OF DISSOLVED HUMIC SUBSTANCES.

Ph. SCHMITT-KOPPLIN, A. W. GARRISON, D. FREITAG, A. KETTRUP

3. CHEMICAL AND BIOLOGICAL REDUCTIVE DECHLORINATION OF CHLORINATED SOLVENTS

Timothy M. VOGEL

4. HALOGENATED ORGANIC COMPOUNDS IN SEDIMENTS OF THE HAVEL AND SPREE RIVERS (GERMANY)

Jan SCHWARZBAUER, Mathias RICKING, Stephan FRANKE, Ralf LITCKE

5. DÉTECTION PAR RPE, TL ET CPG DE L'IRRADIATION DE PRODUITS ALIMENTAIRES ET PHARMACEUTIQUES

J. RAFFI

FRIDAY 15, December 2000

11.15-12.30 AGRONOMY/STABLE ISOTOPES

Chair: Jaleh GHASHGHAIE, Maurice ARNAUD

1. DES ISOTOPES POUR GÉRER DURABLEMENT LE PHOSPHORE DANS LES SOLS AGRICOLES

Jean-Claude FARDEAU, Christian MOREL

2. FORMATION AND EMISSION OF NITRIC OXIDE BY SOILS: RESULTS OF ¹⁵N INCUBATION EXPERIMENTS AND FIELD MEASUREMENTS ON A HAPLIC PHAEOZEM.

R. RUSSOW, A. JOHN, H.-U. NEUE

3. FATE OF NITROGEN RELEASED FROM ¹⁵N-LABELLED LITTER IN EUROPEAN BEECH FORESTS

Bernd ZELLER, Micheline COLIN-BELGRAND, Etienne DAMBRINE, Francis MARTIN

4. CAPACITÉ DES ARBRES ACTINORHIZIENS À FOURNIR DE L'AZOTE AUX ARBRES QUI LEUR SONT ASSOCIÉS

A.M. DOMENACH, S.J. GONZALEZ-PIETRO, A. MOIROUD

5. MYCORRHIZAL FUNGI AND NITROGEN AVAILABILITY AFFECT PLANT ¹⁵N IN CULTURE

Erik HOBBIE, Jan COLPAERT

12.30-14.00 OFFICIAL ADDRESS

Environmental Chemistry Award sponsored by Eurofins Scientific

Stable Isotope Award sponsored by Micromass

LUNCH (Room Majorelle)

Closure of the Meetings

POSTER SESSIONS *Hall Georges De la Tour*

FOSSIL FUELS

- 001** APPORT DE LA RPE À L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE BITUMES
T. PARROUFFE, J. LAMONTAGNE, J. RAFFI, J. KISTER
- 002** TRANSPORT AND SORPTION OF WATER VAPOUR IN MICROPOROUS ACTIVATED CARBONS
L. COSSARUTTO, T. ZIMNY, J. KACZMARCZYK, T. SIEMIENIEWSKA, J. BIMER, J.V. WEBER
- 003** SPECTROMÉTRIE DE MASSE PAR CAPTURE D'ÉLECTRON DE RYDBERG DE POLLUANTS POLAIRES ET NON POLAIRES
Y. ZEREGA, M. CARETTE, P. PERRIER, J. ANDRE
- 004** A COMPARATIVE STUDY OF ORGANIC POLLUTANTS IN THE URBAN ATMOSPHERE: PAH AND VOC LEVELS IN RIO DE JANEIRO VERSUS PARIS
Milena B. FERNANDES, Marie-Alexandrine SICRE, Leila S.R. BRICKUS, Flávia L. NEVES, Josino C. MOREIRA, Jari N. CARDOSO
- 005** BIOREMÉDIATION IN SITU ET SURFACTANTS.
Julien TROQUET
- 006** CINÉTIQUE D'ABSORPTION DU C₁₄ DU BENZO[a]PYRÈNE ET DU PHÉNANTHRÈNE CHEZ LE PORC EN CROISSANCE SUITE À L'INGESTION D'UN LITRE DE LAIT CONTAMINÉ (A)
Claire LAURENT, Nathalie GROVA, Didier M'PASSI, Cyril FEIDT, Guido RYCHEN, Carlos SIMOES-NUNES, François LAURENT
- 007** HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS L'HERBE ET DANS LE LAIT
Nathalie GROVA, Claire LAURENT, Cyril FEIDT, Guido RYCHEN, François LAURENT, Eric LICHTFOUSE
- 008** RECENT AND SUBRECENT PAH DEPOSITION IN BALTIC SEA SEDIMENTS : PRELIMINARY RESULTS
M. RICKING, H-M. SCHULZ
- 009** LES DÉTERMINATIONS DES RADICAUX PHÉNOXYLIQUES ET RADICAUX PHÉNYLÉTHYLAMINES PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE PARAMAGNETIQUE ÉLECTRONIQUE ET UNE NOUVELLE MÉTHODE EMPLOYANT LA MONODÉHYDROASCORBILIQUE RÉDUCTASE
Tomonori KAWANO, Reinhard PINONTOAN, Shoshi MUTO
- 010** THE STATUS OF POP'S, LAB'S AND TRACE METALS AT THE SOUTHERN END OF THE SOUTHERN CALIFORNIA BIGHT
J. Vinicio MACIAS-ZAMORA, Nancy RAMIRES-ALVAREZ
- 011** IMPORTANCE OF THE CHARACTERISATION OF THE ALL-ORGANIC CONTENTS OF SEWAGE SLUDGES.
Emilie JARDE, Laurence MANSUY-HUAULT, Franck VILMIN, Patrick LANDAIS
- 012** ÉTUDE DE LA COMBUSTION D'HYDROCARBURES INSATURÉS
N. BELMEKKI, P. A. GLAUDE, R. FOURNET, F. BATTIN-LECLERC
- 013** TOWARDS NEW AROMATIC POLLUTANTS SCAVENGERS VIA OXIDATIVE ACETYLENIC HOMOCOUPLING
Touria BELGHITI, Jean-Pierre JOLY, Slimane DAHAOUI, Yves CHAPLEUR
- 014** LABORATORY PETROLEUM BIODEGRADATION AND SELF-REHABILITATION OF PETROLEUM POLLUTED SITE
Yury P. TUROV, Marine Yu. GOOZNAEVA

PESTICIDES

- 015** ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA PHÉNYLURÉE. EFFET DE SOLVANT.
Nathalie DUPUY, Laurence VRIELYNCK
- 016** DESTRUCTION DE MÉTHYLISOTHIAZOLINONE PAR SONOCHIMIE ET TRAITEMENT COMBINÉ
Céline HURTADO GIMENO, Christian PETRIER
- 017** ANALYSIS OF FUNGICIDE-RELATED CHEMICALS ON FOUR GOLF COURSES. HUMAN RISK CHARACTERISATION AND IMPACT ASSESSMENT ON FUNGAL (MYCORRHIZAL) AND BACTERIAL POPULATIONS.
Frédéric BARY, Alan GANGE, Mark CRANE, Karen HAGLEY
- 018** ÉTUDE DE LA PHOTODÉGRADATION DE DEUX HERBICIDES, LE NAPROPAMIDE ET LE FÉNURON, DANS L'EAU ET EN PRÉSENCE DE SOLS
J.-P. AGUER, C. RICHARD
- 019** DETERMINATION OF ETHYLPHENOLS IN WINE BY HS-SPME COUPLED TO CGC-FID
M.-C. MONJE, V. GASTINE, C. PRIVAT, F. NEPVEU
- 020** DEVENIR DES PESTICIDES APRÈS OXYDATION EN POTABILISATION DES EAUX
S. NELIEU, L. AMIR TAHMASSEB, P. TRUFFOT, L. KERHOAS, J. EINHORN
- 021** ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DES ORGANOPHOSPHORÉS
P. A. GLAUDE, H. J. CURRAN, W. J. PITZ, C.K. WESTBROOK
- 022** L'OCHRATOXINE A, MYCOTOXINE CONTAMINANT LES CÉRÉALES. ROLE DANS DES CANCERS DES VOIES URINAIRES CHEZ L'HOMME
A. PFOHL-LESZKOWICZ, B. AZEMAR
- 023** POLYMORPHISME GÉNÉTIQUE DES ENZYMES DE MÉTABOLISATION CHEZ L'HOMME ET MARQUEURS CYTOGÉNÉTIQUES EN RELATION AVEC LA POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT
A. PFOHL-LESZKOWICZ, M. CASTEGNARO, S. BINET
- 024** EXTRACTION DE PESTICIDES ORGANOCHLORÉS PAR SPE ET SPME
Eric BARTHELEMY, Dominique DERANGERE, Catherine GONZALEZ

TOXIC METALS

- 025** MODELISATION DE LA SPÉCIATION DES CONTAMINANTS MÉTALLIQUES EN MILIEU ESTUARIEN
Jean-Louis GONZALEZ, Catherine DANGE, Bénédicte THOUVENIN
- 026** SPÉCIATION DU CUIVRE DANS DES SOLS AGRICOLES POLLUÉS. MISE AU POINT ANALYTIQUE ET ÉVOLUTION TEMPORELLE DE LA SPÉCIATION.
Peggy GUNKEL, Karine JEZEQUEL, Bernard FABRE
- 027** ORGANIC-GEOCHEMICAL ANALYSIS OF SEEPAGE WATER FROM A WASTE DEPOSIT LANDFILL
Jan SCHWARZBAUER, Sabine HEIM, Ralf LITTKE
- 028** LA MÉTROLOGIE CHIMIQUE PAR DILUTION ISOTOPIQUE
G. LABARRAQUE
- 029** LES ISOTOPES DU PLOMB : UTILISATION POUR METTRE EN ÉVIDENCE L'ORIGINE DU PLOMB CONTENU DANS LE SANG
A. MONTIEL, B. WELTÉ, J.P. DUGUET
- 030** IMPACT ENVIRONNEMENTAL D'UNE POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE PARTICULAIRE PAR LE CADMIUM
Y. NOACK, M. LE FLOCH, C. ALARY, M. FEREZ, S. DESPIAU, D. ROBIN
- 031** POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE PARTICULAIRE ET MÉTAUX LOURDS : CARACTÉRISATION DES SOURCES
M. LE FLOCH, Y. NOACK
- 032** DETERMINATION OF HEAVY METALS IN VEGETABLE AND SOIL SAMPLES BY EDXRF, AAS AND ASV METHODS
J. R. ESTEVEZ ALVAREZ, H. JIMENEZ NAPOLES, A. MONTERO ALVAREZ, R. PADILLA ALVAREZ, O. MUÑIZ UGARTE
- 033** EFFETS D'UN APPORT ALIMENTAIRE RÉPÉTÉ DE TECHNÉTIUM-99 SUR SA FIXATION DANS LES TISSUS D'UN MONOGASTRIQUE (LE RAT)
D. BERTHOL, C. FEIDT, J. BRUN BELLUT
- 034** METHODS FOR STABILIZATION OF TRITIUM WASTES
I. KOMOV, G. OSTAPENKO, B. MITSYUK
- 035** VALORISATION DE POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE PAR VOIE HYDROMÉTALLURGIQUE
Nathalie LECLERC, Eric MEUX, Jean-Marie LECUIRE
- 036** PHOTODÉGRADATION SÉLECTIVE DE MOLÉCULES ORGANIQUES DANS L'EAU
Antoine PISCOPO, Didier ROBERT, Jean-Victor WEBER
- 037** EXPOSURE TO Mn AND MINERAL METABOLISM
Pascale MISSY, Marie-Claire LANHERS, Lisiane CUNAT, Michel JOYEUX, Daniel BURNEL
- 038** STUDIES ON CHELATION OF MANGANESE
Pascale MISSY, Marie-Claire LANHERS, Yves GRIGNON, Michel JOYEUX, Daniel BURNEL
- 039** ANTIMONY IN NATURAL AQUATIC SYSTEMS: A FREQUENTLY OVERLOOKED POLLUTANT
Montserrat FILELLA, Nelson BELZILE, Yu-wei CHEN, Tian-Long DENG
- 040** THE EFFECTS OF ALUMINUM, IRON, CHROMIUM, AND YTTRIUM ON RAT INTESTINAL MUSCLE *IN VITRO*

Lisiane CUNAT, Hervé MEMBRE, Luc MARCHAL, Marc CHAUSSIDON, Daniel BURNEL

- 041** BIOAVAILABILITY AND INTESTINAL ABSORPTION OF ALUMINUM IN RATS
Lisiane CUNAT, Marie-Claire LANHERS, Michel JOYEUX, Daniel BURNEL
- 042** CARACTÉRISATION ET ADSORPTION DE MÉTAUX TOXIQUES SUR UN RÉSIDU LIGNOCELLULOSIQUE EN VUE D'UNE APPLICATION À LA DÉPOLLUTION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS
J. BOUANDA, L. DUPONT, J. DUMONCEAU, M. APLINCOURT
- 043** ÉVALUATION DE LA CUPRITE (Cu_2O) COMME MATÉRIAU DE PIÈGEAGE DES ESPÈCES RADIOACTIVES DU SÉLÉNIUM
Jérôme DEVOY, Alain WALCARIUS, Jacques BESSIERE
- 044** LE NONANOATE DE SODIUM : AGENT DE PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES MÉTAUX DANS LES EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS
Franck PENELIAU, Eric MEUX, Jean-Marie LECUIRE
- 045** CARACTÉRISATION ÉLÉMENTAIRE DES ÉMISSIONS D'UNE FONDERIE DE Pb ET DE Zn.
Esperanza PERDRIX, Fabien SUCHAUD, Yann BATONNEAU
- 046** ASSESSMENT OF THE CHEMICAL STATUS OF WASTE BANK SUBSTRATA FROM ORE MINING AND ITS IMPACT ON THE SOIL BIOGENITY
Maria G. SOKOLOVSKA, Maya NOUSTOROVA, Michele GAIFFE, Alexander DELKOV
- 047** POLLUTION EN PLOMB D'ORIGINE NATURELLE DANS LES SOLS DU MORVAN : APPORT DE LA SYSTEMATIQUE Pb-Pb POUR L'ÉTUDE DES PROCESSUS DE TRANSFERT D'UN ÉLÉMENT MÉTALLIQUE
S. PHILIPPE, J. LEVEQUE, D. BAIZE, U. HAACK, J. SCHASTOK
- 048** COMPUTER MODELLING OF METAL ION - HUMIC COMPLEXATION BY A LINEAR DIFFERENTIAL EQUILIBRIUM FUNCTION AND INCORPORATION INTO MINTEQA2 SPECIATION CODE
Christophe HUBER, Montserrat FILELLA, Raewyn M. TOWN
- 049** CARACTÉRISATION ET QUANTIFICATION DES APPORTS FLUVIAUX AU COURS D'UN ÉPISODE PLUVIEUX
Claire GERMAIN, Yves LUCAS, Céline LAMORTE
- 050** EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DES MÉTAUX DANS UN SOL LORS DE L'APPLICATION DE DEUX BOUES DE CONSTITUTION DIFFÉRENTE
Véronique REVEILLE, Tamila MECHENTEL, Noureddine BOUSSERRHINE, Philippe CAMBIER, Évelyne GARNIER-ZARLI
- 051** GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DES MÉTAUX ET DES MÉTALLOÏDES DANS LES ENVIRONNEMENTS MARINS
Olivier ROUXEL, John LUDDEN, Jean CARIGNAN, Yves FOUQUET
- 052** LE GISEMENT DE Cu-Ni DE BRUVANN, INTRUSION DE RANA, NORVÈGE. ÉVIDENCES ISOTOPIQUES DE LA CONTAMINATION CRUSTALE
C. LEROUGE, F. PINEAU, T. AUGÉ, P. LAMBERG
- 053** BIOGEOCHEMICAL PECULIARITIES IN THE BEHAVIOUR OF MERCURY AND METHANE IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF THE ESTUARIES (TAGANROG BAY AS AN EXAMPLE)
Yu. A. FEDOROV
- 054** COMPLEXATION OF Eu(III) BY POLYMALEIC ACID EITHER FREE IN SOLUTION OR SORBED ONTO ALUMINA
S. MARKAI, G. MONTAVON, Y. ANDRES, B. GRAMBOW

- 055** COMPARISON OF ISOTOPIC TRACER METHODS FOR THE DETERMINATION OF MAGNESIUM ABSORPTION IN HUMANS
M. SABATIER, W.R. KEYES, J. R. TURNLUND, M. J. ARNAUD
- 056** USE CLARK'S CONCENTRATION FOR THE INVESTIGATION OF THE BACKGROUND POLLUTION SOILS RUSSIAN PLANE
Olga SEMENOUK
- 057** BIOSENSEURS BACTERIENS LUMINESCENTS POUR LA DETECTION DE METAUX LOURDS
Karl Bernhard RIETHER, Patrick BILLARD

CHLORINATED POLLUTANTS

- 058** PHOTOTRANSFORMATION DE POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX NATURELLES : INFLUENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES
Delphine VIALATON, Claire RICHARD
- 059** BIODÉGRADABILITÉ DE CHLOROPHÉNOLS. RELATIONS AVEC LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES
Patricia OLGUIN-LORA, Laurence BELKESSAM, Dominique WOLBERT, Jean MORVAN
- 060** CHLORINATION D'EAUX SOUTERRAINES BIODÉNITRIFIÉES
E.K. LHADI, N. EL FAKIHI, M. EL KRATI, J. MORVAN
- 061** CHLORINATED DI- AND TRIPHENYLMETHANES A NEW GROUP OF HALOGENATED AROMATIC CONTAMINANTS IN SEDIMENTS
Jan SCHWARZBAUER, Stephan FRANKE, Wittko FRANCKE
- 062** FORMATION OF ORGANOCHLORINES DURING CHLORINATION OF WATER
Albert T. LEBEDEV, Natalia A. SINIKOVA, Elena E. POLIAKOVA
- 063** ORGANIC POLLUTANTS IN THE ECOSYSTEM OF THE CASPIAN SEA
Olga V. POLIAKOVA, Irina V. DIANOVA, Albert T. LEBEDEV
- 064** TRAITEMENT D'EFFLUENTS AQUEUX PAR OXYDATION CATALYTIQUE VOIE HUMIDE (OVHC)
Marie-Laure MOULUT, Albin PINTAR, Michèle BESSON, Pierre GALLEZOT, J. GIBERT
- 065** ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE LA TROPÉOLINE PAR LE FER
G. ROY, J. MIELCZARSKI, P. DE DONATO, T. GORNER
- 066** BACKGROUND CONCENTRATIONS OF POLLUTANTS IN THE ECOSYSTEMS OF THE WESTERN ARCTIC SHELF OF RUSSIA
G. I. IVANOV, I. S. GRAMBERG
- 067** ASSESSMENT OF PENTACHLOROPHENOL TRANSFER IN SOIL MICRO-COLUMNS USING ¹³C-ISOTOPE
Sylvie DOUSSET, Jean LEVEQUE, Sébastien JAULT
- 068** MUTAGENICITY OF THERMAL DECOMPOSITION AND COMBUSTION PRODUCTS OF POLYMERS AND MUTAGENIC COMPOUNDS FORMATION BY THEM
Yoshiharu HISAMATSU, Inazu KOJI, Ken-ichi AIKA, Hisao HIDAHA

GREENHOUSE GASES

- 069** ANALYTICAL PROBLEMS OF USING $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ RATIO IN ASSESSMENT OF THE ROLE OF METHANOTROPHS IN THE ATMOSPHERIC METHANE EFFLUX
A.M. ZYAKUN
- 070** VARIATION IN STABLE ISOTOPES OF DISSOLVED CH_4 FROM SOME WETLANDS IN CENTRAL JAPAN
Yasuhiro KIYOSU, Shuhei SAKUTA
- 071** MESURE DES ÉMISSIONS DE PROTOXYDE D'AZOTE (N_2O) D'UN SOL CULTIVÉ
O DELFOSSE, E GREHAN, P GARNIER, B MARY
- 072** UNE REVUE DES ANOMALIES ISOTOPIQUES POUR L'OZONE DANS L'ATMOSPHÈRE ET AU LABORATOIRE : OBSERVATIONS ET INTERPRÉTATIONS POSSIBLES
C. CAMY-PEYRET

ANALYTICAL DEVELOPMENTS

- 073** ETUDE DE L'IRRADIATION GAMMA DU COLLAGÈNE
I. POULIQUEN-SONAGLIA, F. BURGER, J. RAFFI
- 074** MONITORING OF WATER QUALITY USING UV LASER-INDUCED FLUORESCENCE
Yu. P. MESHALKIN, F. MAIOROV
- 075** STRUCTURAL ANALYSIS OF HUMIC SUBSTANCES: BACKBONE / SKELETON
N. HERTKORN, Ph. SCHMITT-KOPPLIN, A. PERMIN, D. KOVALEVSKII,
I. PERMINOVA, A. KETTRUP
- 076** STRUCTURAL ANALYSIS OF HUMIC SUBSTANCES: FUNCTIONAL GROUPS
Ph. SCHMITT-KOPPLIN, N. HERTKORN, A. GARMASH, A. KUDRYAVTSEV,
I. V. PERMINOVA, A. KETTRUP
- 077** STRUCTURAL ANALYSIS OF HUMIC SUBSTANCES: INTERACTIONS WITH INORGANIC AND
ORGANIC XENOBIOTIC COMPOUNDS
Ph. SCHMITT-KOPPLIN, N. HERTKORN, E. M. PERDUE, I. TWARDOWSKA,
J. KYZIOL, A. KETTRUP
- 078** DOPAGE : MESURE DU TAUX DE CRÉATINE DANS DES URINES PAR RMN DU PROTON
N. AZAROUAL, B. CARTIGNY, M. IMBENOTTE, P. KINTZ, L. MILLE-HAMARD, M. LHERMITTE, G.
VERMEERSCH
- 079** LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN RÉFLEXION DIFFUSE (DRIFT) : POTENTIALITÉS
D'APPLICATION ET MÉTHODOLOGIES DÉVELOPPÉES POUR LA CHIMIE ENVIRONNEMENTALE.
Bruno AZAMBRE, Olivier HEINTZ, Didier ROBERT, Jean-Victor WEBER
- 080** CRIMINALITE CONTRE L'ENVIRONNEMENT ET EXPERTISE
Alain LAMOTTE
- 081** COMPLEX OF ENZYMATIC BIOTESTS FOR ECOLOGICAL MONITORING
E.N. ESIMBEKOVA, V.A. KRATASYUK
- 082** VALIDATION DE MÉTHODES D'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES DANS LE DOMAINE DE
L'ENVIRONNEMENT
Muriel AUBAY, Philippe CAILLAUD
- 083** BIOASSAYS FOR MONITORING OF AQUATIC ECOSYSTEMS
Valentina A. KRATASYUK
- 084** MESURE DE L'OXYGÈNE-18 DE L'EAU, DES MATIÈRES ORGANIQUES ET INORGANIQUES PAR
LE SYSTÈME CF-EA-IRMS À HAUTE TEMPERATURE
Issam MOUSSA, Giorgio SISTI
- 085** NOUVELLES METHODES POUR LA DETERMINATION DES EFFETS ISOTOPIQUES PHYSICO-
CHIMIQUES EN ABONDANCE NATURELLE
Ben-Li ZHANG
- 086** DÉTERMINATION DES EFFETS ISOTOPIQUES CINÉTIQUES EN ABONDANCE NATURELLE
Sébastien PIONNIER, Ben-Li ZHANG
- 087** MESURE DE L'¹⁸O DE L'ÉTHANOL : TECHNIQUE, MÉTHODE ET UTILITÉ
Laure-Amélie GONTHIER, Régis GUERIN, Norbert NAULET, Eric JAMIN, Gérard MARTIN

- 088** THE MEASUREMENT OF $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ RATIO IN SUGARS OF FRUIT JUICES. OUTCOME OF THE EUROPEAN PROJECT SUGAR ^{18}O -SMT4-CT98-2219
C. GUILLOU, F. RENIERO, G. TANET, A. BURKE, G. CALDERONE, S. KELLY, S. CHAPMAN, J. KOZIET, M. LEES, A. ROSSMANN
- 089** AN INVESTIGATION OF WHALE MIGRATION PATTERNS USING EA IN CONTINUOUS FLOW HYDROGEN PYROLYSIS MODE
Francois FOUREL, John MORRISON, Keith HOBSON, and Len WASSENAAR
- 090** ISOTOPIC ANALYSIS OF DAIRY PRODUCTS FOR ORIGIN AUTHENTICATION: THE CASE OF CAMEMBERT AND REBLOCHON
Karine WIETZERBIN, Michèle LEES
- 091** LASER CARBON ISOTOPE SEPARATION: FROM DISCOVERY TO INDUSTRIAL PRODUCTION
V.Yu. BARANOV, A.P. DYADKIN, E.A. RYABOV, V.S. LETOKHOV
- 092** THE LASER-TOF-MASS-SPECTROMETRY FOR A PANORAMIC ISOTOPIC ANALYSIS OF SOLIDS
Grigori B. KOUZNETSOV, Sergey POTESHIN, Alexandra SYSOEV
- 093** L'ANALYSE DES ISOTOPES STABLES EN MODE FLUX CONTINU (CF-IRMS): JUSQU'OU PEUT-ON DESCENDRE EN TAILLE ET EN CONCENTRATION ?
A.W. HILKERT, Joërn OEBELMANN, C.B. DOUTHITT
- 094** SÉPARATION D'ISOTOPES STABLES DE TRÈS GRANDE PURETÉ
N. CHAUVIN, D. LE DU, R. MEUNIER
- 095** NUCLEAR SIZE ISOTOPE EFFECTS IN CHEMICAL EQUILIBRIUM: THE ESTIMATES FOR MIDDLE WEIGHT AND HEAVY ELEMENTS
D. A. KNYAZEVA, N. F. MYASOEDOV
- 096** DEUTERIATED IONIC LIQUIDS
R. N. GARMAN, G. S. GETVOLDSEN, J. R. JONES, K. W. M. LAWRIE, S. Y. LU, P. MARSDEN, J. C. RUSSELL, K. R. SEDDON
- 097** APPROCHE MULTIISOTOPIQUE POUR LA RECHERCHE DE L'ORIGINE DES DROGUES DE SYNTHÈSE
F. PALHOL, M. CHABRILLAT, N. NAULET
- 098** ISOTOPE EFFECTS OF IRON IN Fe(II)-Fe(III) EXCHANGE REACTION
Sang-Ho KIM, Masao NOMURA, Masao AIDA and Yasuhiko FUJII

METABOLISM

- 099** ANALYSE ISOTOPIQUE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE : APPLICATION À L'ÉTUDE DU CO-MÉTABOLISME CITRATE-GLUCOSE AU COURS DE LA FERMENTATION LACTIQUE
Stéphane GOUPRY, Emmanuel GENTIL, Richard ROBINS
- 100** DOUBLE ENRICHISSEMENT DE RIZ EN CARBONE 13 ET AZOTE 15 POUR DES ÉTUDES DE NUTRITION
M. PEAN, S. BOIRY, S. LE BRAS, F. GIBIAT
- 101** DEVENIR MÉTABOLIQUE DE PÂTES ALIMENTAIRES INTRINSÈQUEMENT ENRICHIES EN ¹³C APRES UNE PÉRIODE D'EXERCICE : COMPARAISONS ENTRE LES HOMMES ET LES FEMMES
N. FOLCH, F. PERONNET, M. PEAN, D. MASSICOTTE, C. HILLAIRE-MARCEL, S. CHARPENTIER, J. OCHIER
- 102** SYNTHÈSES D'ACIDES GRAS MARQUÉS AU CARBONE 13 POUR DES ÉTUDES DE MÉTABOLISME CHEZ L'HOMME
O. LOREAU, D. POUILLAIN, A. MARET, J.L. SEBEDIO, J.M. CHARDIGNY, B. BEAUFRERE, J.P. NOËL
- 103** ÉTUDE ISOTOPIQUE DE L'ASSIMILATION DU SOUFRE ET DE L'AZOTE PAR VOIE FOLIAIRE DANS LE BLÉ TENDRE.
Illa TEA, Norbert NAULET, Thierry GENTER
- 104** IMPLICATION DE L'ACIDE TETRAHYDROFOLIQUE DANS LA RÉACTION DE DÉMÉTHYLATION DE LA NICOTINE CHEZ LES PLANTES
François MESNARD, Albrecht ROSCHER, Sandrine GIRARD, Serge AKOKA, Jacques LEBRETON, Richard J. ROBINS, R. George RATCLIFFE
- 105** DISCRIMINATION ISOTOPIQUE DU CARBONE CHEZ *NICOTIANA SYLVESTRIS*. COMPARAISON ENTRE DES PLANTES SAUVAGES ET MUTANTES
Muriel DURANCEAU, Jaleh GHASHGHAIE, Eliane DELEENS, Gabriel CORNIC, Rosine DE PAEPE, Enrico BRUGNOLI
- 106** VOIE GLOBALE DE SYNTHÈSE DES HORMONES THYROÏDIENNES MARQUÉES AU CARBONE 13 (¹³C6-9-T3 ET ¹³C6-9-T4)
M. BARIGAND, M. DE MEYER, A.L. HANTSON
- 107** DOSAGE D'HORMONES THYROÏDIENNES MARQUÉES AU CARBONE 13 PAR DOUBLE DILUTION ISOTOPIQUE ET CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE
M. BARIGAND, M. DE MEYER, N. GUERIT, A.L. HANTSON
- 108** ANALYSE PAR MARQUAGE ISOTOPIQUE EN ¹⁵N DES FLUX DE MÉTABOLITES D'UNE PLANTE HÔTE VERS UNE PLANTE PARASITE SUPÉRIEURE, *STRIGA HERMONTHICA*
Karine PAGEAU, Philippe SIMIER, André FER, Richard ROBINS
- 109** INTÉRÊT DE L'ÉTUDE *IN VIVO* DU MÉTABOLISME DE L'APOLIPOPROTÉINE B-100 CHEZ DES PATIENTS PORTEURS D'UN DIABÈTE NON-INSULINODÉPENDANT APRÈS MARQUAGE ENDOGÈNE AVEC DE LA L-[1-¹³C] LEUCINE.
Laurence DUVILLARD, Bruno VERGES, Emmanuel FLORENTIN, Frédéric PONT, Philippe GAMBERT.

BIOGEOCHEMICAL CYCLES

- 110** DO DEEP TREE ROOTS PROVIDE NUTRIENTS TO THE TROPICAL RAINFOREST?
Anne POSZWA, Etienne DAMBRINE, Bruno FERRY, Benoît POLLIER, Michel LOUBET
- 111** THE VARIATION OF NATURAL ¹⁵N-ABUNDANCE AS A TOOL TO EVALUATE NITROGEN INPUTS INTO A SAND DUNE AREA OF THE NORTH-WESTERN NEGEV DESERT (ISRAEL)
R. RUSSOW, Th. LITTMANN, S. BERKOWICZ
- 112** ANNUAL VARIATIONS OF CARBON AND NITROGEN STABLE ISOTOPES OF PARTICULATE ORGANIC MATTER IN A MACROTIDAL ECOSYSTEM OF WESTERN EUROPE
N. SAVOYE, P. TREGUER, M. FONTUGNE, A.-M. HAPETTE, N. NAULET
- 113** PALAEOENVIRONMENTAL INFORMATION FROM CARBON ISOTOPIC RATIOS OF C₂₀ ISOPRENOID ALKYLTHIOPHENES FROM THE LORCA BASIN, SE SPAIN.
M. RUSSELL, I. TOLOSA, M.J. PEARSON, J.O. GRIMALT
- 114** NETWORK FOR ECOPHYSIOLOGY IN CLOSING THE TERRESTRIAL CARBON BUDGET (NETCARB)
Jaleh GHASHGHAIE
- 115** PRODUCTION DE CHARBON ACTIF À PARTIR DE BOIS THERMOCOMPRESSÉ
Richard CAPART, Lotfi KHEZAMI
- 116** NOUVEAUX INDICATEURS ENVIRONNEMENTAUX DÉDUITS DES EMPREINTES LIPIDIQUES DE SÉDIMENTS LACUSTRES RÉCENTS
Serge NEUNLIST, Endre LACZKO
- 117** A COUPLED ANALYSIS OF C AND N CYCLING IN SOILS USING NATURAL ABUNDANCE ¹³C AND ENRICHED ¹⁵N
May BALABANE, Jérôme BALESSENT
- 118** NITRATE DYNAMICS IN AN ALPINE FOREST SITE: O AND N STABLE ISOTOPE ANALYSIS IN NATURAL WATER SAMPLES
G. HABERHAUER, M. H. GERZABEK, A. KRENN
- 119** ION TRANSPORT AS A HUMUS FUNCTION
D.A. KNYAZEV, A.D. FOKIN, V.D. KNYAZEV
- 120** DÉTERMINATION DES JONCTIONS EAU DE NAPPE / EAU DE RIVIÈRE DANS LES FORETS ALLUVIALES.
Luc LAMBS, Jean-Pierre LOUDES
- 121** GÉOCHIMIE DES EAUX LORRAINES : IMPLICATIONS HYDRODYNAMIQUES
Sarah DEWONCK, B. MARTY
- 122** ORIGINES DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS TRANSPORTÉ PAR LES FLEUVES: TRAÇAGE AU ¹³C. APPLICATION AUX FLEUVES DE PATAGONIE (ARGENTINE).
J. L. PROBST, F. BRUNET, D. GAIERO, F. GAUTHIER LAFAYE, P. J. DEPETRIS
- 123** FERTILIZER AS NATURAL NITROGEN TRACER UNDER FIELD CONDITIONS
H. FÖRSTEL, M. BONER, A. FIGURA, H. PRAST
- 124** TRANSFORMATION OF PHOSPHORUS IN SOILS TREATED WITH MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE
E. OTABBONG, , O. IAKIMENKO

- 125** THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF FORMATION OF CHEMICAL AND ISOTOPIC COMPOSITION OF ACID MINE WATER
Yu. A. FEDOROV
- 126** S AND O ISOTOPE RATIOS IN SPRUCE NEEDLES AS A TRACER OF ATMOSPHERIC POLLUTION
Mariusz Orion JEDRYSEK, Adam KALUZNY, Jochen HOEFS
- 127** ANALYSE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE (^{13}C , ^{18}O) DU PLANCHER STALAGMITIQUE DE LA GROTTÉ DU LAZARET À NICE
Louis ROUSSEAU, Jean-Jacques BAHAIN, Christophe FALGUERES, Vincent MASSON
- 128** RADIOCHRONOLOGIE PAR LA MÉTHODE U/Th DES FORMATIONS CALCITIQUES DE LA RÉGION D'ERRACHIDIA
Lahcen KABIRI, Larbi BOUDAD, Jacques BEAUCHAMP, Louis ROUSSEAU, Christophe FALGUER
- 129** STABLE CARBON ISOTOPE INVESTIGATIONS OF HYDROCARBONS IN NORTHWESTERN PANNONIAN BASIN-CROATIA
Irenka STANKOVIC, Veronika CULJAK
- 130** SIMS ISOTOPIC DATA AND ITS APPLICATION TO ANALYSIS OF GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF GOLD AND SILVER DEPOSITS
P. DIDENKO, I. KOMOV
- 131** ORIGINE DES CIMENTS DE FRACTURES ET GÉODES DE LA SÉRIE MÉSOZOÏQUE DE L'EST DU BASSIN DE PARIS: APPROCHES ISOTOPIQUES ($_{-}^{13}\text{C}$, $_{-}^{18}\text{O}$) ET ANALYSES PONCTUELLES ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $_{-}^{18}\text{O}$, IMS1270)
Stéphane BUSCHAERT, Michel CATHELINÉAU, Serge FOURCADE, Etienne DELOULE
- 132** BIOLOGICAL EFFECTS OF DEUTERIUM - DEPLETED WATER ON LIVING ORGANISMS
I. STEFANESCU, Gh. TITESCU, Dumitru STEFLEA
- 133** CONSIDERATIONS RELATED TO THE ISOTOPIC INVESTIGATION FOR NATURAL SPARKLING WATER SOURCES IN ROMANIA
Mihai VARLAM, Dumitru STEFLEA, Rodica IRIMESCU
- 134** TENEURS EN AZOTE ET CARBONE ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES ($_{-}^{13}\text{C}$, $_{-}^{15}\text{N}$) DANS LES TRONCS ET LES BRANCHES DE HÊTRE.
C LELARGE, C DAMESIN, E DUFRENE, J LIEBERT, E DELEENS
- 135** VARIATIONS A L'ÉCHELLE MICROMÉTRIQUE DU $_{-}^{18}\text{O}$ DU SQUELETTE CORALLIEN
Claire ROLLION-BARD, Christian FRANCE-LANORD, Marc CHAUSSIDON.
- 136** LES ISOTOPES DE L'OXYGÈNE DÉVOILENT LE SECRET DE L'ORIGINE DES ÉMERAUDES ANCIENNES
Gaston GIULIANI, Marc CHAUSSIDON, Henri-Jean SCHUBNEL, Claire ROLLION-BARD, Christian FRANCE-LANORD, Benjamin RONDEAU, Daniel de NARVAEZ
- 137** ANTHROPOGENIC "LENIN ISOTOPE D-EFFECT" AND PALEOTEMPERATURE SCALE VERSUS $\delta^{13}\text{C}$ RECORDS IN TREE RINGS AND IN A PEAT CORE
Mariusz O. JEDRYSEK, Marek KRAPIEC, Grzegorz SKRZYPEK, Adam KALUZNY, Stanislaw HALAS, Anita WEBER-WELLER
- 138** EFFECT OF QUINONES AND PHENOLS ON PROTEASE ACTIVITY
N.N REMMEL, E.N ESIMBEKOVA, N.S. KUDRYASHEVA, V.A. KRATASYUK
- 139** PREDICTED TREND IN ENVIRONMENTAL AND ISOTOPE RESEARCH
Eric LICHTFOUSE

- 140** BIOMASS THERMOCHEMICAL CONVERSION PROCESSES. EXAMPLE OF THE CYCLONE REACTOR
Jacques LEDE, F. BROUST, M. FERRER
- 141** SOLAR CHEMISTRY. EXAMPLE OF THE ZnO THERMOCHEMICAL CYCLE.
Jacques LEDE, Enrique ELORZA-RICART, Monique FERRER
- 142** LIQUID CHROMATOGRAPHY-ION TRAP MASS SPECTROMETRY FOR THE ANALYSIS OF HIGH-MOLECULAR PAHs
Josef CASLAVSKY (1), Pavla KOTLARIKOVA (2)

ABSTRACTS

WEDNESDAY 13, December 2000

16.00-21.00 POSTERS; EXHIBITION; WELCOME PARTY SPONSORED BY MICROMASS

(Room De la Tour)

THURSDAY 14, December 2000

08.00-08.10 INTRODUCTION (Room DAUM)

Eric LICHTFOUSE, President of the Association of Chemistry and the Environment (ACE)

Maurice ARNAUD, President of the French Stable Isotope Society (FSIS)

08.10-08.30 PLENARY LECTURE (Room DAUM)

WASTE DIGGING AND BIOLOGICAL DIVERSITY

Guy OURISSON

Président de l'Académie des Sciences

It would be nice to obtain some information on the chemical constituents of past organisms ; unfortunately, the most ancient ones have undergone such *post mortem* changes (studied by molecular taphonomy) that their specific molecular information has been essentially erased.

However, in many cases, the study of rather recent sediments, which always contain recognizable organic chemical constituents, has yielded some unexpectedly complex "molecular fossils", the structures of which exclude that they could derive, by known maturation pathways *in petra*, from known natural products.

The unambiguous determination of their molecular structures, combined with the knowledge of possible biosynthetic pathways and of possible taphonomic processes, can then lead to the deduction of the molecular structures of their "living" precursors.

In a few cases, it has then become possible to find these precursors in extant organisms. Such has been the case for the biohopanoids, found to be widespread and varied in Bacteria (M. Rohmer), but initially recognized as their fossils, the geohopanoids (P. Albrecht, P. Arpino, A. Van Dorsseleer et al.). Several classes of presumably still extant fossils are similarly betrayed by their fossils. I shall speak of novel, predictable but still not found, new archæal lipids, of polycyclopolyprenols, of 3-C-pentosylsteranes, of prenylated polyprenols.

08.30-10.30 FOSSIL FUELS 1 (Room DAUM) (Environmental Chemistry)

1

DEGRADATION OF CRUDE OIL COMPONENTS THROUGH SUN LIGHT

Jan T. ANDERSSON, Stefan BOBINGER, Fridtjof TRAUlsen

Dept. of Analytical Chemistry, University of Münster, Wilhelm-Klemm-Str. 8, D-48149 Münster, Germany

In the environment there are two processes that act on petroleum and lead to its ultimate mineralization: microbial oxidation and photochemical reactions. While the oxidation through microorganisms has been quite extensively studied with a view to oil pollution removal, the photochemical reactions and their products have found less attention although it is known that water soluble toxic products are formed. While earlier studies mainly describe general classes of products (ketones, quinones, carboxylic acids), we set out to identify individual products from defined compounds that were selected from the class of polycyclic aromatic sulfur heterocycles, known to occur as important constituents of the aromatic portion of all crude oils.

The identified products from benzothiophene and several methyl substituted derivatives show that both the benzene and the thiophene ring are oxidatively opened to yield aldehydes, ketones, carboxylic and sulfonic acids. Methyl groups are oxidized to alcohols and aldehydes. Some products are found to contain more carbon atoms than the starting substrate so that a dimerization is postulated to occur before further breakdown takes place.

Dibenzothiophenes react mainly through opening of a benzo ring, followed by the thiophene ring, to yield sulfobenzoic acid as the stable end product. Di-, tri- and tetracarboxylic acids of thiophene are also identified together with several other classes of compounds. Surprisingly, sulfur oxidation is less important; one such product is a sultine.

Exposed to sunlight at a northern German latitude, dibenzothiophene was degraded at a rate exceeding that for the microbial degradation under optimal laboratory conditions. This would indicate that the photochemical reaction may play a larger role in the removal of petroleum compounds in the environment than appreciated so far. The toxicity of the many different products has yet to be investigated.

2

PLANTS GROWING IN THE PRESENCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs)

Pascale HENNER (1), Jérôme GUEZOU (2), Frédéric PERIE (3), Eric LICHTFOUSE (1)

1. Laboratoire Sols et Environnement, ENSAIA-INRA/INPL, 2 Av de la Forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandoeuvre Cedex, France. 2. Gaz de France, Direction de la Recherche, 361 Av du Pdt Wilson, BP 33, 93211 Saint-Denis La Plaine Cedex, France. 3. TotalFinaElf, Gpt Recherches de Lacq, Dpt Chimie de Performance et Environnement, BP 34, 64170 Lacq, France.

The occurrence of PAHs in soils, sediments, aerosols, waters, animals and plants is of increasing environmental concern because some PAHs may exhibit mutagenic and carcinogenic effects. Main remediation strategies include 1) thermal treatments which are fast and efficient but cost-ineffective methods and 2) biological treatments which represent a cheaper and efficient alternative to reclaim low- to medium-contaminated soils. Several recent investigations suggest that plant cropping could enhance the biodegradation of recalcitrant pollutants in the root zone (Aprill & Sims, 1990; Lee & Banks, 1993; Chaîneau *et al.*, 1997).

The studies we report here were launched as part of a project aiming at investigating the feasibility of phytoremediation - the use of green plants and their associated microflora - to remediate soils contaminated with PAHs, such as industrial soils from oil refineries and from former manufactured gas plant (MGP).

Phytotoxicity tests allowed us to investigate the germination, growth and root development of various plant species in the presence of pure PAHs, tar, volatile compounds of tar, as well as recently excavated and aged MGP soils.

Plant germination and growth was strongly inhibited in the presence of tar or volatile compounds of tar, mainly because of the presence of low-molecular-weight, water soluble volatile hydrocarbons such as benzene, toluene or xylenes. Tar-contaminated recently excavated MGP soils were phytotoxic as well. On the other hand, high-molecular-weight PAHs (3-5 rings) did not show any phytotoxicity under the conditions studied. Nor did weathered MGP soils. These findings suggest that once phytotoxic compounds are removed, by weathering process in particular, plants should be able to grow, hypothesis supported by the various plant species identified at MGP sites. Root development studies showed that the root development of rye-grass avoid highly contaminated paths and colonised the nearby non- or medium-contaminated zones. The root architecture exhibit a proliferation of highly ramified fine roots in the presence of MGP soils. These findings are discussed in relation to phytoremediation.

Aprill W., Sims R.C. (1990) Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil. *Chemosphere*, 20, 253-265; Chaîneau C.-H., Morel J.-L., Oudot J. (1997) Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons. *J. Environ. Qual.*, 26, 1478-1483; Lee E., Banks M.K. (1993) Bioremediation of petroleum contaminated soil using vegetation : a microbial study. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 28, 2187-2198.

3

EXPOSURE TO BITUMEN FUMES : WHICH RISK ?

S. BINET (1), A. PFOHL-LESZKOWICZ (2), H. BRANDT (3), M. LAFONTAINE (1), M. CASTEGNARO (4)

1. Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Avenue de Bourgogne, 54501 Vandoeuvre Cedex, France. 2. Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Laboratoire de Toxicologie et Sécurité Alimentaire, 145 Avenue de Muret, 31076 Toulouse Cedex, France. 3. Consultant, Z. Jansstraat 46-2e, 1097 CN Amsterdam, The Netherlands. 4. Consultant, Les Collanges, 07240 Saint Jean Chambre, France.

Bitumens contain polycyclic aromatic compounds some of which are present in the fumes emitted during hot handling of bitumen-containing products, in for example road paving or roofing. Although levels of exposure of workers are generally low, there is a possibility of long-term health effects following chronic exposure by inhalation and skin contamination. A recent analysis of the epidemiological studies describing cancer risk concluded that in asphalt roofers there were indications of increased risks for lung, stomach, non-melanoma skin cancers and leukemia, although some of the excesses might be attributable to PAHs from coal-tar products sometimes used by these workers. The relative risks of the same cancers in asphalt road pavers and highway maintenance workers were consistently lower than those in roofers.

With the aim of identifying a selective exposure biomarker, two *in vitro* studies and a skin painting study were undertaken with bitumen fume condensates, using coal tar fume condensates as positive reference material. The first *in vitro* study demonstrated that adducts were formed by both type of condensates. The skin painting study indicated that both condensates induced adduct formation not only on the skin of the treated animals but also in the lungs and the lymphocytes, similar adducts levels being induced in the lung by similar amounts of condensates. These adducts were however of different nature. The second *in vitro* study confirmed the difference in the nature of the adducts, those from coal tar coming mainly from PAHs while those from bitumen implicated sulfur analogues of the PAHs. A nose only inhalation study was undertaken in order to determine whether the same DNA adducts could be found as a marker of inhalation. A DNA adduct was detected only in the lungs of the rats exposed to bitumen fumes which had similar chromatographic properties to the major one detected in the lungs of rats treated by skin-painting with the BFCs.

The authors conclude from these studies that : 1) the same amounts of bitumen and coal tar fume condensates induce the same level of genotoxic effect in skin painting, 2) exposure to coal tar and bitumen may be differentiated by analysis of adducts, 3) the adduct analysis may be used for purpose of workers' prevention.

4

LA POLLUTION DE L'ERIKA. RÉPONSES OPERATIONNELLES DE LUTTE ET IMPACT SUR LE MILIEU MARIN

Michel MARCHAND

CEDRE, Rue Alain Colas, 29604 Brest, France.

Le naufrage de l'Erika, le 12 décembre 1999, au large des côtes sud de la Bretagne a occasionné le déversement en mer de plus de 10 000 tonnes de fuel lourd n°2, touchant environ 400 km de côtes. Plus de 20 ans après la pollution majeure de l'Amoco Cadiz, ce nouvel accident maritime montre que chaque pollution accidentelle par hydrocarbures en milieu marin doit être considéré comme un cas particulier qui conditionne le choix des réponses opérationnelles de lutte et l'impact écologique sur le milieu marin. La particularité de chaque situation tient à la nature du produit déversé, au lieu du déversement et aux conditions météorologiques du moment.

L'objet de cette présentation vise à rappeler les faits les plus marquants qui ont suivi le naufrage de l'Erika : les circonstances de l'accident, les caractéristiques physiques et chimiques du produit déversé, la prévision de dérive des nappes en mer, la lutte en mer, le nettoyage à la côte et le traitement des déchets, la contamination de l'environnement et les premiers éléments sur les conséquences écologiques et économiques de cette marée noire.

5

THE INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS ON THE PARTITIONING OF POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS (PAC) IN SOILS.

Kristoffer E. N. JONASSEN, Torben NIELSEN, Poul Erik HANSEN

Kristoffer E. N. Jonassen, Risø National Laboratory, Building 313, P.O. Box 49, DK-4000 Roskilde, Denmark.

It is well known that water solubility and sorption is the determining factors controlling the retention, and hereby the bioavailability and leaching of pollutants in the soil body. For non-ionic compounds like polycyclic aromatic compounds (PAC), the primary sorbent is the organic fraction of the soil. The partition coefficient between organic carbon and water K_{oc} is therefore the key parameter in predicting the behaviour of PAC in the soil. Normally K_{oc} is determined by batch experiments, using relatively large amounts of as well the pollution agent as organic matter (e.g. humic substances), in often time consuming experiment (from a few days up to several months).

By using HPLC-equipment and well known chemically disciplines as organic synthesis and chromatography we are able to predict K_{oc} for several PAC in a low cost and fast way. Humic acid (from Aldrich) was chemically immobilised onto HPLC silicagel column material in few steps through chemical synthesis and the humic acid - silicagel HPLC column material was packed into HPLC columns. The retention time of PAC was measured with different mixtures of methanol and phosphate buffers as mobile phase. A blank column was used as reference to the humic acid column.

Besides sorption of the small polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) as naphthalene, fluorene, anthracene, phenanthrene, and pyrene, we have looked at the effect of molecules containing nitrogen in the ring structure (N-PAC) e.g. quinoline, 4-azafluorene, carbazole, acridine, phenanthridine and other benzoquinolines. To compare with other heterogenic ring systems, we have included dibenzofuran and dibenzothiophene as oxygen and sulphur containing PAC (O-PAC and S-PAC).

Further we have investigated the effect of different substituents on anthracene and pyrene e.g. methyl-, methoxy-, nitro-, amine-, cyano-, chloro-, bromoanthracene, hydroxy-, acetyl-, carboxylic acid-, carboxylic acid methyl ester- and formylpyrene. For the pyrenes, the effect of the position of the substituents has also been studied.

Acknowledgements.

The Danish Environmental Research Program funds this work through the Center for Biological Processes in Contaminated Soil and Sediment (www.biopro.dk) together with the Danish Science Research Council.

6

APPLICATION D'UNE COMBINAISON D'OUTILS ANALYTIQUES À L'ÉTUDE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE MACROMOLÉCULAIRE D'ENVIRONNEMENTS NATURELS.

S. DERENNE (1), N. POIRIER (1), C. LARGEAU (1), J.-N. ROUZAUD (2)

1. UMR CNRS 7573, ENSCP, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris cedex 05, France. 2. UMR CNRS 6619, Université d'Orléans, 1bis rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France.

La matière organique de divers environnements naturels (sédiments, sols, eaux) se présente principalement sous forme de macromolécules complexes insolubles. Ces dernières doivent jouer un rôle primordial non seulement dans le cycle du carbone mais aussi dans les processus de stabilisation et piégeage des xénobiotiques. Afin de mieux comprendre ces rôles et d'examiner l'origine et le devenir de ces macromolécules, une bonne connaissance de leur structure chimique est nécessaire. Contrairement aux fractions organiques solubles, la fraction macromoléculaire n'a été que peu étudiée en raison des difficultés analytiques liées à son insolubilité et à son inertie chimique. Grâce au développement récent de nouveaux outils analytiques, ces difficultés peuvent maintenant être en partie surmontées.

En effet, des méthodes spectroscopiques telles que l'IRTF et la RMN ^{13}C et ^{15}N à l'état solide fournissent des informations directes sur la nature et l'abondance relative des principales fonctions chimiques. Toutefois, ces techniques présentent des limitations, notamment d'un point de vue quantitatif, qui seront présentées et discutées. L'importance de coupler diverses techniques afin d'éviter d'éventuels biais sera démontrée. Les dégradations thermiques permettent de libérer les briques élémentaires des macromolécules qui peuvent ensuite être analysées.

par couplage de la chromatographie gazeuse avec la spectrométrie de masse (CG/SM). Différentes méthodes de pyrolyse ont été développées en fonction de l'objectif à atteindre, caractérisation structurale ou simulation d'une histoire thermique. De plus, selon que l'identification concernera plutôt les produits de pyrolyse courts ou longs et selon la quantité d'échantillon disponible, il sera nécessaire de mettre en oeuvre le couplage direct de la pyrolyse avec la CG/SM ou d'analyser les effluents de pyrolyse après piégeage et séparations. Récemment, une méthode de thermochemolyse (pyrolyse avec méthylation in situ) a été mise au point; elle permet d'améliorer la détection des produits polaires. La comparaison de ces diverses méthodes de pyrolyse sera discutée à partir d'exemples pris dans des études récemment menées au laboratoire.

En complément des méthodes ci-dessus, la matière organique est observée par diverses techniques de microscopie électronique (à balayage et à transmission). Ces observations fournissent des informations précieuses sur la morphologie des échantillons et permettent de révéler certains types de constituants tels que les carbonisats (produits de combustion incomplète de végétaux supérieurs) qui peuvent contribuer, comme montré récemment, à la matière organique des environnements naturels. L'apport de la microscopie électronique à transmission en mode fond noir à la caractérisation des carbonisats sera présenté.

7

PARTICULATE CONTAMINATION OF RIVERS SEDIMENTS BY ROAD ASPHALTS : EVIDENCES FROM MOLECULAR ANALYSIS OF SATURATED HYDROCARBONS

Pierre FAURE, Patrick LANDAIS, Laurence SCHLEPP, Marcel ELIE, Raymond MICHELS

UMR 7566 G2R Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques and CREGU, Université Henry Poincaré, BP 239, 54506 Vandoeuvre Lès Nancy Cedex, France

The efficient identification of contamination sources in natural environments is a major problem. It is then necessary to study specific markers, which allow the major anthropogenic sources, to be identified. Among organic pollutants, petroleum byproducts are often detected in marine environments as well as in continental systems. For example, approximately 750,000 tons of hydrocarbons are annually transported by rivers to the Mediterranean Sea. The ubiquity of most of the compounds involved in pollutions related to the petroleum byproducts requires investigations using adapted methodologies in order to tentatively identify the contaminant sources.

Petroleum geochemist methodology using molecular biomarkers, has been applied to the extractable organic fraction from sediments of the Kruth Wildenstein Lake. The aliphatic hydrocarbons allow to point out natural allochthonous contributions (higher plants) and a contamination from road asphalts as revealed by specific biomarkers fingerprints (pentacyclic triterpanes and steranes). This contamination mainly transported in solid phase (asphalts erosion), explains the variability of the pollution level which depends on the samples location.

Considering the ability of petroleum methodology to identify contamination on a limited system, we applied the same methodology to a more complex system. The saturated hydrocarbons isolated from different river sediments of Alsace-Lorraine (France) were studied in order to detect possible contaminations by petroleum byproducts. n-Alkanes distributions from all studied samples are very similar and reveal higher plants contributions as already observed in the Wildenstein-Kruth lake sediments. On the other hand, pentacyclic triterpanes and steranes occur in all rivers sediments and display similar signatures which are characteristic of a mature organic matter contribution inherited from anthropogenic contaminations. Among these different possible pollutant origins, punctual industrial sources seem unlikely because of the highly homogeneous biomarkers signatures and the geographical repartition of the studied rivers. Because of the intense highway traffic in Alsace-Lorraine, vehicle fuels and exhausts have been investigated. Unleaded and diesel fuels, used engine oils and engine exhausts cannot account for the biomarkers distributions observed in rivers sediments. On the contrary, the similitude of the biomarkers distribution between rivers and Wildenstein-Kruth lake sediments suggest a contamination by road asphalts. Moreover, microscopic investigation of river sediments allows to identify asphalts particles and to confirm that the different rivers studied are contaminated by road asphalts. Such contaminations may distort biomarkers signatures and GC-MS data and overprint the possible pollution by other petroleum byproducts.

8

BIODEGRADATION OF PAHs BY *TRAMETES VERSICOLOR* IN PRESENCE OF MONTANOX

Jeanne-Chantal DUR, Christian MOUGIN, Véronique CHAPLAIN

Phytopharmacy and Semiochemicals, INRA Rte de Saint-Cyr, 78026 Versailles, France

Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, are hydrophobic compounds of very low aqueous solubility. Their low bioavailability often limits their biodegradation. As a consequence, biological treatments of soils have a low efficiency. Using surfactants is a need to increase the bioavailability of PAHs. Above the critical micellar concentration, cmc, surfactants solubilize PAHs in micellar phase. In soil, the interactions soil-surfactants change the cmc value. Furthermore surfactants may present a toxicity towards biological agents responsible for degradation.

In this work, we measured the efficiency of montanox, an industrial surfactant mainly composed of tween 80, to desorb PAHs contained in a soil withdrawn on a pile of a gas plant manufactured site. Results showed a strong increase of the cmc value in soil but confirm the ability of montanox to desorb PAHs. The toxicity of montanox towards *Trametes versicolor* was measured by means of the biomass production and by means of the exocellular enzyme production. The biomass increased with the montanox concentration while the enzymatic production was reduced. The degradation of PAHs by *Trametes versicolor* was followed in liquid effluents and in soil. For each situation we observed a decrease of the total amount of PAHs with the incubation time.

08.30-10.30 ANALYTICAL DEVELOPMENTS 1 (Room Gallé) (Stable Isotopes)

1

FLAVOUR AUTHENTICITY STUDIES BY MULTI-ELEMENT HRGC-IRMS TECHNIQUES FOR DETERMINATION OF $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ AND $^2\text{H}/^1\text{H}$ RATIOS

C. RUFF (1), K. HÖR (1), B. WECKERLE (1), T. KÖNIG (2), P. SCHREIER (1)

1. Food Chemistry, University of Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany. 2. SAM GmbH, Augustaanlage 59, D-68165 Mannheim, Germany.

Traditionally, chemical element analysis (EA) procedures and isotope ratio mass spectrometry (IRMS) have been used to determine the isotope ratios of the elements carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), oxygen ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), and hydrogen ($^2\text{H}/^1\text{H}$). During recent years the application of on-line coupling of gas chromatography (HRGC) with IRMS techniques through a combustion interface (HRGC-C-IRMS) has provided access to the analysis of individual constituents of complex mixtures by measuring, in particular, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios. The measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios proved to be particularly difficult and has only recently become feasible. In 1999, isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry of $^2\text{H}/^1\text{H}$ by pyrolysis isotope ratio mass spectrometry (P-IRMS) was introduced. We herewith report our experiences with the novel HRGC-P-IRMS techniques. An HRGC coupled system with additional EA was used. Providing data on standardization, sensitivity, and reproducibility, prospects and limits of multi-element HRGC-C/P-IRMS in flavour authenticity assessment are discussed by means of data recorded for benzaldehyde, citral, decanal and C6-aldehydes and -alcohols originating from various sources.

2

MONITORING D-LABELLED GLUCOSE BY CONTINUOUS FLOW HYDROGEN TO DETERMINE TURNOVER IN MAN

Francois FOUREL

Micromass UK Ltd, Wythenshawe, Manchester M23 9LZ, UK.

GC-isotope ratio mass spectrometry of H_2 is a major breakthrough in continuous flow (CF) analysis, the on-line H/D analyses of complex sample matrices having wide appeal to a range of application areas, including natural gas and oils, PAH and waters.

In this paper we have applied this CF technique to the analysis of deuterium(D)-labelled compounds for medical research. D-enriched glucose was prepared and administered to a volunteer whose plasma was sampled prior to and on a daily basis following administration. The plasma was treated according to a method developed by Pikert et al. (1991) and the resulting glucose acetate analysed both by GC/MS and GC-C-IRMS for comparison.

The data obtained demonstrates the selectivity, sensitivity and accuracy of CF-IRMS in tracer studies. In addition this technique has greater advantages over GC/MS in terms of the small sample sizes and the very low levels of D-labelled compound (ca 100 x less) required for statistically significant results. Any D-labelled compounds could potentially be measured using this technique which is substantially more economical than using ^{13}C -labelled compounds.

Pikert, A. (1991) Biological Mass Spectrometry 20, 203-209.

3

ANALYSE ISOTOPIQUE MULTIÉLÉMENTAIRE EN GC/IRMS : VUE D'ENSEMBLE DES TECHNIQUES COURANTES ET APPLICATION À L'ÉTHANOL

Y. HENRY, C.B. DOUTHITT

ThermoQuest France S.A., 12, Avenue des Tropiques, ZA de Courtaboeuf, BP 141, 91944 Les Ulis Cedex, France.

Les spectromètres de masse à isotopes stables ont désormais atteint des niveaux d'utilisation élevés dans l'analyse isotopique précise de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, et $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Depuis peu, des applications nouvelles ont vu le jour qui incluent la mise en évidence des distributions d'isotopomères (NO_x); les études de climatologie, en particulier le suivi de la concentration de gaz (CO_2) et des rapports (O_2/N_2); l'analyse multiélémentaire de la matière (%C,%N); la détermination du fractionnement isotopique de O et S indépendant de la masse et celui dépendant de la masse. L'utilisation principale de l'IRMS reste la mesure des rapports isotopiques. La distribution des isotopes stables dans la nature donne des indications sur les températures, les processus chimiques, la différenciation des origines. Pour traiter un problème, plus les isotopes pris en considération sont nombreux, plus sûre est l'identification de la provenance. La capacité de mesurer les différents rapports isotopiques stables d'une espèce moléculaire est devenue nécessaire dans l'établissement de la signature isotopique.

Alors que les chercheurs se sont longtemps concentrés sur les mesures des isotopes stables du CO_2 , de l'eau, des carbonates, la CF-IRMS permet, outre ces mesures habituelles, de mesurer les 2 rapports à partir d'un même échantillon ou d'une même phase :

- N_2O pour $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ directement mesuré sur le gaz
- CH_4 et les composants du gaz naturel et les marqueurs biologiques: $\delta^{13}\text{C}$ par GC-combustion et δD par GC-pyrolyse.
- SiO_2 et les silicates : $\delta^{29}\text{Si}$ et $\delta^{18}\text{O}$ après fluoruration assistée par laser ($\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 \Rightarrow \text{SiF}_4 + \text{O}_2$).
- BaSO_4 ainsi que d'autres sulfates avec $\delta^{34}\text{S}$ (SO_2) et $\delta^{18}\text{O}$ (CO après pyrolyse)
- AgNO_3 pour $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ selon: $2\text{AgNO}_3 + 6\text{C} \Rightarrow 6\text{CO} + \text{N}_2 + 2\text{Ag}$

L'analyse de 3 isotopes stables du même composé est encore plus puissante. Pour l'heure, l'éthanol et les arômes sont du plus grand intérêt : l'objectif est de déterminer leur origine dans le seul but de mettre en évidence leur falsification ou leur substitution :

- L'éthanol pour le $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et δD .
- Le benzaldéhyde, la vanilline, le linalol.

Les analyses du ^{13}C , ^{18}O , et D dans l'éthanol par GC/IRMS sont désormais courantes. Nous présenterons le cas de la tequila, une appellation dite contrôlée, afin d'illustrer la puissance de l'IRMS dans la compréhension et les conséquences des pratiques industrielles. Les résultats parlent d'eux-mêmes.

4

DÉVELOPPEMENTS ANALYTIQUES RÉCENTS EN VUE DU CONTRÔLE D'AUTHENTICITÉ DES BOISSONS

Eric JAMIN

Eurofins Scientific, Rue Pierre Adolphe Bobierre, BP 42301, F-44323 Nantes Cedex 3, France.

En matière d'analyse isotopique des boissons alcoolisées et des jus de fruits, l'approche multi-éléments a déjà fait ses preuves. Ainsi, par exemple, l'utilisation conjointe des rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et (D/H) de l'éthanol permet de caractériser très finement l'origine botanique de l'alcool des vins et spiritueux ou des sucres d'un jus de fruit. Une autre approche, plus récente, repose sur la détermination simultanée des rapports des isotopes stables

de plusieurs composants issus d'un même produit en vue d'utiliser les valeurs relatives de ces composants comme critères fins de caractérisation d'un produit. Cela permet en effet de s'affranchir des variations naturelles des rapports isotopiques liées à l'environnement. Dans le cas de composés volatiles (cas de la fraction " aromatique " des jus de fruit et des spiritueux), le couplage CG-C-SMRI apparaît alors comme une technique de choix permettant d'obtenir en une seule injection le profil isotopique de plusieurs molécules. Cependant, dans le cas de composés non volatiles tels que les sucres et les acides organiques, il est également possible d'isoler par des techniques séparatives appropriées des sondes moléculaires pures en vue de mesures isotopiques. Ainsi l'utilisation conjointe de résines échangeuses d'ions et de la chromatographie liquide préparative permet d'isoler les principaux composants des jus de fruit : glucose, fructose, saccharose, acides citrique, malique et ascorbique. Les profils isotopiques obtenus par l'analyse $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ permettent alors de détecter des adultérations complexes (ajouts de sucres ou d'acides) à des niveaux nettement inférieurs à ceux auxquels l'analyse de fractions plus grossières (jus entier, sucres et acides totaux) donne accès. Ainsi il devient possible grâce à cette approche de déterminer si la vitamine C d'un jus d'orange est d'origine naturelle ou si elle a été en partie ajoutée. Si cette approche n'est pas suffisante, des analyses plus poussées peuvent être conduites sur les produits purs ci-dessus. Ainsi le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ positionnel de l'acide malique (après coupure enzymatique sélective d'un des sites carboxyliques) permet de détecter un ajout d'acide L-malique artificiel dans le jus de pomme, et l'analyse RMN- ^2H de l'acide citrique (après dérivatisation) permet de distinguer l'origine fruit de l'origine fermentaire.

5

INTÉRÊT DU MARQUEUR ISOTOPIQUE ^{15}N POUR PRÉCISER LA QUALITÉ NUTRITIONNELLE DES PROTÉINES DU LAIT ET DES PRODUITS LAITIERS

Guido RYCHEN, Didier MPASSI, Cyril FEIDT, François LAURENT

Laboratoire de Sciences Animales associé INRA, ENSAIA, BP 172, 54505 Vandoeuvre, France

Pour étudier les caractéristiques nutritionnelles des protéines du lait ou des produits laitiers il est indispensable de pouvoir les distinguer des autres protéines alimentaires ou endogènes au moment de leur digestion et de leur absorption. Le marquage isotopique permet d'identifier sans équivoque les protéines du lait dont l'absorption par l'organisme peut alors être modélisée.

La première étape consiste donc à marquer les protéines du lait aux isotopes. L'aptitude des ruminants à valoriser l'azote inorganique nous a conduit à administrer par voie orale du sulfate d'ammonium enrichi en ^{15}N (300 g, 10 atom percent isotopic enrichment) à des vaches en lactation. Dès la 6ème traite après l'apport du marqueur dans la ration alimentaire, un enrichissement de l'azote du lait de 0,300 APE a été obtenu. Ce niveau d'enrichissement est particulièrement élevé au regard du niveau minimal requis (0,05 APE) pour des études de digestibilité. L'uniformité du marquage des acides aminés des protéines du lait en ^{15}N a été démontrée grâce aux techniques de spectrométrie de masse (SMRI) et de chromatographie échangeuse d'ions (CLEI).

Le lait uniformément enrichi a été utilisé dans une deuxième étape pour déterminer les cinétiques portales postprandiales de ^{15}N . Des mesures de cette nature sont possibles grâce au modèle porcin dont les processus de digestion et d'absorption des protéines s'apparentent à ceux de l'homme. Nous avons notamment cherché à comparer les profils d'absorption de ^{15}N suite à l'ingestion de lait et de yaourt. Les cinétiques portales obtenues mettent en évidence des dynamiques distinctes d'absorption de l'azote pour les deux produits laitiers étudiés. Elles révèlent la rapidité d'apparition du marqueur dans le sang portal (dès la 15ème min) et un décalage entre les courbes du lait et du yaourt. L'azote du lait est absorbé principalement durant les deux premières heures postprandiales tandis que l'azote du yaourt présente une absorption plus étalée sur les 3-4 heures qui suivent le repas. Ces résultats démontrent l'intérêt du ^{15}N pour préciser les qualités nutritionnelles des protéines du lait et des produits laitiers.

6

USE OF STABLE ISOTOPES FOR ASSESSMENT OF INTESTINAL ABSORPTION OF TRACE METALS IN HUMANS

Eckhard WERNER, Paul ROTH, Christine HANSEN

Institute of Radiation Protection, GSF-National Research Center for Environment and Health Ingolstädter Landstr. 1, D-85764 Oberschleissheim, Germany. Clinic for Internal Medicine Johann Wolfgang Goethe-University Theodor-Stern-Kai 7, D-60596 Frankfurt am Main, Germany.

A number of trace metals play important roles in many biochemical processes required to maintain metabolic functions of living organisms. In humans, these trace metals are normally taken up by ingestion of foodstuffs. Nevertheless, up to now the knowledge on the fractional uptake of particular trace metals across the gut wall into the systemic parts of the human body is still quite limited. This contribution is aimed to demonstrate the feasibility of stable isotopes for the assessment of reliable data on fractional intestinal absorption of trace metals in healthy humans.

It has been shown earlier that the double isotope technique, i.e. one tracer isotope given orally together with the foodstuff to be investigated and another tracer isotope intravenously to correct for retention and endogenous excretion of the particular trace metal, is most suitable for investigations of intestinal absorption. For that purpose, adequately labelled foodstuffs have to be produced and injectable solutions of the tracer isotopes to be prepared. Usually, the biokinetic behaviour of the trace metals within the human body is derived from measurements in blood and urine samples taken at various times after tracer administration. Sophisticated analytical methods, able to discriminate and quantitate different isotopes of the same element in biological matrices have to be employed e.g. mass spectrometry or activation analysis.

Data obtained so far show a diverging metabolic behaviour of different trace metals. Whereas for iron the fractional absorption decreases with the dose given, it increases for cobalt. Molybdenum in aqueous solution shows an almost complete uptake up to doses of a few milligrams. By contrast, other trace metals like zirconium or ruthenium are absorbed in fractions of a few percent or even less. Food ligands can influence the fractional absorption significantly so that the uptake from a composite meal cannot be derived from results on uptake from particular foodstuffs. Additionally, the body status of the particular trace metal and the adaptation to the bodies need can change the fractional absorption by more than a factor of two.

The results of these investigations demonstrate that reliable figures of intestinal absorption of trace metals from foodstuffs and composite meals can be obtained without any radiation risk for human volunteers by means of their stable isotopes as tracers. Thus, investigations can be carried out repeatedly on healthy volunteers and also on subjects at risk of deficiency or excess of particular trace metals like children, adolescents or pregnant women.

7

IMAGERIE QUANTITATIVE DES ISOTOPES STABLES PAR SONDE IONIQUE À L'ECHELLE MICROMETRIQUE

J. ALEON, M. CHAUSSIDON, M. CHAMPENOIS, D. MANGIN

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France.

Cette étude a consisté à mettre au point une méthode d'analyse isotopique originale utilisant les potentialités en imagerie de la sonde ionique Cameca IMS 1270 installée au CRPG à Nancy. Les mesures ont été réalisées en utilisant un mode d'imagerie ionique par balayage. Dans ce mode, un faisceau d'ions Cs⁺, focalisé aux alentours de 1 µm, balaye l'échantillon sur la surface à cartographier. Pour chaque position du faisceau les ions extraits de l'échantillon sont comptés sur un multiplicateur d'électrons. L'image ionique est ensuite recalculée électroniquement. La résolution latérale de l'image ainsi obtenue est donnée par la taille du faisceau primaire. Cette technique a été appliquée à la mesure des isotopes de l'oxygène dans des grains de 2 µm de quartz d'aérosol désertique. Une précision < 5 ‰ est atteinte en routine. Ce type de mesure permet de déterminer les proportions de roches sources ayant contribué à l'aérosol et de les utiliser comme traceur d'origine géographique. Une seconde application est la mesure d'anomalies isotopiques de l'hydrogène à l'échelle de 1 µm dans des poussières interplanétaires en vue d'identifier des restes de matière organique interstellaire.

8

INTÉRÊT DE LA MICROSCOPIE IONIQUE POUR LA LOCALISATION DES ISOTOPES STABLES

Elif HINDIE, Pierre GALLE

Service de Médecine Nucléaire, Hôpital Saint-Antoine, 184, rue du Faubourg Saint-antoine, 75571 Paris Cedex 12, France.

La microscopie ionique (aussi appelée SIMS) est une méthode qui permet, après séparation par spectrométrie de masse, l'imagerie des ions filtrés. Elle permet ainsi l'obtention d'une cartographie représentant la distribution spécifique d'un isotope donné. Nous avons montré que la microscopie ionique représente un potentiel unique pour étudier la distribution tissulaire de molécules marquées par des isotopes stables ouvrant ainsi la voie à des études métaboliques et pharmaceutiques chez l'homme. Nous présenterons les premières images de la distribution tissulaire de molécules marquées par des isotopes stables. Nous présenterons aussi les grandes lignes de l'imagerie par microscopie ionique, ainsi que les avantages et limites pour certains isotopes (deuterium, carbone-13, azote-15, oxygène-17 et oxygène-18) notamment en ce qui concerne les limites imposées par la présence naturelle, mais aussi le rendement de détection en microscopie ionique, etc... Avec la nouvelle génération d'instrument il devrait être possible d'obtenir une résolution spatiale voisine de 0.1 micromètre dans la distribution subcellulaire d'une molécule traceuse. L'intérêt d'une localisation microscopique d'un isotope stable ne se limite pas à la biologie. Les exemples montrés dans ce domaine pourront être extrapolés à d'autres applications.

10.30-11.15 COFFEE BREAK; POSTERS; EXHIBITION (Room De la Tour)

11.15-12.30 FOSSIL FUELS 2 (Room DAUM) (Environmental Chemistry)

1

STERANES AND TRITERPANES AS A TOOL FOR IDENTIFICATION OF PETROLEUM-TYPE POLLUTANTS IN ALLUVIAL GROUND WATERS (DANUBE ALLUVIAL SEDIMENTS, YUGOSLAVIA)

Branimir JOVANCICEVIC (1,2), Predrag POLIC (1,2), Georg SCHEEDER (3), and Hermann WEHNER (3)

1. Faculty of Chemistry, University of Belgrade, POB 158; 2. IChTM, Chemistry Centre, POB 815, Belgrade; Yugoslavia. 3. Federal Institute for Geosciences and Natural Resources, POB 510153, Hannover, Germany.

Bearing in mind that the amount of native organic substance in recent sediments, ground waters and soil lies not within a precisely defined range, the determination of their soluble (bitumen) fraction alone is often insufficient for detecting oil-type pollution. In most cases, the isolated extracts have to undergo a far more detailed analysis. The fact that oil, as an advanced mature organic substance of the Earth's crust, features characteristic distributions and abundances of *n*-alkanes and isoprenoid aliphatic alkanes (pristane and phytane), mostly unlike distributions and abundances in recent sediments, and the fact that their analysis in extracts is relatively simple (gas chromatographic, GC, analysis of alkane fractions isolated by column chromatography), justify their application for this purpose. However, in some cases, GC-analyses of alkane fractions is insufficient for receiving reliable conclusions on potentially existing pollution.

In this paper, ground waters from the alluvial formation of the Danube River were investigated. Samples were taken from 7 boreholes (I-VII), within the Pancevo Oil Refinery, Serbia. Sampling depths within the piezometers were about 3-5 m. Since the results of organic substance content, bulk composition and *n*-alkanes and aliphatic isoprenoid analyses, as a whole do not represent a sound basis for an unambiguous solution for the organic substance's origin and type identification, an attempt was made to solve this problem by applying gas chromatographic - mass spectrometric, GC-MS, analysis of polycyclic alkanes of the sterane and triterpane type (biological markers with highly recognizable distributions of structural and stereochemical isomers in oil).

On the basis of bulk contents and GC analyses of the alkane fractions (total hydrocarbons dominate, compared to NSO-compounds and uniform distribution of *n*-alkanes with odd and even C-atom numbers, and maxima at C₁₉) we could consider ground waters II, IV and V as oil-polluted. However, for ground waters I, III, VI and VII, on the basis of the same analyses (the dominance of NSO-compounds, compared to total alkanes and dominance of *n*-alkanes with an even number of C-atoms, and maxima at C₁₆ and C₁₈), this statement could not be brought.

On the other side, almost all the investigated samples contained steranes and triterpanes with distributions typical for oils. The exception is sample I with considerable degradation (most probably biodegradation) of these

polycyclic alkanes. For example, in case of steranes, besides biolipid, C₂₇-C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (20R) isomers, geolipid isomers, like diasteranes, as well as C₂₇-C₂₉ steranes with hydrogen atoms at C₁₄ and C₁₇ in $\beta\alpha$ -positions and S-configurations at C₂₀ are presented. Moreover, as far as triterpanes are concerned, besides oleanane and gammacerane, the thermodynamically most stable hopanes and their less stable isomers were found, in ratios characteristic for oils.

These observations corroborate the conclusions brought on the basis of distributions and abundances of *n*-alkanes, pristane and phytane, concerning oil pollution in samples II, IV and V. However, results of sterane and triterpane analysis lead to a very reliable conclusion that ground water samples III, VI and VII also contain oil-type pollutants. Here, the occurrence of *n*-alkanes with even C-atom numbers and maxima at C₁₆ and C₁₈ could only be attributed to microorganisms.

Acknowledgement. We thank the Alexander von Humboldt-Stiftung for supporting this research by giving a scholarship to the first author.

2

CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DE LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE PARTICULAIRE EN MILIEU URBAIN (LYON)

N. GUIGUES, A. SERON, G. BAUDET, A. BESSE

BRGM, BP 6009, 45060 Orléans cedex 2, France

Face à l'augmentation croissante de la pollution atmosphérique en milieu urbain, une caractérisation minéralogique et chimique des poussières atmosphériques est nécessaire afin, d'une part, de déterminer leur origine naturelle (embruns marins, érosion des sols) ou anthropique (combustion, incinération des déchets, activités industrielles et agricoles) et d'autre part, d'évaluer leur impact en terme de santé publique. En effet, les particules les plus fines peuvent transporter vers les voies respiratoires inférieures des composés toxiques et causer des affections respiratoires et cardio-vasculaires.

Des prélèvements de particules atmosphériques ont été réalisés de juillet à novembre 1999 sur deux sites de la ville de Lyon et à des altitudes différentes (15 et 35 m), à l'aide d'un préleveur à haut débit (40 - 100 m³/h) réalisant une coupure granulométrique à 10 μ m. Le taux d'empoussièrement mesuré est de l'ordre de 25 à 40 μ g/m³ selon la période de prélèvement. Du point de vue minéralogique, les poussières collectées sont constituées majoritairement de composés amorphes avec des traces de gypse, seule phase cristalline détectée. La taille des particules est comprise entre 0.2 et 15 μ m, les plus fines étant particulièrement riches en métaux.

Les composés organiques représentent entre 30 et 45 % de la masse des particules prélevées, dont la moitié est constituée de composés insolubles, probablement des hydrocarbures, des goudrons et du noir de carbone. Par ailleurs, la présence en quantités importantes (30 % à 50 %) de sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et sulfate de calcium montre que dans l'atmosphère, les gaz acides (nitrique et sulfurique) sont neutralisés par l'ammoniac et le calcium. Enfin, 20 à 30 % des poussières correspondent aux métaux (Fe, Cu, Pb, Zn, Ti, Ba) et aux composés inorganiques insolubles provenant de l'érosion des sols.

Des variations importantes de composition chimique ont été observées selon la période de prélèvement (été et automne). Par contre, la localisation géographique et l'altitude ne semblent pas influencer de manière significative la composition chimique des poussières atmosphériques.

3

LE MÉTABOLISME DES CONTAMINANTS ENVIRONNEMENTAUX : UNE EXPLORATION À L'INTERFACE ENTRE CHIMIE ET BIOLOGIE

J. P. CRAVEDI

UMR des Xénobiotiques, INRA, BP3, 31931 Toulouse cedex 9, France.

L'évaluation toxicologique d'une substance chimique nécessite de connaître son métabolisme chez les organismes cibles et chez l'homme. En effet, si la métabolisation d'un xénobiotique permet généralement de le rendre biologiquement inactif et de faciliter son élimination, il est fréquent d'observer une toxicité accrue pour certains métabolites. L'étude du métabolisme d'un xénobiotique implique l'identification et la quantification des

produits de biotransformation à partir des excréta et des tissus lorsque celle-ci est conduite in vivo, ou dans des cellules ou des tampons d'incubation lorsqu'elle est menée in vitro. Cette approche comporte plusieurs étapes qui font pour partie appel à la chimie :

- Synthèse de la molécule marquée, afin de pouvoir "tracer" les métabolites tout au long de leur biotransformation et de leur transfert tissulaire.
- Mise au point de méthodes d'extraction et de purification capables d'isoler des matrices biologiques les produits de biotransformation.
- Utilisation d'une méthode séparative adaptée (chromatographies sur couche mince, gazeuse, liquide, électrophorèse capillaire) ou d'une combinaison de ces techniques.
- Détection de composés à l'état de traces par des méthodes radiochimiques ou grâce à la synthèse de dérivés appropriés.
- Analyse structurale en spectrométrie de masse en utilisant différents modes d'ionisation.
- Synthèse chimique de métabolites pour la confirmation de leur structure.

Cette approche chimique ne saurait aboutir à elle seule à la détermination de schémas métaboliques précis. Il est nécessaire pour cela de compléter le dispositif méthodologique par un large éventail d'outils biologiques qui doivent permettre la mise en évidence non seulement des métabolites inaccessibles in vivo, mais également des systèmes de biotransformation impliqués dans chacune des étapes ou encore des sites de formation (tissu, cellule, enzyme) de chaque métabolite.

Par ailleurs, les outils enzymatiques ou immunochimiques sont parfois les seuls capables d'aboutir à la détermination d'une structure, en particulier lorsqu'il s'agit d'isomères ou de stéréoisomères. Parmi ces approches biologiques figurent :

- La connaissance de la physiologie et de la biochimie de l'organisme sur lequel porte l'étude ainsi que l'accès aux excréta et aux tissus d'intérêt au plan métabolique.
- L'hydrolyse enzymatique des métabolites conjugués.
- La synthèse par voie biochimique de certains métabolites difficiles à obtenir chimiquement.
- L'utilisation de cellules ou de tranches de tissus pour déterminer avec précision certaines étapes fugaces ou très localisées du métabolisme.
- La possibilité de mieux appréhender les mécanismes de formation d'adduits.
- L'utilisation de systèmes in vitro (enzymes, organites, cellules, tissus) permettant d'appréhender les voies de biotransformation des contaminants directement chez l'homme.
- L'expression hétérologue de systèmes de biotransformation d'animaux ou d'homme dans des bactéries ou des levures.

À partir de quelques exemples, il sera montré comment les approches chimiques et biologiques se complètent et se succèdent tour à tour au cours de l'exploration du métabolisme pour parvenir au final à dresser un tableau complet des voies de biotransformation d'un xénobiotique donné chez une espèce déterminée.

4

INTÉRÊT DE LA DÉTECTION DES ADDUITS À L'ADN COMME BIOMARQUEUR DE POLLUTION ENVIRONNEMENTALE

A. PFOHL-LESZKOWICZ

Ecole Nationale Supérieure agronomique de Toulouse, Unité de Toxicologie et Sécurité alimentaire, 1 avenue de l'Agrobiopole, 31326 Auzeville-Tolosane, France.

Lorsqu'un xénobiotique pénètre dans l'organisme il est soit directement éliminé par l'organisme, soit il est métabolisé. Dans certains cas la réaction de métabolisation conduit à la formation de métabolites très réactifs, généralement électrophiles, réagissant avec les sites nucléophiles des macromolécules pour former des adduits en réalisant des liaisons covalentes avec les désoxyribonucléotides. La mise en évidence d'adduits à l'ADN d'un organisme vivant dans un milieu donné peut être une méthode d'investigation de la pollution dans ce milieu par des agents génotoxiques. La quantification de ces adduits permet d'estimer la dose de contaminants biologiquement actifs. Le nombre d'altérations par génome est souvent réduit et de ce fait des techniques très fines sont nécessaires pour les détecter. La détection des adduits à l'ADN peut s'effectuer par post marquage au phosphore 32 de l'ADN. Cette technique est très sensible puisqu'elle permet la détection d'un adduit par 10^9 nucléotides (soit 1 adduit par génome) et ne nécessite pas la connaissance préalable de la structure des adduits. A

titre d'exemple, cette technique a été utilisée pour l'évaluation de la pollution de plantes (houblon par des pesticides, dépérissement forestiers), pollution de rivières et du littoral, suivi de travailleurs.

Mot-clefs : adduit à l'ADN, postmarquage, biomarqueur, pollution

5

DÉTECTEURS D'HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES

Alexandre WLOSIK, Thu-Hoa TRAN-THI

CEA-Saclay, DSM/DRECAM/SPAM/Laboratoire Francis Perrin, URA 331 du CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

La surveillance de la qualité de l'air s'inscrit depuis 1996 dans un contexte nouveau suite à la promulgation de la loi sur l'air et de l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996 et des directives européennes cadre et fille du 27 septembre 1996 et d'avril 1999. Ces textes renforcent de manière significative les obligations de base en la matière. Un état des lieux de la stratégie de surveillance et de la métrologie des hydrocarbures aromatiques monocycliques, polluants d'origine automobile, sera donné. La nécessité de multiplier les sites de surveillance et de pouvoir mesurer des pics de pollution a induit une recherche de nouveaux capteurs peu coûteux et de maintenance réduite, qui pourraient remplacer à l'horizon de 2010 les systèmes actuellement utilisés par les réseaux de mesure (AIR-PARIF etc...), le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris et le Laboratoire Central de la Préfecture de police. Une comparaison des travaux de la littérature sur les capteurs de benzène et de toluène sera donnée, puis nous décrirons les stratégies que nous avons développées au laboratoire autour de matériaux poreux constitués de polymères inorganiques et hybrides organique-inorganiques et les avancées que nous avons réalisées en terme de sensibilité, de sélectivité, de vitesse de réponse et de coût de maintenance.

11.15-12.30 ANALYTICAL DEVELOPMENTS 2 (Room Gallé) (Stable Isotopes)

1

PRECISION AND COMPARABILITY OF ISOTOPIC MEASUREMENTS

Etienne ROTH

103 rue Brancas, 92310 Sèvres.

Dans les résumés des communications de cette conférence, on trouve des valeurs de deltas exprimées à 0,01 près, et des abondances isotopiques absolues d'échantillons de référence différentes et plus précises que les meilleures valeurs adoptées après une évaluation scrupuleuse par l'IUPAC. Ceci illustre la nécessité d'évaluer la précision et la comparabilité des mesures isotopiques

En dehors de la transcription, non critique, de données expérimentales brutes, des anomalies peuvent aussi provenir soit de l'utilisation d'échantillons de référence mal connus, en particulier d'échantillons « intermédiaires, ou de travail », soit, encore, de la combinaison des deltas par simple addition.

Il arrive aussi que des laboratoires soient surpris, par méconnaissance des variabilités naturelles, par les abondances isotopiques d'éléments naturels qu'ils obtiennent.

Certaines difficultés proviennent de l'insuffisance des sources d'information, en France notamment, mais pas uniquement. Ainsi le *Handbook of Chemistry and Physics* ne signale que les abondances isotopiques naturelles qui sont exceptionnelles. Par contre les rapports de la commission des poids atomiques et des abondances isotopiques de l'IUPAC, (CAWIA), contiennent des données évaluées, sur les abondances isotopiques naturelles. Ils sont publiés dans *Pure and Applied Chemistry*, rare en bibliothèque. Aussi, pour aider à pallier la rareté des sources fiables d'information nous donnons des références utiles pour les travaux sur les isotopes stables.

1) Les rapports Isotopic Composition of the Elements (le rapport 1997 est dans le Vol.70 de Pure & Appl. Chem. N°1 pp. 217-235, (1998), l'édition 1999 est sous presse) donne les intervalles maximum des variations naturelles observés, cite les autres causes de fractionnements isotopiques subis, fournit les adresses des fournisseurs d'échantillons de référence, etc. Le rapport Isotopic Abundance Variations of Selected Elements (Pure & Appl. Chem. Coplen et al.1999, sous presse), cite et discute les variations de composition isotopique de

H, Li, C, B, N, O, Si, S, Cl, Fe, Cu, Se, Pd, Te, dans leurs différentes sources naturelles, et dans quelques matériaux industriels;

2) Critical Evaluation of the Use and Analysis of Stable Isotopes (Pure & Appl. Chem. Vol 69 N°8 pp. 1753-1828 (1997), cite la bibliographie de nombreuses applications. donne des tableaux de valeurs de fractionnements isotopiques dans des réactions d'échange à l'équilibre et dans des cinétiques réactionnelles, ou les formules pour les calculer, et les formules de combinaison, et conditions d'additivité des deltas,

3) L'article Analyses Isotopiques. Applications du traité P des Techniques de l'Ingénieur, est une introduction utile.à ces sujets (fascicule P 3740 22 pages (1993), E. Eliot,et al.)

4) En géochimie isotopique et datations il y a des ouvrages en Français, par exemple, Méthodes Nucléaires de Datation (Masson 1988), en traduction : Nuclear Methods of Dating (Kluwer 1989) par Roth et Poty.

5) Des études extensives et critiques des abondances isotopiques des éléments "extraterrestres" existent. Voir A Summary of Extreme Isotope Variations in Extra Terrestrial Matter. M. Shima, Geoch.&Cosmochi. Act.30,p.577-584 (1986)". D'autres articles sont à paraître dans Pure & Appl. Chem..

6) Des sites du web concernent: la géochimie isotopique, et parfois certains problèmes de chimie isotopique, voir : isogeochem@list.uvm.edu. Pour le phénomène d'Oklo voir le site de l'université curtin, soit : curtin.edu.au, pour les rapports de l'IUPAC voir iupac.org.

7) Les applications des isotopes stables occupent la place essentielle de la revue Isotopes in Environmental and Health studies, (formely Isotopenpraxis), et une place minoritaire dans Synthesis and Applications of Isotopically labelled compounds,qui publie les comptes rendus des conférences bisannuelles organisées par l'International Isotope Society.

8) Il y a de nombreux rapports de l'AIEA, certains cités dans 2, sur les applications des isotopes stables

2

PREPARATION OF DEUTERIUM LABELLED COMPOUNDS: NEW MICROWAVE-ENHANCED PROCEDURES

J. R. JONES, S. Y. LU

Department of Chemistry, School of Physics and Chemistry, University of Surrey, Guildford, Surrey, GU2 7XH UK

The use of microwaves in synthetic organic chemistry is a rapidly developing area and we have recently highlighted the benefits that emerge in the field of radiochemistry. The procedures used for tritiations are common to deuteriations and here we show how microwaves can be used in the latter. Examples will be given of:

- (a) hydrogenation reactions using solid deuterium donors such as formates,
- (b) aromatic dehalogenation reactions,
- (c) solid state NaBH₄ reductions,
- (d) acid catalysed hydrogen isotope exchange and
- (e) Raney Nickel catalysed exchange of a number of herocyclic compounds, using various donors.

3

MESURES ISOTOPIQUE D'URANIUM PAR ICPMS À SECTEUR MAGNÉTIQUE ET COLLECTION MULTIPLE DANS LE CADRE DES PROGRAMMES DE SÉCURITÉ ET DE CONTROLE NUCLÉAIRES

C. R. QUETEL, A. HELD, T. PROHASKA, R. WELLUM, P.D.P. TAYLOR

European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Isotope Measurements Unit, Retieseweg, B-2440 Geel, Belgium

Au cours des 10 dernières années, la communauté internationale s'est employée à développer des moyens de détection d'activités nucléaires non déclarées. L'un de ces moyens consiste à identifier l'introduction dans

l'environnement, délibérément ou par accident, de produits de fission de l'uranium. Du mélange de ces produits, de composition isotopique non naturelle, avec l'uranium "naturel" il résulte des signatures isotopiques "quasi naturelles" qui, une fois mesurées, peuvent permettre d'identifier la présence et l'origine de la contamination nucléaire. La qualité des mesures doit pouvoir être démontrée compte tenu de l'importance des décisions scientifiques et politiques qui en découlent.

L'IRMM a produit un ensemble de matériaux de référence isotopiques (MRI) pour le compte de l'AIEA et destinés à être utilisés comme échantillons tests certifiés dans le cadre de programmes de sécurité et de contrôle nucléaires. Ces MRI, pour lesquels le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ est certifié à $\sim 0.05\%$ ($k = 2$), sont connus sous le nom de 'Série NUSIMEP-1'. Ils sont composés de 6 échantillons préparés par mélange isotopique en phase gazeuse (UF_6) de MRI d'uranium certifiés. Ces échantillons, dont la composition isotopique est "quasi naturelle", forment une séquence d'enrichissement en ^{235}U par incrément d'environ 1%.

Les rapports $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ont été certifiés par spectrométrie de masse à source gazeuse (GSMS). Les rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ont été certifiés par spectrométrie de masse à source solide (TIMS) après hydrolyse des échantillons UF_6 et transformation en nitrates par traitement à l'acidenitrique. Les dilutions des échantillons en solution dans l'acide nitrique ont été réalisées en salle blanche. Les abondances isotopiques certifiées sur les formes gazeuses et sur les formes liquides des échantillons ont été vérifiées indépendamment par TIMS sur des appareils de mesure indépendants. L'accord entre les valeurs s'est avéré excellent.

Ces échantillons ont ensuite été utilisés pour tester la possibilité d'utiliser un ICPMS à secteur magnétique et collection multiple (Nu Plasma, Nu Instruments; UK) dans le cadre de ce genre de programme de surveillance nucléaire. L'impact de différentes sources d'incertitude sur la mesure finale a été évalué, et une incertitude combinée a pu être calculée suivant les méthodes recommandées par le guide ISO pour l'expression de l'incertitude de mesure. Les différentes façons de corriger des effets de bruit de fond instrumental et d'effets mémoire d'un échantillon à l'autre ont été étudiées en particulier. Les principaux résultats expérimentaux seront présentés et discutés, ainsi qu'une comparaison avec les résultats obtenus avec d'autres techniques de spectrométrie de masse.

4

DIFFÉRENCIATION ÉNANTIOMÉRIQUE PAR RMN DU DEUTERIUM EN ABONDANCE NATURELLE DANS LES CRISTAUX LIQUIDES CHIRAUX

Philippe LESOT, Muriel SARFATI, Denis MERLET, Jacques COURTIEU

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, CNRS ESA 8074, ICMO, Bât. 410, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France.

Des efforts considérables ont été engagés pour le développement de nouveaux outils R.M.N. adaptés à l'analyse énantiomérique. Ce défi a été largement stimulé par l'intérêt croissant des chimistes organiciens pour la synthèse énantiosélective en (bio)chimie et la nécessité d'améliorer constamment les tests de contrôle-qualité dans le secteur de l'industrie pharmaceutique. C'est pourquoi depuis plusieurs années, nous développons une méthode originale utilisant la spectroscopie R.M.N. et un cristal liquide chiral lyotrope composé de poly-gamma-benzyl-L-glutamate (PBLG) dissous dans un co-solvant organique. Les discriminations chirales observées par R.M.N. trouvent leur origine dans la différence d'orientation moléculaire de deux énantiomères au sein du cristal liquide chiral. Les premiers travaux ont montré, entre autre, que la R.M.N. du proton (H-1), du deutérium (H-2) (sur des composés monodeutérés), du carbone (C-13) en abondance naturelle permettaient de différencier les spectres d'énantiomères de nombreux composés chiraux orientés, et donc de mesurer leur excès énantiomérique (1-3).

Très récemment, nous avons montré que la R.M.N. (^1D et ^2D) du deutérium (spin $I=1$) en abondance naturelle découplé des protons pouvait être également utilisée pour différencier les spectres de deux énantiomères dans la phase PBLG (3,4). Cette technique analytique combine à la fois l'efficacité de la R.M.N. du deutérium (forte sensibilité de l'interaction quadropolaire à une différence d'orientation moléculaire), et l'avantage de la R.M.N. en abondance naturelle, c'est à dire qu'aucun marquage isotopique n'est nécessaire. Par ailleurs, la détection simultanée de tous les isotopomères chiraux deutérés du mélange augmente considérablement la probabilité d'observer une différenciation chirale. Actuellement, cette approche (utilisant environ 100 mg de soluté et un spectromètre de 400 MHz muni d'une sonde sélective deutérium de 5 mm), nous permet de déterminer les excès énantiomériques avec une précision de l'ordre de 10 %, ce qui offre déjà une estimation valable pour les chimistes.

Cette technique nous a permis de différencier les spectres d'énantiomères de diverses molécules chirales, en particulier, ceux d'hydrocarbures chiraux saturés et insaturés, ce qui n'est pas réalisable avec les techniques R.M.N. isotropes classiques. Nous avons, ainsi, montré qu'il était possible de discriminer les énantiomères du 3-méthylhexane,-heptane et -octane dans le PBLG (5). Jusqu'à présent, aucun de ces alcanes chiraux n'avait pu être différencié par R.M.N.. Les résultats obtenus et présentés ici suggèrent des perspectives substantielles dans l'analyse énantiomérique, notamment avec l'avènement en routine de spectromètres à très haut champ et/ou le développement de sondes R.M.N. cryogéniques.

- (1) I. Canet, J. Courtieu, A. Loewenstein, A. Meddour, J.M. Péchiné, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6520.
- (2) A. Meddour, P. Berdagué, A. Hedli, J. Courtieu, P. Lesot, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 4502.
- (3) P. Lesot, D. Merlet, A. Loewenstein, J. Courtieu, Tetrahedron : Asym., 1998, 9, 1871.
- (4) D. Merlet, B. Ancian, J. Courtieu, P. Lesot, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 5249.
- (5) M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 2000, 1113.

5

ANOMALIE ISOTOPIQUE DE DIMÈRES SIMPLEMENT CHARGÉS (Cu, Sn, U) EN CHAMP ELECTRIQUE INTENSE

J. VAN DE WALLE, R. J. TARENTO, P. JOYES

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Bât. 510, 91405 Orsay, France.

Nous présentons d'abord la méthode d'évaporation de champ ou méthode LMIS (Liquid Metal Ion Source) qui produit des jets d'ions positifs intenses (plusieurs dizaines de mA) à partir d'une pointe liquide constituée d'un métal (X) ou d'un alliage. La caractéristique essentielle du phénomène est la présence d'un champ électrique extracteur de plusieurs V/Å au voisinage immédiat de la pointe.

Le courant d'ions positifs est constitué essentiellement d'ions monoatomiques simplement chargés mais on observe aussi des ions p fois chargés ($p \leq 4$) et des ions polyatomiques ou agrégats dont le nombre d'atomes peut atteindre la centaine pour certains éléments et dans certaines conditions expérimentales.

L'anomalie isotopique a d'abord été observée sur l'émission de dimères de cuivre. Lorsque ces ions sont émis à partir d'une pointe de cuivre les trois isotopes (63+63), (63+65), (65+65) sont émis avec des intensités relatives proches des abondances naturelles. Par contre, lorsque les dimères de cuivre sont émis à partir d'un alliage (ici $\text{Cu}_{0,5}\text{Au}_{0,5}$), il y a disparition dans le spectre de masse de l'ion (63+65) hétéronucléaire. Des résultats du même type ont été observés pour l'étain et l'uranium.

L'explication du phénomène n'est pas à ce jour complètement élucidée. Il semble bien que le champ électrique extrêmement intense qui règne dans une zone de surface de l'ordre de 10 Å au voisinage immédiat de la pointe joue un rôle déterminant. On sait qu'il joue déjà un rôle prépondérant dans d'autres phénomènes comme celui de post-ionisation.

Nous avons entrepris l'étude théorique du mouvement des différents isotopes (Cu est décrit comme un élément monovalent) dans un champ intense par un modèle quantique décrivant simultanément le mouvement des trois partenaires (les deux coeurs positifs et l'électron). Pour prendre en compte la température élevée des sources, nous avons considéré des états initiaux de vibration excités. L'obtention de ces résultats est en cours ; comme on s'y attend physiquement, d'une façon générale, l'ion hétéronucléaire est plus fragile que les ions homonucléaires. Le fait qu'on n'observe la disparition des hétéronucléaires que lorsque la source est un alliage Au-Cu viendrait de l'augmentation du champ électrique de surface quand on passe du cuivre pur à l'alliage (fait confirmé par des études indépendantes sur d'autres caractéristiques physiques).

12.30-14.00 LUNCH (Room Majorelle)

14.00-16.00 POSTERS; EXHIBITION (Room De la Tour)

16.00-17.30 PESTICIDES (Room DAUM) (Environmental Chemistry)

1

AGRICULTURAL PESTICIDE USAGE DATA IN THE UNITED KINGDOM; A TOOL FOR STUDYING THE EFFECTS OF CHANGES IN AGRICULTURAL PRACTICES ON THE ENVIRONMENT

Miles R. THOMAS, Michael F. WILSON

Pesticides Group, Central Science Laboratory, MAFF, Sand Hutton, York, YO41 1LZ, United Kingdom.

Agricultural pesticide usage data has been collected in the United Kingdom for well over ten years. In that time there have been many significant changes in both agricultural practices and the legislation governing the use of crop protection chemicals. Foremost has been the wish to minimise the use of pesticides whilst maintaining the ability of farmers to produce crops in an efficient manner.

Studying trends in pesticide usage provides regulators and scientists with information on (i) the impact of changes in practices brought about by policy and legislative developments and (ii) the impact of such developments on the potential for crop protection chemicals to pollute the environment.

We present an overview information on agricultural pesticide use in the United Kingdom between 1986 and 1998 which demonstrates the change in use of insecticides, herbicides, fungicides and other pesticides including growth regulators, measured as the area of crop treated and as the tonnes of active ingredient (ai) applied. The impact of changed practices such as the use of tank-mixing to apply multiple pesticides simultaneously and the use of less than maximum permitted dose on arable crops are discussed. The usefulness of such trend information for assessing environmental pollution from agricultural practices is considered.

2

L'INFLUENCE DE LA CHIMIE DES PESTICIDES SUR L'EFFICACITÉ DE CERTAINS TRAITEMENTS DES EAUX POTABLES

R. BOUSSAHEL (1), J.P. DUGUET (1), J. AYELE (2), M. BAUDU (2), A. MONTIEL (1)

1. SAGEP, 9 rue Schoelcher 75014 Paris, France. 2. Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences, 123, Avenue Albert Thomas 87060 Limoges, France.

Compte-tenu de la sévérité des normes européennes concernant les pesticides dans l'eau, leur élimination a acquis une grande importance dans les chaînes de production d'eau potable. L'efficacité des traitements appliqués dépend beaucoup de la matrice de l'eau brute mais aussi de la nature chimique de la molécule du pesticide visé. Nous présentons dans cette communication les résultats obtenus lors d'essais en laboratoire d'élimination de deux pesticides : le lindane et le diuron, par deux méthodes différentes :

- l'adsorption sur charbon actif en poudre,
- la rétention membranaire : la nanofiltration.

Les isothermes et les cinétiques d'adsorption obtenues sur des eaux synthétiques avec deux charbons actif en poudre : le Chemiviron F400 et le Picazine (PICA), montrent la grande influence de la présence de la matière organique sur l'élimination de ces deux pesticides par ce procédé. L'efficacité de ce traitement est influencée négativement par la coadsorption. Les taux d'abattement obtenus sur les mêmes eaux par nanofiltration avec deux membranes différentes : la NF200 (Dow Filmtec) et la Desal DK (Osmonics Autotrol), montrent que les caractéristiques moléculaires de deux pesticides (masse et volume molaire, solubilité, polarité) ont une plus large influence sur l'efficacité de ce traitement que les composant de la matrice de l'eau et les caractéristiques des membranes (nature chimique et seuil de coupure).

3

HYDOLYSE ET PHOTODÉGRADATION D'UN INSECTICIDE ORGANOPHOSPHORÉ, LE DICHLORVOS

F. BENOIT-MARQUIE, V GILARD, M.T. MAURETTE, R. MARTINO, M. MALLET-MARTINO

Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique, UMR CNRS 5623, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France.

Nous avons étudié le devenir dans l'environnement du dichlorvos, insecticide agricole couramment employé. Son hydrolyse a été suivie à différents pH et en particulier à ceux correspondant aux eaux superficielles, afin d'en déduire les temps de demi-vie et les intermédiaires formés. En parallèle, la dégradation du dichlorvos par photocatalyse en présence de TiO_2 a été effectuée avec deux objectifs :

- d'une part, étudier, à différents pH, l'oxydation du dichlorvos par les radicaux hydroxyle et l'anion superoxyde, espèces qui peuvent être produites dans le milieu naturel par les substances humiques.
- d'autre part, évaluer l'efficacité de la photocatalyse comme méthode de dépollution d'un effluent aqueux contenant du dichlorvos.

Pour cela nous avons utilisé une lampe émettant un rayonnement proche du spectre solaire. Connaissant le flux émis par cette lampe, il nous a été possible de mesurer les efficacités quantiques de cette méthode. De plus, la dégradation de ce composé phosphoré par irradiation dans l'ultraviolet du vide (V-UV) à 172 nm, au moyen d'une lampe à excimère au xénon, a aussi été envisagée. Dans tous les cas, les analyses ont été faites, sans extraction, par RMN du Phosphore-31.

Les résultats obtenus montrent que les réactions de dégradation sont plus rapides en présence d'oxydants (photocatalyse, photolyse V-UV). Dans tous les cas, les réactions conduisent à un premier intermédiaire commun : l'acide diméthyl phosphorique. A pH très acide, le Dichlorvos est insensible à l'hydrolyse, celle-ci devenant plus efficace lorsque le pH augmente. De plus, nous montrons que la photocatalyse peut dégrader le dichlorvos à des pH où il est insensible à l'hydrolyse, montrant l'efficacité de cette méthode de dépollution. Il en est de même que la photolyse V-UV.

4

DÉVELOPPEMENT D'UNE CHAMBRE POUR L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ PHOTOCHIMIQUE DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHÈRE

Olivier BRIAND (1) , Mickaël POULARD (1), René SEUX (1), Maurice MILLET (2)

1. Ecole Nationale de la Santé Publique, L.E.R.E.S, Avenue du Professeur Léon Bernard, F-35043 Rennes cedex, France. 2. Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère UMR 7517 CGS/ULP 28, rue Goethe F-67083 Strasbourg cedex, France.

L'utilisation intensive de pesticides induit une contamination chronique de tous les compartiments de l'environnement (eau, sol et compartiment aérien). L'atmosphère est connue pour être un vecteur important de cette contamination. Elle a lieu pendant (dérive due au vent) et/ou après (volatilisation, érosion éolienne) les opérations de traitement. Une fois dans l'atmosphère les pesticides peuvent être re-déposés (pluies,...), transportés et/ou dégradés. Ces pesticides peuvent, en fonction de leur propriétés intrinsèques, se partager entre les différentes phases atmosphériques (phases gazeuse et particulaire). Leur dissémination est fonction à la fois de cette répartition et de leur persistance. L'étude des transport aussi bien à l'échelle locale que lointaine implique de connaître l'évolution de ces substances et de leur résidus de dégradation dans l'espace et le temps. Si les matières actives ont fait l'objet de quelques études, les données relatives aux métabolites sont pratiquement inexistantes.

Une chambre pour l'étude de la dégradation photochimique des pesticides dans l'atmosphère a été développée au laboratoire. Elle est constituée d'une enceinte en verre d'un volume interne de 88,3 L ($L = 58,5$ cm ; $l = 39$ cm ; $h = 38$ cm), d'une source lumineuse polychromatique (lampe arc xénon de 300 W. La température de couleur obtenue est de 5900°K, proche de celle du soleil, permettant ainsi d'utiliser cet illuminateur dans toutes les applications de simulation solaire sur de petites surfaces) et d'un système rotatif permettant d'irradier les pesticides. Elle permet d'étudier à la fois la photolyse directe (atmosphère d'azote) et indirecte par introduction d' H_2O_2 et suivi de la production de radicaux OH par l'analyse d'hydrocarbures, de k_{OH} , connue, injectés à l'état gazeux. Les pesticides à étudier sont déposés en solution dans de l'acétonitrile dans des boîtes de pétri puis, le solvant est évaporé sous pression atmosphérique. Le dépôt sec ainsi obtenu est ensuite irradié dans l'enceinte. Le suivi de la volatilisation éventuelle de ces composés est réalisé par prélèvement d'air sur Tenax et analyse par thermodésorption-GC/MS.

Des essais préliminaires de photolyse directe ont été effectués sur deux herbicides couramment utilisés sur le maïs : l'alachlore et l'atrazine. On a ainsi pu observer 80% de dégradation après 24 heures d'irradiation pour l'alachlore avec moins de 2 % de volatilisation. L'atrazine est beaucoup plus stable puisque on observe moins de 4 % de dégradation après 24 heures d'irradiation sans volatilisation apparente. Le développement de l'enceinte, le protocole expérimental et les premiers résultats seront présentés et discutés lors de cette communication.

5

THE NEW WAY FOR ENVIRONMENTAL PESTICIDES MULTIRESIDUE ANALYSIS BY ELECTROSPRAY/TOF COUPLED WITH LC

Jean-Luc GUINAMANT

ANJOU RECHERCHE, 1, place de Turenne, 99417 SAINT MAURICE cedex, France

Analytical chemistry should provide methods for their reliable detection and quantification. Many pesticides are commonly determined by gas chromatography with selective detectors but the more polar and thermally labile pesticides are generally subjected to Liquid Chromatography, Diode Array Detection (LC-DAD) being the most commonly used detection method. The analysis of pesticides, already complicated by the low detection limits, is further constricted because the regulated pesticides belong to different compound classes, have widely varying physicochemical properties. Moreover, ultra trace determination of pesticides becomes more difficult if the analysis is extended to metabolites and other degradation products of pesticides (hydrolysis, UV radiations and microbial activity).

Confirmation by UV detection is problematic because the UV spectra are often very similar, and many thermally labile pesticides lack of strong UV chromophore for UV detection. Coupled with LC-DAD, Mass Spectrometry detection (MS) provides the necessary specificity for confirmation, especially when two compounds coelute. Under these conditions, MS allows the identification and quantification of both compounds, provided each has different characteristic ions. Enough sensibility and high selectivity or specificity make MS a very powerful analytical tool specially if it is regarded as complementary to DAD. It enables to provide extensive structural information which might allow the identification of unknown analytes at trace levels.

In our study we evaluated electrospray ionization to determine their suitability for LC multiresidue determination of a broad range of pesticides. Among the important number of existing pesticides, 21 pesticides corresponding to the European list project (contract NO. SMT4 CT96 2142) were considered. The purpose of this work is to develop a method for trace levels determination of pesticides and unequivocal identification or characterization of multiple analytes, interfering and unknown compounds in polluted, surface, groundwater and drinking water samples. The method involves SPE extraction of the analytes by SDB1 cartridges followed by separation and identification by LC with DAD and TOF. For the interpretation, we investigated the commonly used criteria for validation of analytical methods-selectivity, linear dynamic range, detection limits precision and ruggedness.

6

DÉVELOPPEMENT DE LA MICROEXTRACTION SUR PHASE SOLIDE POUR LA DÉTERMINATION DES PESTICIDES DANS LES PLUIES

Nathalie SAURET (1), Henri WORTHAM (2)

1. Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère UMR 7517 CGS/ULP, 28, rue Goethe, F-67083 Strasbourg Cedex, France. 2. Laboratoire de Chimie et Environnement, Université de Provence, 3, place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cedex 03, France.

L'analyse des composés organiques dans des échantillons aqueux s'effectue traditionnellement par extraction liquide-liquide ou par extraction sur phase solide (cartouches). Toutefois, les inconvénients de ces techniques sont nombreux : utilisation massive de solvant, coût important des cartouches à usage unique et multiplication des étapes intermédiaires induisant de faibles rendements d'extraction et des incertitudes importantes. Ces dernières années, une nouvelle technique, la micro-extraction sur phase solide (SPME) a été introduite par le Dr Pawliszyn et son équipe (Analytical Chemistry, Vol.66, No. 17, 1994). Les avantages de cette méthode sont multiples :

- simplicité et rapidité d'utilisation,
- aucune utilisation de solvants,

- de très petits volumes (quelques mL) suffisent pour l'analyse.

Par cette technique une fibre adsorbante est immergée dans la solution aqueuse à analyser pendant un temps suffisant pour permettre l'installation d'un équilibre entre les phases solide et liquide. La fibre est ensuite introduite dans l'injecteur d'une chromatographie en phase gazeuse (ou en phase liquide). Dans l'injecteur, la température (ou le solvant) permet l'extraction des composés adsorbés et leur injection dans la colonne chromatographique.

L'objet de la présente étude est de présenter un développement de la SPME pour l'analyse des produits phytosanitaires et de leurs métabolites présents en phase aqueuse (atrazine, desethylatrazine, deisopropylatrazine, terbuthylazine, desethylterbuthylazine, alachlore, metolachlore, diflufenicanil, fenoxaprop-*p*-éthyl, isoproturon et iprodione). Les conditions optimales d'extraction ont été déterminées après avoir testé l'influence de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la température d'adsorption et de désorption, le temps d'adsorption et de désorption, le pH et la salinité de l'échantillon. Le protocole mis en place a permis d'atteindre des limites de détection inférieures à 0.05µg.L⁻¹ pour la plupart des composés. Ces valeurs très basses sont remarquables en considérant le faible volume d'échantillon utilisé (3 mL). Le niveau de contamination par les pesticides toléré au niveau européen (0.1µg.L⁻¹) peut donc être vérifié sans aucune difficulté par cette méthode.

Le développement de cette méthode d'extraction a été réalisé sur des solutions étalons puis a été testé sur des échantillons de pluie prélevés dans l'agglomération strasbourgeoise au cours du printemps et de l'été 2000. Les résultats obtenus font état d'une contamination des eaux plus essentiellement pendant les périodes d'épandage.

16.00-17.30 METABOLISM (Room Gallé) (Stable Isotopes)

1

A STABLE ISOTOPIC INDIRECT CALORIMETER FOR THE QUANTIFICATION OF THE METABOLIC RATE OF ¹³C-LABELLED METABOLITES IN MICE

J. P. JASPER (1), T. M. SCHELHORN (2), and J. L. TREADWAY (2)

1. Molecular Isotope Technologies, LLC, 8 Old Oak Lane, Niantic CT 06357-1815, USA. 2. Pfizer Inc., Central Research Division, Groton, CT 06340, USA.

Indirect calorimetry has been performed by a variety of methods, including accumulation of CO₂ *etc.* (Tanis *et al.*, 1998) from a variety of organisms. It is believed to be a useful baseline technique for evaluating the efficacy of pharmaceuticals on test organisms. Recently, the stable isotopic composition of exhaled CO₂ in human breath was used to measure the time-varying consumption of subjects' glycogen (Tanis *et al.*, 1998). The time-variation was taken to be an index of the subject's gross metabolism. We suggest that stable isotopic indirect calorimetry of a mouse may be undertaken in an *in vivo* sample production system.

The design and function of a stable isotopic indirect calorimeter (SIIC) for mice is described here. The SIIC is a nearly atmospherically-benign (pCO₂ = 200-450 ppm) system for the extraction of mouse-produced carbon dioxide (CO₂) for the indirect calorimetry of metabolism. Atmospheric air is pumped (at ~4.8 l/min) through a CO₂ scrubber to remove CO₂. The CO₂-free air continues into a mouse chamber where the rate of incoming-air dilution by the mouse' metabolic CO₂ efflux determines the effluent pCO₂. The effluent gas, containing mouse-sourced CO₂, is advected to an open split where the gas flow is reduced from ~4800 ml/min to ~28 ml/min. A capillary flow restrictor combined with a downstream, low-vacuum pump decrease the pressure downstream of the open split from 1.0 atmosphere to ~0.85 atmosphere, permitting separation of atmospheric gases (N₂, O₂, Ar *etc.*) during cryogenic distillation of the biologically-derived CO₂. The distilled CO₂ is then ampoulated for stable isotopic analysis.

The SIIC is composed of two major parts: a Carbon Dioxide Production Unit (CPU) and a Carbon Dioxide Extraction Unit (CEU). Mouse-produced CO₂ is released into a CO₂-free air stream in the CPU. Approximately 0.6% of the gas stream emanating from the CPU is transferred to the CEU via the open split. With a flow rate of ~28 ml/min, 2 to 3 µmol of CO₂ is transferred to sample ampoules in ~7 to 9 minutes. Calibration results are recorded for (i) the air flow rate through the mouse chamber, (ii) the flow rate as determined by the flow

restricting capillary, and (iii) the volume of the volumetric calibration tee. The flow rate of the capillary leak is highly predictable, indicating the possibility to either exchange or to vary the capillary column in the SIIC as flow rates in the CEU require. Another useful variable in the system is the CO₂ mass flux emanating from the mouse chamber (R_m). Experimentation shows that with an *ob/ob* mouse and a CPU flow of ~4.8 l/min that the mouse' R_m decreased from ~250 to 68 μmol CO₂ in ~8 minutes and thereafter remained approximately constant. Initial assessment indicates that sample collection may begin at ~8 minutes. Since the pCO₂ is inversely proportional to the CO₂-dilution rate by CO₂-free air, adjustment of the dilution rate (relative to the mouse's production rate) permits determination of the pCO₂ of the effluent air, a critical variable in determining the mouse's atmospheric pCO₂ environment and the CO₂ sampling time.

The Stable Isotope Indirect Calorimeter was next used to obtain baseline data for metabolic parameters in the *ob/ob* mouse. A dietary regimen for hepatic glycogen loading was established, consisting of 48 hr of fasting followed by 16 hr of refeeding with a naturally ¹³C-enriched corn syrup diet. Liver glycogen repletion was confirmed by biochemical analysis as described by Hassid and Abraham (1959). Mice were placed into the SIIC, where their biologically-derived CO₂ was continuously monitored (pCO₂) and intermittently collected (~30 min intervals). Results of stable carbon isotopic (¹³C/¹²C) analyses showed that mice metabolized stored hepatic glycogen-carbon in a time-dependent manner, spanning from typical C₄ carbon-isotopic values (δ¹³C-CO₂ = -12‰ vs VPDB) to C₃ values (-25‰) in ~4 ± 1 hr (or ~3.3‰/hour). These data formed the baseline against which the effect of pharmaceutical agents on mice will be compared in future experiments. In summary, we have developed a Stable Isotope Indirect Calorimeter that can be used to quantitatively determine the effects of either dietary manipulation or pharmaceutical agents by a non-invasive, *in vivo* mouse-metabolic method.

2

CARBON ISOTOPE DISCRIMINATION DURING DARK RESPIRATION IN C3 PLANTS: VARIATION AMONG SPECIES AND WITH ENVIRONMENTAL FACTORS

Jaleh GHASHGHAIE, Muriel DURANCEAU, Franz BADECK, Gabriel CORNIC, Enrico BRUGNOLI and Eliane DELEENS

Laboratoire d'Ecophysiologie Végétale, Bât. 362, Université Paris-Sud, 91405-Orsay, France.

We recently showed (Duranceau et al. 1999) that respired CO₂ was ¹³C-enriched (by about 6‰) compared to leaf sucrose pool in intact cotyledonary leaves of bean plants whatever the leaf age and whatever the water status of plants indicating that a constant discrimination against ¹²C occurs during dark respiratory processes in this species. This ¹³C-enrichment in respiratory CO₂ compared to leaf carbohydrates could be explained by both (i) the heterogeneous ¹³C distribution within hexoses molecules and (ii) the isotope effect during pyruvate dehydrogenase reaction. Further experiments showed however that the ¹³C-enrichment in respiratory CO₂ compared to leaf sucrose varied among species: It was around 4‰ for *Nicotiana sylvestris* leaves with slightly higher values for dehydrated compared to control plants and was about 2‰ for control *Helianthus annuus* plants. By contrast, no significant difference was found between carbon isotope composition of the respired CO₂ and that of leaf sucrose pool in dehydrated *Helianthus annuus*. The observed variation in this discrimination among species and with drought in sunflower plants may be due to a possible variation in the respiratory metabolism (for example in respiration rate, pool size or in relative fluxes of metabolites). In order to modulate the respiratory metabolism and thus the discrimination during dark respiration, we also did some experiments at varying leaf temperature. We expected that at high temperature the respiration rate being high, the major part of the carbon coming from carbohydrates (the heavy as well as the light carbons) should be consumed in the Krebs Cycle rather than being deviated to the secondary metabolism, so the isotopic signature of the overall released CO₂ should be close to that of the carbohydrates. Indeed, we observed that in both *N. sylvestris* and *P. vulgaris* plants, when the leaf temperature increased from 20 to 30°C, the discrimination decreased. We concluded that the discrimination during dark respiration is a wide spread phenomenon occurring in C₃ plants, but that this discrimination is not constant and varies among species and with environmental conditions (water deficit and temperature in the present work) probably depending on the respiratory metabolite fluxes.

Duranceau M., Ghashghaie J., Badeck F., Deléens E. & Cornic G. (1999) δ¹³C of leaf carbohydrates in relation to dark respiration in *Phaseolus vulgaris* L. under progressive drought. *Plant Cell & Environ* 22:515-523.

3

NOUVELLE MÉTHODOLOGIE ISOTOPIQUE D'INVESTIGATION DU MÉTABOLISME THYROÏDIEN

M. DE MEYER, N. GUERIT, A.L. HANTSON

Faculté Polytechnique de Mons - Applied Chemistry and Biochemistry, Rue de l'Épargne 56, B-7000 Mons, Belgique.

Les molécules marquées aux isotopes stables, mises en oeuvre comme traceur biologique, apportent de nouveaux moyens d'investigation du métabolisme, de mise au point de régimes nutritionnels adaptés à diverses carences, ou d'études pharmacodynamiques et des tests de diagnostics cliniques. L'intérêt majeur des isotopes stables est évidemment leur innocuité vis à vis de l'organisme humain, contrairement aux produits radioactifs. Pour des raisons éthiques bien compréhensibles, l'usage de ces derniers est actuellement proscrit dans les essais in vivo chez l'homme ; dès lors, des méthodes alternatives d'investigations métaboliques ou de diagnostic doivent être développées. L'objectif principal de cette étude expérimentale est la mise au point d'un nouvel outil d'étude du métabolisme thyroïdien basé sur la double dilution isotopique avec l'emploi de deux isotopomères de la même hormone marqués au carbone 13.

Les étapes développées sont les suivantes : 1) Synthèse des hormones thyroïdiennes servant de traceurs biologiques ou de standards internes d'analyse (la thyroxine : $^{13}\text{C}_9$ et $^{13}\text{C}_6$ -T4 ; la 3,3',5-triiodothyronine : $^{13}\text{C}_9$ -T3) au départ d'un précurseur enrichi en carbone 13; 2) Incorporation du traceur ($^{13}\text{C}_6$ -T4) par l'animal ou par l'homme et collecte d'échantillons de plasma sur une période de temps donnée ; 3) Ajout du standard interne au plasma ($^{13}\text{C}_9$ -T4 ou $^{13}\text{C}_9$ -T3) ; 4) Extraction par solvants et purification des hormones thyroïdiennes (native, traceur et standard) du plasma ; 5) Dérivatisation des hormones thyroïdiennes ; 6) Analyse et quantification par chromatographie gazeuse couplée la spectrométrie de masse (par suivi des ions spécifiques de chaque isotopomère).

L'optimisation instrumentale du protocole analytique GC-MS - à savoir la séparation chromatographique et la gestion des ions de masse en mode SIR - a été élaborée pour l'analyse de traces de T3 et T4 et les limites de détection actuelles sont de l'ordre de 10 ppm pour chacune des hormones. Une première mise en oeuvre dans des tests in vivo de $^{13}\text{C}_9$ -T4 comme traceur métabolique a été réalisée sous contrôle vétérinaire sur le chat et le lapin grâce la collaboration du Département de Biochimie Clinique de la Royal Infirmary d'Edinburgh. Ils nous ont permis de démontrer la faisabilité de la méthodologie (incorporation de la sonde et son suivi temporel) et la possibilité d'utiliser ces traceurs comme sondes chez l'homme.

4

ÉTUDE DE LA PERTE DE ^{13}C DANS LES INTERMÉDIAIRES DU CYCLE DE KREBS LORS DE LA MESURE DE L'OXYDATION DU GLUCOSE EXOGÈNE A L'EXERCICE PAR TRAÇAGE AU ^{13}C : COMPARAISON DU MARQUAGE UNIFORME ET EN POSITION C_1

J. RUZZIN, H. M'KAOUAR, F. PERONNET, D. MASSICOTTE, C. HILLAIRE-MARCEL.

Département de kinésiologie, Université de Montréal, CP 6128 Centre Ville, Montréal PQ, Canada H3C 3J7.

Lorsque l'oxydation d'un substrat énergétique exogène est calculé par traçage au ^{13}C , la quantité de ^{13}C recouvert à la bouche, peut ne pas correspondre à la quantité de substrat décarboxylé car une partie du carbone qui entre dans le cycle de Krebs pourrait être drainée dans le pool des intermédiaires de ce cycle ou dans des pools voisins. Il existe toutefois peu de données sur la perte de carbone dans le cycle de Krebs. Cette question a été étudiée en mesurant l'oxydation de glucose exogène (2 g/kg) ingéré au cours d'un exercice sur ergocycle de 120 min à 55 % du VO_2max chez six sujets masculins sains (23,5 ans, 71,4 kg, $\text{VO}_2\text{max} = 52,3 \text{ ml/kg}\cdot\text{min}$). Chaque sujet a effectué l'exercice à deux reprises, le glucose exogène étant marqué au ^{13}C , soit de façon uniforme, soit en position C_1 . Le carbone 1 est (avec le carbone en position 2, 5 et 6), introduit dans le cycle de Krebs, alors que le carbone en position 3 et 4 apparaît sous forme de CO_2 entre le pyruvate et l'acétate, avec un recouvrement de 100 % au cours de l'exercice. La perte de ^{13}C dans le cycle de Krebs affecte donc davantage le $^{13}\text{C}_1$ -glucose que le U- ^{13}C -glucose, et plus cette perte est importante plus la quantité de glucose oxydée calculée à partir du $^{13}\text{C}_1$ -glucose est inférieure à celle calculée à partir du U- ^{13}C -glucose. Dans les deux situations les quantités de protéines ($15,3 \pm 2,4 \text{ g}$ et $13,0 \pm 1,1 \text{ g}$), de glucose total ($254,7 \pm 14,8$ et $229,9 \pm 17,1 \text{ g}$) et de lipides ($31,1 \pm 9,5$ et $36,1 \pm 8,8 \text{ g}$) oxydées, calculées par calorimétrie indirecte respiratoire corrigé pour l'excrétion d'urée dans l'urine et la sueur, sont identiques. La quantité de glucose exogène qui a été effectivement oxydée est également semblable dans les deux situations expérimentales ($78,6 \pm 6,4$ et $74,8 \pm 4,2 \text{ g}$), la cinétique de l'oxydation du glucose exogène en fonction du temps étant strictement superposable dans les deux situations. Ces données indiquent que la perte de ^{13}C dans le cycle de Krebs est nulle ou négligeable au cours de l'exercice tout au moins.

Ceci est sans doute dû au faible volume du pool des intermédiaires du cycle de Krebs par rapport au flux de carbone dans ce cycle, dans cette situation.

Subventionné par le CRSNG (Canada)

5

ÉTUDE DU DEVENIR MÉTABOLIQUE DES PROTÉINES ALIMENTAIRES ET DE L'AMIDON PAR L'EXCRÉTION DE $^{13}\text{CO}_2$ ET ^{15}N -URÉE APRÈS INGESTION DE RIZ MARQUÉ AU ^{13}C ET AU ^{15}N .

M. KORACH, F. PERONNET, X. LEVERVE, H. ROTH, M. PEAN, D. MASSICOTTE, C. HILLAIRE-MARCEL, V. NOVEL

Département de kinésiologie, Université de Montréal, CP 6128 Centre Ville, Montréal PQ, Canada H3C 3J7.

Le devenir métabolique des protéines et de l'amidon de riz blanchi a été étudié chez sept sujets sains (22,4 ans, 68 kg). Le riz ingéré (340 ± 13 g avant cuisson) contenait 1,77 % de grains intrinsèquement enrichis en ^{15}N ($^{15}\text{N}/\text{N} = 6,2$ %) et en ^{13}C ($^{13}\text{C}/\text{C} = 10,4$ %) grâce à l'apport, tout au long de la culture (*Oryza sativa* cv Ariète) (Laboratoire de phytotechnologie du CEA, Cadarache) de ^{15}N -nitrates et de $^{13}\text{CO}_2$. Les compositions isotopiques finales du riz ingéré (formule de Craig) étaient, respectivement, de 293‰ par rapport à l'azote de l'air ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 0,36765$ %) et de 124 ‰ par rapport au standard PDB-1 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,12372$ %). Au cours des neuf heures d'observation faisant suite au repas, $10,5 \pm 1,0$ g d'urée ont été excrétés (correspondant à l'oxydation totale de $30,5 \pm 2,9$ g de protéines) et $86,5 \pm 16,5$ g de glucose ont été oxydés (VCO_2 moyen de $252,7 \pm 6,7$ mL/min avec un échange gazeux respiratoire de $0,91 \pm 0,02$). Les quantités de protéines ($7,2$ % ou $24,5 \pm 0,39$ g) et de glucose ($77,4$ % d'amidon, soit 292 ± 12 g de glucose) apportées par le riz, qui ont été effectivement dégradées ont été calculées, respectivement, à partir de l'excrétion d'urée et de sa composition isotopique (moyenne : 27,6 delta ‰ contre 4,1 avant le repas), et de la production de CO_2 et de sa composition isotopique (moyenne : $31,4 \pm 3,2$ delta ‰ contre $-26,9 \pm 0,2$ avant le repas) (Prism, VG, Manchester, Angleterre).

Ces calculs montrent que $2,4 \pm 0,2$ g de protéines exogènes ont été désaminées tandis que $76,1 \pm 4,3$ g de glucose exogène ont été oxydés (corrigé pour le $^{13}\text{CO}_2$ produit par l'oxydation des protéines exogènes). En supposant que tous les acides aminés et tout le glucose apportés par le riz ont été absorbés au cours de la période d'observation, ceci indique que les acides aminés de $22,1 \pm 0,4$ g de protéines exogènes ont été incorporés aux protéines de l'organisme, et que $223,6 \pm 12,2$ g de glucose exogène ont été convertis en glycogène (aucune lipogenèse de novo nette n'a été observée). Ces résultats montrent que le marquage intrinsèque au ^{15}N et au ^{13}C d'une plante amyliacée, couplé à la mesure de l'excrétion de ^{15}N dans l'urée et du $^{13}\text{CO}_2$, permet de suivre le devenir métabolique des protéines et de l'amidon après un repas.

Subventionné par Aliment Demain/Nutrition-Toxicologie (France) et le CRSNG (Canada)

6

MESURES EN ABONDANCE NATURELLE DES EFFETS ISOTOPIQUES AU COURS DE LA DÉSATURATION DES CHAÎNES LONGUES D'ACIDES GRAS

Isabelle BILLAULT, Françoise MABON, Sébastien GUIET, Richard ROBINS

Laboratoire d'Analyse Isotopique et Electrochimique de Métabolismes, Université de Nantes, F-44322 Nantes, France.

La distribution naturelle du deutérium le long des chaînes d'acides gras est non-statistique et peut être mesurée par RMN du deutérium (FINS-RMN) (1). Ce fractionnement isotopique est principalement dû aux effets isotopiques cinétiques qui résultent de l'action des enzymes impliquées dans leur biosynthèse et leur métabolisme (acides gras synthétase et désaturases). Notre objectif est donc d'obtenir des données RMN sur le fractionnement isotopique naturel spécifique des acides gras afin de relier ce dernier aux mécanismes des enzymes qui en sont la cause. Les étapes de désaturation, par exemple, impliquent l'élimination stéréospécifique de deux hydrogènes vicinaux. Dans les acides oléique et linoléique, le rapport D/H moyen des sites éthyléniques est faible par rapport à ceux qui sont mesurés sur le reste de la molécule. Après modification chimique de ces deux acides gras, nous avons observé que l'appauvrissement en deutérium ne concernait pas toutes les positions éthyléniques. En effet, l'acide oléique est fortement appauvri sur la position 9 par rapport à la position 10 alors que pour l'acide linoléique, les sites appauvris en deutérium semble être les positions 9 et 13. Ces mesures mettent en évidence un effet isotopique cinétique sur le site 9 au cours de la désaturation de l'acide oléique et sur

la position 13 au cours de la désaturation de l'acide linoléique. Alors que ces résultats sont en accord avec l'effet isotopique observé concernant l'action de la D9-désaturase, ils sont opposés aux résultats publiés concernant la D12-désaturase².

1- Martin G. J. et al, Plant Cell Environment, 15 (1992) 1037-1050.

2- Buist P. H. and Behrouzian; J. Amer. Chem. Soc., 118 (1996) 6295-6296;

J. Amer. Chem. Soc., 120 (1998) 871-876.

17.30-18.00 ORANGE JUICE BREAK; POSTERS; EXHIBITION (Room De la Tour)

18.00-19.30 WATER AND AIR POLLUTION (Room DAUM) (Environmental Chemistry)

1

LA PHOTOCATALYSE SOLAIRE : UN PROCÉDÉ PROPRE POUR DÉPOLLUER L'EAU

Didier ROBERT (1), Sixto MALATO (2)

1. Laboratoire de Chimie Industrielle, Université de Metz, Rue Victor Demange, 57500 Saint Avold, France. 2. CIEMAT - Plate-forme Solaire d'Almería, P.O. Box 22, 04200 Tabernas (Almería), Espagne.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des Composés Organiques Biologiquement Récalcitrants (COBR). Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus résistantes en molécules biologiquement dégradables. C'est ce que l'on nomme les Techniques d'Oxydation Avancées (TOA). Les TOA les plus efficaces sont celles qui conduisent à la formation des radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{OH}$, car le pouvoir oxydant de ces radicaux est supérieur à celui des oxydants traditionnels. Ces méthodes sont basées sur l'irradiation U.V. de l'eau à traiter, en présence d'eau oxygénée ou d'ozone. Cependant ces $^{\circ}\text{OH}$ peuvent aussi être générés avec un semi-conducteur qui va adsorber les photons émis par une lampe UV ou par le soleil, lorsqu'il est au contact de l'eau : c'est la photocatalyse.

En fait on parle de dépollution par photocatalyse depuis 1976, mais dernièrement l'attention s'est surtout focalisée sur la possibilité de combiner la catalyse hétérogène avec les technologies solaires pour aboutir à la minéralisation des toxines présentes dans l'eau. Cette technique doit être privilégiée car elle fait intervenir une source d'énergie inépuisable, gratuite et non polluante : le soleil. De plus le photocatalyseur le plus efficace actuellement, le dioxyde de titane, est économique, non toxique et très peu soluble dans l'eau. Cependant d'autres semi-conducteurs tels que les sulfures de cadmium et de zinc ou des oxydes d'étain, de vanadium et d'aluminium peuvent être utilisés. Au cours des 20 dernières années, la dégradation photocatalytique de différents composés organiques toxiques a été proposée comme un procédé viable pour la décontamination de l'eau d'alimentation. En 1998 l'EPA (l'agence américaine pour la protection de l'environnement) a recensé plus de 800 molécules pouvant être détruites par cette technique.

L'objet de cette communication est de présenter le principe de la photocatalyse hétérogène appliquée à l'environnement et de montrer les possibilités de cette technique avec des exemples concrets.

2

SONOCHIMIE ET ÉLIMINATION DE CONTAMINANTS ORGANIQUES DE L'EAU : PRINCIPES ET PERSPECTIVES

Christian PETRIER (1), Daniel GUYOMAR (2)

1. Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, ESIGEC-Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France. 2. Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, INSA Lyon, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cédex, France.

Dans le domaine du traitement de l'eau, la destruction de produits organiques indésirables et réfractaires aux traitements classiques fait l'objet de programmes de recherches fondamentaux et appliqués. Le recours à une technologie basée sur les phénomènes induits par la cavitation ultrasonore présente des potentialités comme le démontrent les résultats obtenus pour la dégradation des alcanes chlorés et des aromatiques. Une onde ultrasonore entretenue induit la formation de bulles de cavitation qui pulsent dans le milieu en fonction des fluctuations de la pression hydrostatique. Cette cavité est une ponctualité du liquide où se développent des hautes températures (>5000 K) et des hautes pressions (>300 atm.). La bulle de cavitation se comporte comme un micro réacteur où des composés organiques peuvent être éliminés thermiquement. C'est aussi le lieu où s'effectuent des réactions de scission homolytique des molécules d'eau et de dioxygène conduisant à la formation de radicaux (H° , HO° , HOO°). La vitesse de disparition des molécules organiques ainsi que la nature des produits qui résultent d'une dégradation sonochimique sont reliées aux propriétés physico-chimiques du composé de départ et sont caractéristiques du mode de transformation.

Les composés hydrophobes à tension de vapeur élevée disparaissent rapidement du milieu avec une production rapide, majoritaire, en une seule étape de CO et CO_2 . Cette dégradation qui conduit à des composés apparentés à ceux de la combustion, se produit à l'intérieur de la bulle de cavitation. L'élimination des composés hydrophiles peu volatiles conduit dans une première étape à la formation de produits d'hydroxylation. Les produits terminaux de la dégradation : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone ainsi que les acides formique oxalique, ne sont détectés que plus tardivement. Cette chaîne de transformation qui fait intervenir principalement les radicaux $^\circ OH$ s'opère dans la zone de l'interface de la bulle de cavitation.

Dans tous les cas le traitement sonochimique est accompagné de la formation de peroxyde d'hydrogène, ce qui permet son couplage avec des technologies d'oxydation (photocatalyse, ozonation, réactif de Fenton). L'efficacité de l'action des ultrasons peut être notablement améliorée en intervenant sur certains paramètres : fréquence de l'onde ultrasonore, teneur en gaz dissous, présence de particules, géométrie du réacteur, caractéristique du transducteur ultrasonore.

3

DESTRUCTION DES COLORANTS AZOÏQUES EN MILIEUX AQUEUX PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

Mehmet A. OTURAN (1), Bahar FETHIOGLU (1,2), Claude LAHITTE (2), Stéphane TREVIN (2)

1. Laboratoire des Géomatériaux, Université de Marne la Vallée, 5 bld Descartes, Champs sur Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex 2, France. 2. EDF, Division Recherche et Développement, Site des Renardières, Route de Sens - Ecuelles, 77818 Moret sur Loing Cedex, France.

Les polluants organiques toxiques non biodégradables posent de nombreux problèmes ; principalement celui de polluer notre environnement. Le traitement de ce type de pollution reste toujours un sujet d'actualité en l'absence d'une méthode universelle. Récemment, un nouveau procédé utilisant des radicaux hydroxyles produit électrochimiquement a été proposé comme une solution alternative aux procédés actuels (1,2). Appelé électro-Fenton, ce procédé est basé sur la production contrôlée par électrochimie du réactif de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) qui est à l'origine de la production des radicaux hydroxyles. Les radicaux hydroxyles étant oxydants très puissants, ils réagissent sur le (ou les) polluant(s) organique(s) conduisant à leur minéralisation.

Le procédé électro-Fenton a été appliquée aux colorants azoïques qui représentent plus de 60% du marché des colorants. La dégradation in situ en milieu aqueux de trois molécules modèles : azobenzène, orange de méthyle et rouge de méthyle a été étudiée.

L'évolution de la concentration des colorants étudiés et des produits intermédiaires est suivie par HPLC en fonction de l'énergie électrique consommée. Une coupure au niveau de la liaison -azo intervient très rapidement. Les intermédiaires aromatiques formés sont à leur tour dégradés sous l'action des radicaux hydroxyles. La mesure du carbone organique totale (COT) des solutions initiales et des échantillons prélevés au cours du traitement par procédé électro-Fenton indique la minéralisation des ces composés.

Les résultats sont comparés avec ceux des études récentes réalisées par d'autres techniques : Fenton chimique, photo-Fenton, sonochimie etc. Cette technique non sélective qui génère des produits non toxiques (CO_2 , H_2O et ions inorganiques) est transposable à d'autres polluants organiques.

1) M. A. Oturan, J. Appl. Electrochem., 30 (2000) 475.

2) M. A. Oturan, N. Oturan, C. Lahite, S. Trévin (soumis)

4

PHYTOTOXICITÉ DES EAUX D'EGOUTTAGE DE SÉDIMENTS CONTAMINÉS

Jean-Philippe BEDELL, Annelise BRIANT, Cécile DELOLME, Yves PERRODIN

Laboratoire des Sciences de l'Environnement, ENTPE, Rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-En-Velin cedex, France.

Dans le cadre de l'évaluation du risque phytotoxique d'un scénario de " dépôt sur sol " de sédiments contaminés issus d'opérations de dragage d'un canal, des essais en pots miment l'impact des eaux d'égouttage issues de ce dépôt sur la végétation environnante. Trois sédiments de biefs distincts (B1, B2 et B3) d'un canal situé en France ont été retenus pour représenter la diversité de qualité des sédiments. L'impact des eaux issues de ces sédiments a été étudié sur trois stades de développement de plantes de culture ou de prairie. Ainsi, l'effet potentiel de ces eaux a été testé sur la germination (chou chinois, ray grass et maïs), la croissance (navet, ray grass, maïs et haricot) et sur des plantes dont le développement étaient bien établi (ray grass et maïs). A ces trois stades, nous avons mesuré aussi bien des paramètres de croissance (longueur des parties aériennes et racinaires, masse fraîche, masse sèche) que la teneur en protéines ainsi que certaines activités enzymatiques dans les différentes parties des végétaux.

Les premiers résultats montrent sur la germination une augmentation du nombre de graines non germées, surtout en contact avec de l'eau issue des sédiments du bief B3 et dans une moindre mesure du B2. Alors que la mesure de la teneur en eau de ces graines semble plus perturbée en présence des eaux issues du B2 que du B3. L'effet de ces eaux, par la mesure de la masse fraîche par plant, sur la croissance des plantes testées montre dans les parties aériennes un effet potentiel des eaux issues du B2 et du B3 tant sur le ray grass que sur le maïs ou le haricot.

Enfin, la dernière expérience sur des plantes en phase de croissance établie a aussi montré peu de différences significatives au niveau de la longueur des différentes parties des végétaux. Là aussi, la mesure de la quantité de matière fraîche par plant a permis de souligner un effet inhibiteur sur le maïs arrosé par de l'eau issue du B2, ainsi qu'une augmentation de cette teneur chez le ray grass en présence d'eau issue du B3.

Le suivi de ces paramètres de croissance fournit une première évaluation de l'impact des eaux d'égouttage issues de ces sédiments. Cependant, la mesure de la teneur en protéines, et l'analyse en cours des activités enzymatiques dans les différentes parties des plantes nous permettront d'affiner l'évaluation du risque de phytotoxicité lié au dépôt étudié.

5

THE IMPACT OF INERT LANDFILLS ON GROUNDWATER QUALITY

Thanasis KONSTANTOPOULOS

Department of Geology, Royal Holloway College, University of London, Highfield Court, Englefield Green, Egham TW20 0TB, U.K.

The topic of this paper is focused on the leachate generated by the disposal of supposedly inert solid wastes to landfill sites and the impact on the groundwater quality. A total of 260 soil samples and 140 groundwater samples were taken from 5 different inert landfills. The samples were analysed to assess the primary leaching potential of the materials deposited to landfill sites and investigate the impact on the groundwater quality. This research, so far, has clearly demonstrated that under certain conditions these inert wastes produce leachates with elevated concentration of a variety of elements mainly inorganic but also organic, which have a significant impact on ground water quality.

In order to determine the environmental impact of leachate generated by inert landfills on groundwater quality, the following research was carried out:

1. Undertake a series of laboratory-based leaching experiments (Multiple Elution Tests) under different conditions on material collected from inert landfill sites, including a range of natural geological materials, soil, concrete, cement products, tarmac and bitumen-coated stone.

2. Chemical analysis of soil and groundwater samples as well as of the leaching tests products using modern analytical techniques and instrumentation (ICP-AES, ICP-MS, IC, XRF, XRD).

The results of the project provide the industry and regulators with the following information:

- What changes in groundwater should be regarded as damaging or indeed what changes may be anticipated simply through the introduction of an alien (inert) material in the aquifer environment,
- What materials can be regarded as inert,
- What percentage of "not quite inert" wastes can be accepted in inert landfill sites under different hydrogeological conditions,
- What monitoring regime is required around such sites.

The research provide a most up-to-date data set regarding the leachate formation potential of inert waste. This data provides information, which could be used in the siting, design, and permitting of inert disposal. Recent legislation requires stricter operating and technical standards for inert waste disposal sites as well as includes provisions for groundwater monitoring. The undertaken research sets the stage for to produce a model, which would predict groundwater impact as a function of waste composition as well as site and environmental conditions.

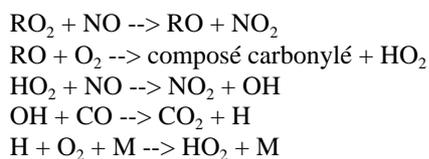
6

MESURES ATMOSPHÉRIQUES DES RADICAUX PEROXYLES PAR LA MÉTHODE L'AMPLIFICATEUR CHIMIQUE

S. PINCELOUP, G. LAVERDET, F. MAGUIN, G. LE BRAS

LCSR-CNRS, 1C avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans cédex 2, France.

Les radicaux peroxy (RO_2) sont des intermédiaires importants de la chaîne d'oxydation des composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère. Produits principalement par réaction des COV avec le radical OH en présence d'oxygène, ils sont les précurseurs des espèces telles que ozone, les peroxydes organiques, les nitrates et peroxy nitrates organiques qui influent sur la qualité de l'air. La mesure des concentrations atmosphériques des radicaux RO_2 est donc importante pour une meilleure compréhension et une quantification des processus d'oxydation atmosphérique. De telles mesures sont effectuées au moyen de la technique de l'amplificateur chimique. Son principe consiste à convertir après prélèvement les radicaux RO_2 en NO_2 par réaction avec NO et CO en présence d'oxygène grâce au mécanisme suivant:



Le coefficient d'amplification est représenté par la longueur de chaîne: $LC = D[NO_2]/[HO_2]_0$. La concentration de NO_2 formé ($D[NO_2]$) est mesurée par chimiluminescence du luminol. La longueur de chaîne est typiquement 120. La sensibilité de l'instrument permet la mesure de faibles concentrations atmosphériques de RO_2 (10-150 pptv) La détermination de la longueur de chaîne se fait à l'aide d'une source de HO_2 de concentration connue et variable. La source de HO_2 couramment utilisée sur le terrain est la photolyse d'un mélange H_2O /air grâce à une lampe à vapeur de mercure à 185 nm.

Les facteurs critiques dans la détermination de la longueur de chaîne sont l'étalonnage et l'influence possible des paramètres atmosphériques telle que l'humidité. Dans ce contexte seront présentés les études récentes effectuées en laboratoire concernant: 1) des mesures de calibrage de l'amplificateur pour les radicaux HO_2 , produits par photolyse du formaldéhyde en chambre de simulation (chambre du LISA Créteil) ; des mesures de l'influence de la vapeur d'eau montrant un effet réducteur sur la longueur de chaîne. Des mesures de radicaux peroxydes dans l'atmosphère seront également présentées, avec en perspective la participation à la campagne ESCOMPTE de validation des modèles, prévue dans la région de Marseille, Fos-Berre pendant l'été 2001.

18.00-19.30 GEOCHEMISTRY (Room Gallé) (Stable Isotopes)

1

DISCRIMINATION OF GASOLINES BY GAS CHROMATOGRAPHY – ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY

R. Paul PHILP, Jon P. ALLEN and Tomasz KUDER

School of Geology and Geophysics, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73019, USA

Gasoline is a major groundwater contaminant of the United States. There are a large number of underground gasoline storage facilities in the US, which continuously leak hazardous materials into the environment. EPA methods use GC and GCMS to determine the source of gasoline contamination in soils and groundwater, however, heavily weathered samples can provide ambiguous source information based on these two methods alone.

Compound specific (carbon) isotope analysis (CSIA) has been used in an attempt to distinguish 19 fresh gasolines from 3 areas of the United States (Texas, Oklahoma and the East Coast). The data presented in this paper indicates that there is a wide range of $\delta^{13}\text{C}$ values for sixteen compounds that were ubiquitous in all of the gasolines sampled and that all but two combinations of gasoline were isotopically distinct. MTBE was present within ten of these gasolines and had a range of $\delta^{13}\text{C}$ values from -28.29‰ to -30.35‰ . Many of the gasolines, however, had similar $\delta^{13}\text{C}$ numbers for this compound and it is not thought that MTBE alone can provide an unambiguous means for correlating a spill to its source. Polar additives from a selection of the same gasoline sample set were concentrated and analyzed by GCIRMS to provide a further point of differentiation between gasolines of otherwise similar composition. This research indicates however, that the fresh gasoline samples that were of similar isotopic composition also had similar isotope numbers for the additives and it is not thought that isolating the polar fraction can be used as a stand-alone technique. Data from studies that simulate gasoline evaporation and the contact of gasoline with water are also presented and it is shown that these effects do not significantly alter the compound specific isotopic composition of the majority of components within gasoline.

2

MESURE DE L'ISOTOPIE DE L'HYDROGÈNE DES HYDROCARBURES EN FLUX CONTINU PAR GC-TC-IRMS : APPLICATION EN EXPLORATION PÉTROLIÈRE

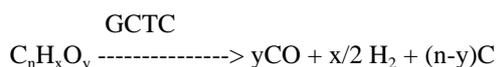
Ph. BLANC, Y. POIRIER, G. LACRAMPE-COULOUME, J. CONNAN

ELF EP CSTJF L2/106, avenue Larribau, 64018 Pau Cedex, France.

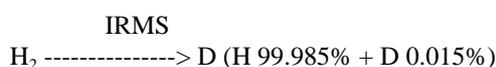
L'analyse isotopique de l'hydrogène est le plus couramment effectuée par des techniques off-line. Ces méthodes consistent à isoler individuellement les molécules en amont et à les transformer une à une en hydrogène et en CO_2 suivant un protocole difficile à mettre en œuvre. Ces techniques ne permettent d'obtenir que l'isotopie du méthane ou l'isotopie globale d'une fraction organique liquide.

Nous avons développé une technique permettant de mesurer le rapport D/H des molécules hydrogénées en flux continu. Cette méthode, appelée GC-TC-IRMS (chromatographie en phase gazeuse - thermo-conversion - spectromètre de masse pour rapport isotopique), est basée sur le principe suivant.

L'échantillon (gaz ou liquide) est injecté dans une colonne où les molécules sont séparées suivant leur point d'ébullition. Chaque molécule hydrogénée éluée est ensuite quantitativement transformée en H_2 suivant une réaction de thermo conversion à haute température (1450°C) :



La mesure de la composition isotopique de l'hydrogène de chaque molécule est ensuite réalisée sur un spectromètre de masse équipé de cages de Faraday calées sur les masses $m/z=2$ et $m/z=3$.



Ce type d'instrument peut mesurer l'isotopie de l'hydrogène sur quelques n-moles avec une précision de l'ordre de 2‰/V-SMOW.

Outre les gains de temps liés à la méthodologie on-line par rapport à l'off-line, la GC-TC-IRMS apporte une dimension supplémentaire aux données de composition et d'isotopie du carbone des molécules liquides ou gazeuses. En effet, la dynamique de fractionnement isotopique liée aux phénomènes thermiques, biologiques ou dynamiques est de 80‰/PDB pour le carbone et de plus de 400‰/V SMOW pour l'hydrogène. Il est donc possible de mettre en évidence des phénomènes que l'on ne verrait peu ou pas avec les techniques isotopiques du carbone.

Ce nouvel instrument permet de donner la composition isotopique sur l'ensemble des molécules du C₁ au C₄₀. Un exemple d'application en contexte d'exploration pétrolière est donné, concernant des gaz de test, pour la gamme C₁-C₃. Dans cet exemple, différents niveaux réservoirs sont identifiés grâce aux valeurs isotopiques de l'hydrogène alors que l'isotopie du carbone n'est pratiquement pas discriminante. D'autres exemples sont en cours d'acquisition et d'interprétation.

3

RECONSTRUCTION DES PALÉOCLIMATS PAR ANALYSE ISOTOPIQUE (¹⁸O, ¹³C, C) DES PALÉOSOLS ET DES LÈSS

Christine HATTÉ

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS 1573, Domaine du CNRS, F-91198 Gif-sur-Yvette.

Peu de méthodes permettent une quantification de l'impact des variations climatiques sur l'environnement humain. L'analyse isotopique (¹³C essentiellement) de la matière organique des paléosols nous procure des informations sur les changements de végétations, et notamment les avancées et reculs de la savane par rapport aux forêts. En effet, les savanes sont caractérisées par une majorité de graminées effectuant leur métabolisme suivant le cycle C₄ (δ¹³C -12‰), alors que les forêts ne sont composées que de plantes en C₃ (δ¹³C -25‰). Toutefois, de part le fort réseau racinaire des forêts et la faible accumulation sédimentaire dans ces paléosols, le "turnover" de la matière organique entre différents niveaux est important. Aussi, s'il est aisé de déterminer les phases 100% C₄ ou 100% C₃, est-il difficile de définir précisément la période et la durée de la transition.

Toutefois, les séquences de lèss, dépôts éoliens continentaux, de part leurs taux d'accumulation pouvant dépasser un mètre par mille ans pendant les glaciations, s'affranchissent du problème de turnover de la matière organique et constituent les enregistrements continentaux par excellence permettant l'étude à haute résolution des fluctuations climatiques du passé. A cet égard, l'utilisation des isotopes sur un support ubiquiste (carbonates pédologiques ou matière organique) constitue une approche nouvelle. Des études récentes ont montré que les compositions isotopiques, δ¹³C et δ¹⁸O, des carbonates constituent des indicateurs des paléotempératures et des paléorégimes de moussons. Mais les problèmes de l'origine et de la représentativité des carbonates persistent et limitent les interprétations. Il est montré ici que la matière organique des loess, puisque syn-sédimentaire et rapidement enfouie, s'affranchit de ce type de difficulté. Elle permet des datations ¹⁴C-AMS fiables et nombreuses, et présente une signature isotopique en carbone caractérisant les paléovégétations en différenciant notamment les métabolismes C₃ et C₄. De plus, dans des environnements privilégiés à végétation uniquement de type C₃, le δ¹³C_{org} peut être à l'origine de reconstitutions quantitatives de paléoprécipitations.

4

MIOCENE STABLE ISOTOPE SHIFTS RECORDED IN ENAMEL CARBONATE OF FOSSIL RHINOCEROTID TEETH FROM AQUITAINE (FRANCE)

Cyril LANGLOIS (1), Ilhem BENTALEB (1), Pierre-Olivier ANTOINE (2,3), Issam MOUSSA (1), Jean-Jacques JAEGER (1)

1. Institut des Sciences de l'Evolution, Université Montpellier II, ISEM. UMR 5554, Place Eugène Bataillon, F-34095, Montpellier Cedex 5, France. 2. Muséum d'Histoire Naturelle, 35 Allée Jules Guesde, F-31000 Toulouse, France. 3. Laboratoire de Paléontologie, Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR 8569 CNRS, 8, rue Buffon, F-75005 Paris, France.

L'utilisation paléontologique du contenu en isotopes stables des parties minéralisées de fossiles d'animaux terrestres (essentiellement l'émail dentaire) a jusqu'ici essentiellement servi à déterminer les régimes alimentaires des animaux, et les conditions écologiques de leur époque (Sponheimer et al., 1999, par exemple), puis de retracer l'évolution de ces paramètres au cours du temps, en particulier avec l'expansion des plantes en C₄ il y a environ 8 Ma (Cerling et al., 1998; Quade et al. 1992, entre autres). Ces enregistrements ont aussi permis de retrouver en milieu continental des événements isotopiques de grande ampleur initialement mis en évidence dans les sédiments marins (Thackeray, 1995). Nous montrons ici qu'il pourrait être possible de retracer de même d'autres modifications isotopiques du carbone et de l'oxygène, causées par des modifications atmosphériques et climatiques de portée globales, au cours du Miocène, mais de relativement faible amplitude. Cette caractéristique, et les nombreux facteurs susceptibles d'affecter l'enregistrement isotopique de l'émail du vivant de l'animal comme au cours de la fossilisation, demande cependant un examen minutieux de la préservation cristallographique de l'émail, et des sources de variation intra et interspécifiques, ainsi qu'une confrontation aux données déjà disponibles dans la littérature sur les espèces éteintes ou actuelles.

Earlier studies using the stable isotope content of tooth enamel carbonate have been used to reconstruct the diet of fossil mammals and to track known major isotopic changes already recorded in marine sediment cores. This study aims to show that it could also be possible to track some minor carbon and oxygen isotope-shifts caused by global, atmospheric and climate changes in the early and middle Miocene. As the changes are of rather small amplitude, and given the numerous factors which can affect enamel isotope records, this possibility requires the verification of good crystallographic preservation of enamel. It also demands a critical a posteriori examination of the measurements, with the possible inter- and intra-species variabilities, and in light of previously published data from extinct or extant species.

5

ÉTUDE DE LA VARIABILITÉ GEOGRAPHIQUE ET SAISONNIÈRE DU SIGNAL ISOTOPIQUE ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) DU CARBONATE COQUILLIER (CaCO_3) DES GASTÉROPODES CONTINENTAUX.

Slimane METREF, Denis Didier ROUSSEAU, Issam MOUSSA, Ilhem BENTALEB

Institut des Sciences de l'Evolution, Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon, Case 61, 34095 Montpellier Cedex 5.

De nombreuses études ont montré l'intérêt de l'usage des rapports isotopiques ($\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) fournis par le test carbonaté des Mollusques Gastéropodes continentaux. Cependant, il est important de procéder à une validation des calibrages entre isotopes et paramètres environnementaux basée sur une étude d'échantillons actuels dont les conditions sont bien définies.

Afin d'évaluer la variabilité des teneurs en isotopes stables des coquilles calcaires, nous avons procédé à un échantillonnage hétérogène de coquilles, vivantes ou mortes, mais dont le test est intact et qui couvre, pour l'essentiel, le territoire français. Quelques pays limitrophes européens et nord africains ainsi que trois pays d'Asie orientale sont également prospectés. Cette collection s'est adressée quasi exclusivement à la malacofaune actuelle, mis à part une coquille fossile asiatique du quaternaire moyen (*Cyclophorus sp.*).

Pour différencier la nature minéralogique de ces coquilles (calcite et/ou aragonite), nous avons sondé 24 spécimens dont deux ont délivré également les opercules. Cette analyse a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) sur cristal en diamant. La nature des tests carbonatés se présente sous forme d'aragonite (bande centrée autour de 858 cm⁻¹) sauf pour l'opercule de *Pomatias sp* qui est en calcite (bande centrée autour de 875cm⁻¹).

Le seul matériel fossile disponible provient d'Asie et l'analyse montre une structure aragonitique comme ses analogues actuels. Bien que l'échantillonnage ne soit pas exhaustif, ce résultat serait en faveur d'une conservation de la composition minérale après fossilisation et montre également une nature aragonitique homogène dans l'espace.

Les résultats des analyses effectuées par Spectrométrie de Masse des rapports isotopiques (SMRI, micromass-optima), montrent une variabilité inter et intra spécifique. Ces résultats confirment certaines données de la littérature (Goodfriend et Magaritz, 1987; Lécolle, 1985). Cependant, les résultats obtenus sur certains taxons tels que *Solatopupa similis* (Chondrinidae) à Saint Rémy de Provence, *Cochlicella conoidae* (Hygromiidae) à Skikda (Algérie) ou *Ena obscura* (Enidae) à Achenheim se distinguent de l'ensemble de nos données. Pour cela, nous devons prendre en considération des paramètres tels que la latitude et l'altitude mais aussi la physiologie

propre de chaque famille ou groupe d'espèces. Enfin pour les échantillons d'Asie, une variabilité encore plus importante est à noter. L'écart des valeurs intra et inter spécifiques, que ce soit pour le carbone-13 ou l'oxygène-18 nécessite de plus amples études pour donner une interprétation à nos résultats.

a) Goodfriend G.A. and Magaritz M., 1987-Carbon and Oxygen isotope composition of shell carbonate of desert land snails. *Earth and Planetary Science Letters*, 86, 377-388

b) Lécalle P., 1985- The Oxygen isotope composition of land snail shells as a climatic indicator: Applications to hydrogeology and paleoclimatology. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 58, 157-181

6

LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU LITHIUM DU SOLEIL

Marc CHAUSSIDON (1), François ROBERT (2)

1. CRPG-CNRS, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France. 2. MNHN-CNRS, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France.

La composition isotopique du Li du Soleil (rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$) est un paramètre fondamental pour mieux comprendre les processus de convection qui permettent d'évacuer vers la surface l'énergie produite en profondeur par les réactions de fusion de l'hydrogène. Cela tient au fait que les deux isotopes du Li sont brûlés efficacement dans le Soleil à des températures très différentes : 0,8 millions de degrés pour le ^6Li soit à proximité de la surface du Soleil et 2,5 millions de degrés pour le ^7Li soit à environ 30% de la profondeur totale du Soleil. Il est donc logique de s'attendre à ce qu'une grande partie du Li initialement présent dans le Soleil ait été détruit au cours des 4,5 derniers milliards d'années et que le rapport isotopique du Li "survivant" soit un indicateur de la profondeur moyenne atteinte par les mouvements de convection. La mesure du rapport isotopique du Li dans le vent solaire c'est à dire dans les particules émises en permanence par la photosphère solaire, permettrait de vérifier cette hypothèse.

La réalisation par sonde ionique de profils en profondeur (perpendiculairement à la surface) dans des grains lunaires a permis d'analyser pour la première fois la composition isotopique du Li dans la fine couche de $\approx 30\text{nm}$ d'épaisseur amorphisée par le bombardement du vent solaire. Cette couche contient entre 1ppm et 1ppb de Li solaire qui a été implanté pendant des périodes de quelques centaines de millions d'années à différentes époques durant les derniers 4,5 milliards d'années. Ces analyses (*Nature* 1999, 402, 270-274) montrent que contrairement aux prédictions théoriques, le rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ du vent solaire vaut 31 ± 4 . Le Soleil est donc "riche" en ^6Li . Cette surabondance de ^6Li dans le Soleil reflète probablement un processus nucléaire de fabrication in-situ du ^6Li .

Les calculs montrent qu'une production importante de ^6Li et de ^7Li (avec un rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 2$) est envisageable via l'interaction entre des particules de grande énergie issues de la profondeur du Soleil (les "flares" qui sont essentiellement des protons $> 10\text{MeV}$) et le gaz (notamment le noyau d'oxygène) constituant l'atmosphère solaire. Outre son intérêt pour comprendre l'activité nucléaire du Soleil, la présence de ^6Li à sa surface démontre que la vitesse de fabrication du Li est nécessairement plus rapide que celle de sa destruction par le recyclage en profondeur.

21.00-24.00 CONFERENCE DINER; SCIENTIFIC FILMS (City Hall, Stanislas Square)

FRIDAY 15, December 2000

08.10-08.30 PLENARY LECTURE (Room DAUM)

0

NEW ISOTOPIC METHODOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL, FOOD AND PHARMACEUTICAL CHEMISTRY

Gérard J. MARTIN

Eurofins Scientific, rue P.A.Bobierre, BP 72304, 44323 Nantes cedex 03, France.

Natural abundance isotopic analysis is a powerful tool for determining the origin and reconstructing the history of a product provided that the nature and magnitude of the isotopic effects possibly associated with the different steps of its elaboration can be evaluated. In order to illustrate the connection between the topics "Stable Isotopes" and "Environment" considered in this Conference, the examples of wines and tobaccos will be discussed in terms of the dependencies of the deuterium distribution in ethanol and nicotine on the meteorological parameters of the regions of production (1).

In the second part of the presentation, it will be shown that the development of new methodologies is required when insufficient structural resolution of the SNIF-NMR deuterium spectrum precludes the observation, even at very high magnetic field, of well individualised signals. Thus, in a study of mixtures of fatty acids resulting from the hydrolysis of salmon muscle lipids, a dedicated software was elaborated in order to analyse the fourteen isotopic "clusters" displayed in the ^2H -NMR spectra. This analytical strategy enables wild salmons to be distinguished from farmed salmons (2).

Finally, it will be shown that, in the fields of chemical and pharmaceutical products, ^2H - and ^{13}C -SNIF-NMR are unique sources of information on mechanistic aspects of the chemical processes. The magnitude of isotopic fractionation at specific sites of the product can be interpreted in terms of kinetic or thermodynamic isotope effects at the different reacting positions of the precursors and successive intermediates. On this basis, SNIF-NMR provides efficient criteria for characterising mechanistic pathways and consequently for fighting against patent infringements in the fine chemicals and pharmaceutical industries Two examples concerning well known drugs will be discussed (3).

The examples discussed in the presentation stem from several sets of publications co-authored with:

- (1) J. Aerny, M.T. Cabanis, C. Guillou, E. Jamin, M.L. Martin and N. Naulet
- (2) M. Aursand, F. Mabon, Y.L. Martin
- (3) V. Caer, C. Jouitteau, G.G. Martin, M.L. Martin, M. Trierweiler and B.L.Zhang

08.30-10.30 TOXIC METALS (Room DAUM) (Environmental Chemistry)

1

THE INFLUENCE OF DOM FROM MSW COMPOST ON HEAVY METAL LEACHING IN SANDY SOIL

Arno KASCHL, Yitzhak HADAR, Yona CHEN, Volker ROEMHELD

Institute of Plant Nutrition (330), University of Hohenheim, 70593 Stuttgart, Germany

In agricultural application of MSW compost, attention must be paid to the possibility of plant uptake and groundwater contamination with trace metals. The mobility of trace metals in the soil is affected greatly by complexation with organic matter (OM), either soil-borne or added with the compost.

The amount of trace metal and OM leaching from the root zone as a result of MSW compost application to the surface was monitored in soil column experiments. In order to examine the importance of organically complexed metal species for metal mobility in the soil, we fractionated the leachates from the soil columns by size-exclusion chromatography (SEC) and related UV-absorbing OM with trace metal concentrations.

The leachates from soil columns with addition of compost showed increased levels of total organic carbon (TOC) starting at additions of one pore volume of irrigation water compared to soil without compost (control). Cu and Ni concentrations in the leachate correlated with TOC levels. Zn concentrations were distinctly higher in columns with compost addition, but due to an irregular pattern of elution peaks (probably as a result of the irrigation regime) it did not correlate well with TOC concentrations. Other trace metals of concern such as Cd, Pb, and Hg were below detection in the leachate.

The SEC elution curve of leachate samples showed that practically all of the Cu and Ni, and most of the Zn coeluted with peaks of organic matter. Cd and Cr appeared only in connection with the largest organic matter

peak. Similarly, SEC studies of compost-water extract showed that most of Cu, Ni, and Zn were associated with OM.

A balance of input and output of trace metals in the soil columns showed that Ni was the most mobile trace element, with 70% of Ni in the water phase also eluting from the soil columns. In contrast, 98% and more of Cu and Zn added as water-soluble species with the compost extract, were retained in the soil during the passage.

Hence we conclude that vertical displacement of Cu, Ni, and Zn occurred predominantly via association with mobile OM from compost in this sandy soil with little inherent OM. However, most water-soluble (organically complexed) species in compost do not elute from the rootzone, so that only nickel levels approach the limits for drinking water, while the amounts of other trace metals were small and not reason for concern. Further studies are being undertaken to assess these findings in the field.

2

OXYDATION DE L'ARSENIC DANS LES EAUX A POTABILISER

Véronique DELUCHAT, Claire BELARD, Bernard SERPAUD, Jean-Claude BOLLINGER

Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences 123 Avenue Albert Thomas, F-87060 Limoges Cedex, France.

L'arsenic est un métalloïde connu pour sa toxicité aiguë mais aussi pour sa toxicité à long terme (substance cancérigène). L'OMS a abaissé la teneur maximale admissible en arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine à 10µg/L en 1994 et cette réglementation sera prochainement appliquée en Europe. Dans les eaux, l'arsenic se trouve essentiellement sous forme inorganique et peut avoir deux degrés d'oxydation : III (arsénite) et V (arséniate). La contamination en arsenic des eaux peut-être anthropique (produits phytosanitaires, mines) ou naturelle (mispickel). Dans le cadre de ce travail nous nous intéressons essentiellement à une contamination naturelle des eaux souterraines liées à la nature géologique du sous-sol.

Différents procédés de traitement sont mis en oeuvre pour éliminer l'arsenic dans les eaux, le plus couramment utilisé consiste en une classique étape de coagulation-floculation. Cependant cette technique, très performante pour l'élimination de l'arséniate, est peu efficace pour celle de l'arsénite ; or dans le cas des eaux souterraines, l'arsenic se trouve essentiellement sous forme d'arsénite. Une étape d'oxydation préliminaire est donc nécessaire pour obtenir une concentration résiduelle en arsenic qui réponde à la réglementation.

Dans cette étude, différents oxydants choisis pour leur facilité de mise en oeuvre, ont été testés : le permanganate de potassium, l'hypochlorite de sodium et le peroxyde d'hydrogène. Des titrages potentiométriques ont été utilisés pour le suivi des réactions d'oxydo-réduction. Le dosage de l'arsenic sous forme arséniate a été effectué par absorption atomique en four graphite et par spectrophotométrie Visible (méthode au molybdate). L'étude a été réalisée sur des solutions d'arsénite, dans des gammes de concentrations voisines de celles rencontrées dans le milieu naturel. Les doses d'oxydants à mettre en oeuvre ont été déterminées, elles ne correspondent pas aux valeurs données par la stoechiométrie des réactions : pour le permanganate de potassium, la dose est inférieure à la valeur théorique, alors que pour les deux autres oxydants, c'est l'inverse qui est observé. Ces résultats sont discutés en considérant les réactions annexes susceptibles de se produire. L'influence de la concentration en arsenic, du pH et du TAC sur la cinétique et la stoechiométrie de ces réactions, ont également été suivies.

3

TRANSFERTS DU MERCURE VERS LES PLANTES À PARTIR D'UN SÉDIMENT DE COURS D'EAU DÉPOSÉ EN SURFACE

Nathalie CAILLE (1), Jean-Louis MOREL (1), Corinne LEYVAL (2)

1. ENSAIA-LSE 2, av. Forêt de Haye BP 172 54 505 Vandoeuvre-lès-Nancy, France. 2. Centre de Pédologie Biologique - C.N.R.S., 17, rue N.D. des Pauvres, B.P.5, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy cedex, France.

Du fait de l'envasement continu des cours d'eau, des opérations de curage sont régulièrement réalisées. Les produits de dragage sont dans la plupart des cas déposés en surface sur les berges le long des canaux ou sur des sites leurs étants réservés. Cependant, 30 % environ des 450 000 m³ de sédiments extraits chaque année du réseau hydrique du nord de la France sont contaminés par des polluants métalliques. L'un des plus toxiques est le mercure. Ses concentrations peuvent aller jusqu'à 200 fois celles du fond géochimique.

L'existence de dépôts contenant du mercure est un problème de santé publique c'est pourquoi il est impératif d'évaluer ses transferts vers l'environnement. Or, à terme, les sédiments déposés en surface sont colonisés par les végétaux et ces derniers peuvent, d'une part, absorber le mercure en quantité non négligeable et, d'autre part, modifier sa mobilité au sein du sédiment. Dans le but d'étudier le devenir du mercure dans le système sédiment- plante nous avons réalisé des cultures en pots. Elles concernent *Brassica oleracea capitata* (le chou), *Brassica napus* (le colza), *Lolium perenne* (le ray-gras), *Festuca rubra* (la fétuque rouge) et *Lactuca sativa* (la laitue).

La croissance des plantes a duré 54 jours. Le mercure total a été dosé dans les parties aériennes des plantes. Les concentrations en mercure trouvées chez le chou, le ray-gras et la fétuque rouge sont du même ordre de grandeur que le substrat contienne ou non du mercure. Leurs valeurs moyennes vont de 0,12 mg/kg sec à 0,32 mg/kg sec. Seul le colza ayant poussé sur le sédiment contaminé a une concentration en mercure dans ses parties aériennes significativement différente de celles des autres plantes. Elle est de 0,6 mg/kg sec.

La présence du mercure dans les parties aériennes des témoins indique qu'une partie de ce dernier a été volatilisée à partir du sédiment puis absorbée par les parties aériennes de toutes les plantes. Seul le colza semble pouvoir prélever le mercure directement dans le sédiment et le transférer vers ses parties aériennes. Afin de préciser les résultats obtenus, des cultures de colza et de fétuque rouge sont en cours de réalisation sur ce même sédiment mais cette fois marqué par du mercure radioactif.

4

THE KEY ROLE OF NATURAL ORGANIC MATTER HETEROGENEITY IN TRACE METAL SPECIATION IN NATURAL WATERS

Montserrat FILELLA (1), Raewyn M. TOWN (2)

1. Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry, University of Geneva, Quai Ernest-Ansermet 30, CH-1211 Geneva 4, Switzerland. 2.School of Chemistry, The Queen,s University of Belfast, Belfast BT9 5AG, Northern Ireland

Aquatic biology and chemistry are mutually controlled and intimately linked. Many authors have proposed that the main mechanism controlling the concentration of most metals in natural waters is sorption on organic matter. The role directly played by biota as compared to humic type materials is unknown. Much less sophisticated data interpretation models are used in studies on whole natural waters (e.g. Scatchard plots) than for those on isolated (less heterogeneous) organic matter fractions (e.g. site affinity distributions). Much of the published work on whole waters invokes the presence of mysterious strong (biological) chelators to account for the degree of metal ion complexation observed.

This communication presents:

- A thoughtful analysis of speciation data obtained by using one of the most simple (and most commonly implemented) speciation measurements, the distinction of Σ particulate, versus Σ dissolved, metal (typically achieved by 0.45 μ m filtration). Our data compilation indicates a trend in metal ion speciation within the Σ dissolved, phase: the greatest proportion of so-called Σ dissolved, trace metals are present in the Σ low molecular weight, fraction, together with the largest proportion of DOC.

- A critical analysis and interpretation of data published on complexation (conditional stability constants and complexation capacities) of trace metal ions in whole water samples. We propose that subdivision of the binding sites into two arbitrary classes (so-called L1 and L2 ligands) is misleading and misrepresentative. Consideration of the heterogeneity of the ligands involved could explain the trends observed, without the need to invoke the presence of a stable specific complexant.

- A critical appraisal of data published on metal ion interactions with biota (conditional stability constants and complexation capacities).

By comparison of L1, L2 data with that for isolated aquatic fulvic acids and biota, we show that binding curves (complexation capacity as a function of stability constants) for natural ligands in whole waters do indeed lie between those for the isolated components. Our analysis highlights the need for comparisons to be made using data obtained under the same metal ion loading, and with the same detection window. Under these conditions, remarkably similar behaviour is observed for all trace metals considered (Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II)) and

across diverse water types. Further resolution of trace metal complexation parameters is hampered by the lack of selectivity of existing speciation techniques.

5

L'IMPORTANCE DE LA STRUCTURE DU SOL POUR LA BIODISPONIBILITÉ DES MÉTAUX POUR LES PLANTES

Achim ALBRECHT (1), Emmanuel FROSSARD (1), Sokrat SINAJ (1), Ute ZIMMERMANN (2), Hannes FLÜHLER (2)

1. Institute of Plant Sciences ETH Zürich, Experimental Station Eschikon, Eschikon 33, CH 8315 Lindau, Switzerland. 2. Institute of Terrestrial Ecology, ETH Zürich, Grabenstrasse 11, CH 8952 Schlieren, Switzerland.

Les tests de disponibilité des métaux pour les plantes sont le plus souvent conduits avec des échantillons de sol ayant été séchés puis broyés et tamisés, donc dont la structure originale a été détruite. Pour évaluer l'impact de la structure du sol sur la biodisponibilité de deux métaux, nous avons échantillonné dans une parcelle agricole d'une part un monolithe non perturbé (30 cm de largeur sur 40 cm de longueur et 70 cm de profondeur), et d'autre part suffisamment de sol des différents horizons pour recréer un monolithe présentant les mêmes dimensions et les mêmes caractères minéralogiques et chimiques mais dans lequel le sol des différents horizons a été homogénéisé.

L'application par irrigation automatique de deux colorants (le «Sulforhodamine B» fluorescent, et le «Brilliant Blue» visible à l'oeil nu) a permis d'identifier les zones d'écoulements de l'eau dans ces deux monolithes. L'adjonction lors de l'irrigation de deux radionucléides (^{54}Mn et ^{65}Zn) a permis de suivre la distribution de métaux dans le sol et leur transfert dans la plante. Le blé (*Triticum aestivum* L.) a été choisi comme plante modèle. Les teneurs en radionucléides et en colorants retrouvés dans l'eau ayant percolé au travers des monolithes ont été mesurées ainsi que la teneur en eau des monolithes. Le blé a été récolté à la fin du stade 7 feuilles (5-6 semaines) et la radioactivité a été comptée par spectroscopie gamma. L'échantillonnage des monolithes a été effectué tranche par tranche, en mesurant la distribution du traceur fluorescent in situ et en collectionnant le sol selon sa profondeur et par rapport au système de flux (coloré = zone de flux, non coloré = matrice). Dans le monolithe non perturbé l'infiltration a été conditionnée par des écoulements préférentiels, alors que ce sont des écoulements de type chromatographique qui ont dominé dans le monolithe homogénéisé. Les traceurs (radionucléides et colorants) ont été retrouvés dans l'eau ayant percolé au travers du monolithe non perturbé, alors que l'eau ayant lessivé le monolithe homogénéisé n'en contenait pas. La distribution des racines a aussi été fortement affecté par la structure du sol. Les mesures de teneurs en eau des monolithes ont permis de mettre en évidence une répartition homogène des racines dans le monolithe homogénéisé et hétérogène dans le monolithe non perturbé. Enfin on observe un transfert nettement plus élevé de ^{54}Mn et ^{65}Zn vers les parties aériennes du blé s'étant développé dans le monolithe structuré par rapport au monolithe homogénéisé.

6

LIMITATION DU TRANSFERT DU CADMIUM DU SOL VERS LA PLANTE PAR INOCULATION DE SOLS AGRICOLES PAR DES MICRO-ORGANISMES IMMOBILISÉS : ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE LA BIOSORPTION DU CADMIUM PAR DES MICRO-ORGANISMES LIBRES OU IMMOBILISÉS

Thierry LEBEAU, Didier BAGOT, Karine JEZEQUEL, Bernard FABRE

Laboratoire Gestion des Risques et Environnement, Université de Haute-Alsace, Antenne de Colmar, BP 568, 68 008 Colmar cedex, France.

La pollution diffuse des sols agricoles par les éléments traces métalliques (ETM) ne peut être traitée, entre autre pour des raisons de coût, par les procédés employés classiquement en dépollution des sols de friches industrielles (excavation/lixiviation, décontamination thermique), et la phytoremédiation présente des limites quant aux faibles rendements d'extraction permis et à l'immobilisation des sols qu'elle occasionne pendant la durée de la décontamination. Une alternative consiste non plus à dépolluer, mais à éviter l'accumulation des ETM dans les plantes cultivées en limitant leur mobilité dans le sol par inoculation de ce dernier par des micro-organismes viables spécialisés dans la biosorption des ETM. Par ailleurs, afin de réduire la pression de sélection exercée par la microflore du sol sur les micro-organismes inoculés, leur immobilisation dans un support adapté peut assurer leur survie et leur développement ultérieur. Avant de choisir un (des) micro-organisme(s) pour l'inoculation de sols contaminés par le cadmium, une étude préliminaire a consisté à évaluer la biosorption de ce métal par 3

micro-organismes spécialisés (bactérie ZAN-044, actinomycète R25 et champignon *Fomitopsis pinicola*) en mettant en oeuvre des cultures de cellules libres et immobilisées dans des billes d'alginate de calcium en présence d'un milieu de culture liquide riche ou pauvre (milieu à l'extrait de terre) proche de celui du sol. 3 pH (5, 6 et 7) et 2 teneurs en cadmium (1 et 10 mg/l) ont été étudiés. Les premiers résultats montrent une forte réduction de la croissance de la bactérie ZAN-044 en présence du milieu à l'extrait de terre avec ou sans cadmium (comparé au milieu riche) tandis que celle de *F. pinicola* est indifférente à la fois au milieu de culture, au pH et à la teneur en cadmium. Par contre, le degré de fixation du cadmium, quel que soit le micro-organisme, dépend essentiellement de la concentration en métal dans le milieu de culture mais également du pH. Lorsqu'ils sont immobilisés, les micro-organismes étudiés restent viables et conservent leur capacité à fixer le cadmium de même que l'alginate de calcium pour une part non négligeable.

7

PIÈGES MOLÉCULAIRES SUPPORTÉS POUR L'ÉLIMINATION DES MÉTAUX LOURDS

Marie-Joëlle MENU

Laboratoire de Chimie Inorganique, Université P. Sabatier, 118, route de Narbonne, F-31062 TOULOUSE cedex 4, France

La pollution par les métaux lourds (Cd, Hg, As, Pb), toxiques à de très faibles concentrations, est un problème actuel important et très complexe. Une solution unique pour l'ensemble des problèmes posés par ces éléments n'est pas envisageable. La toxicité des espèces solubles est en effet accentuée puisqu'elles sont non dégradables au cours du temps, qu'elles s'accumulent dans les organismes vivants et qu'elles se concentrent au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques. Il est donc primordial de les éliminer complètement. A cette fin, la législation sur les normes en vigueur est de plus en plus stricte et ces prescriptions sévères impliquent la mise en place de traitements de plus en plus performants.

Les procédés actuels bien que permettant d'atteindre des concentrations faibles, ne sont pas toujours spécifiques et demandent à être affinés par des traitements supplémentaires. En chimie, les méthodes de préconcentration qui font appel aux piégeages des métaux sur silice sont les plus efficaces en raison de leur simplicité, rapidité et facilité de mise en oeuvre. Il nous a paru intéressant d'étendre l'utilisation des silices chimiquement modifiées à l'élimination spécifique des métaux dans l'environnement. En effet, elles constituent des pièges moléculaires supportés puisque constitués d'un support solide sur lequel est fixé par liaison chimique une molécule organique judicieusement choisie possédant un groupement fonctionnel bon complexant du métal à éliminer. Les matériaux obtenus pourront jouer le rôle de pièges à métaux sélectifs par complexation de ces derniers.

L'objectif fixé étant d'éliminer les métaux lourds, il est nécessaire de sélectionner des ligands permettant d'aboutir à des complexes stables avec ces métaux. Nous avons choisi de greffer des ligands possédant au moins un atome de soufre puisqu'il présente une affinité plus grande pour ces métaux. Nous présenterons les conditions optimales de greffage des ligands sur la silice. Une étude cinétique et en fonction du pH a été réalisée en méthode discontinue afin de déterminer les conditions optimales du taux de piégeage pour les différents ions métalliques. Les résultats issus des réactions en mode continu et discontinu seront également comparés. Enfin, la régénération de ces matériaux montre que le recyclage des pièges moléculaires est réalisable.

8

PHOTOCATALYTIC DECOLORIZATION OF DYEING WASTEWATER OVER TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) IN A BATCH REACTOR

K. SOPAJAREE, S. PIBALJOMME

Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

The photocatalytic decolorization of synthesis dyeing wastewater was conducted in the laboratory using a batch reactor, which has a working volume of 1 L. Titanium dioxide (TiO₂) used in all experiments was predominantly anatase and were suspended in the solutions. Direct dyes with blue, red, and yellow color (DC-12, DC-02, and DC-03) was used for preparing the synthesis dyeing wastewaters. The photon energy provided to the system was from the 400 W high-pressure mercury lamp. Samples were periodically collected and separated titanium dioxide particles from the samples before spectrophotometrically dye concentration analysis.

In this research, the decolorization efficiency of dyeing wastewater by photocatalytic over titanium dioxide was investigated. The effect of dye initial concentration, amount of TiO₂ and tone of color on the decolorization efficiency were also studied.

It has been found that the decolorization efficiency with the illumination time of 60 min for blue, red, and yellow were 100 % at the initial concentration of 10 mg/L. It was clearly shown that the decolorization efficiency of blue, red, and yellow were the highest with titanium dioxide loading of 1, 2, and 2 g/L, respectively. Moreover, the experiment finding show that the dye decolorization can be expressed fairly well by both pseudo first order reaction kinetic models at low initial dyeing concentration and Langmuir-Hinshelwood kinetic model.

08.30-10.30 BIOGEOCHEMICAL CYCLES (Room Gallé) (Stable Isotopes)

1

THE USE OF STABLE ISOTOPES AND BIOMONITORS FOR DETECTING SEWAGE POLLUTION

Karyne M ROGERS

Institute of Geological and Nuclear Sciences, PO Box 31-312, Lower Hutt, New Zealand.

Detecting and constraining sewage pollution in the natural environment is becoming more difficult with expanding populations and increasing waste discharges from various sources. In recent years, stricter controls on municipal discharges have meant major upgrades for sewage treatment in some areas. Therefore water quality monitoring is becoming more prominent as the focus on public health and environmental issues becomes increasingly important.

In New Zealand, we have several waste water projects underway to determine the longterm effects of sewage discharge on marine environments, and to monitor site recovery. These stable isotope studies include biomonitoring of a recently closed sewage outfall (Rogers, 1999; Rogers 2000 (In prep)), investigation of sewage retention in sediments (Barter 2000) and determining point-sources of waster water from various discharge sites such as oxidation ponds, meat processing plants and various agricultural sites.

In general most unoxidised domestic sewage shows carbon and nitrogen isotope ratios of around -26 per mil and 3 per mil respectively. As denitrification and oxidation occurs, the nitrogen isotopes become more enriched to values as high as 25 per mil. Carbon isotopes are less variable and reflect the organic input, dependant on their environment (lacustrine algae, terrigenous or marine) or the food source of the waste creator (ie carbon fixed via C₃ or C₄ pathways).

An intensive biological study monitoring seaweed and shellfish from a recently closed outfall has also shown the potential of biomonitors for detecting and quantifying sewage contamination. The contribution of sewage to shellfish diet's was shown to vary according to their proximity of the outfall. Continued monitoring showed that the isotopic signature of the sewage was retained in the tissue of the shellfish long after the pollution source was removed.

Rogers K.M. (1999) Effects of sewage contamination on macroalgae and shellfish at Moa Point, New Zealand using stable carbon and nitrogen isotopes. NZ Journal of Marine and Freshwater Research, 33, 181-188.

Barter P. (2000) Benthic ecological monitoring of the Picton sewage outfall. Cawthron Report No. 558, 16p + appendix

Rogers K.M (2000) A stable carbon and nitrogen isotopic study of biota recovery from a sewage contaminated near-shore marine site at Moa Point, New Zealand. (In Prep)

2

DOMESTIC SEWAGE DISPOSAL IN THE SCHELDT ESTUARY (BELGIUM) STRONGLY INFLUENCES NITROGEN AND CARBON ISOTOPIC COMPOSITION OF THE AQUATIC FOOD CHAIN

L. DE BRABANDERE, R. FISSEHA, F. DEHAIRS

Laboratory for Analytical Chemistry, Vrije Universteit Brussel, Pleinlaan 2, B-1050 Brussel

Stable C and N isotope ratios were used to study food web characteristics of the brackish part of the Scheldt Estuary. The river Scheldt is a highly eutrophic system due to heavy anthropogenic disturbance as indicated by high organic matter and ammonium loading. By means of stable isotope analysis, an attempt was made to trace the pathway of domestic waste into the aquatic trophic chain. The $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ composition of species representing different trophic levels of the subtidal food web (copepods, mysids and fish) and the intertidal food web (endobenthos, shrimps and crabs) and suspended particulate organic matter (SPOM) were investigated monthly from May 1999 to March 2000.

Fish $\delta^{13}\text{C}$ values displayed a wide range, from -26.4 to -34.3‰ and $\delta^{15}\text{N}$ values from +15.7 to +33.5‰, depending on the trophic level. Mysids and copepods are the dominant prey of fish in the estuary (Hostens and Mees, 1999) with the latter known to be omnivores, but having a strong preference for phytoplankton. For copepods, $\delta^{13}\text{C}$ values varied between -30.2 and -26.7‰, while $\delta^{15}\text{N}$ values varied seasonally between +11.8 and +24.6‰. $\delta^{13}\text{C}$ values of two dominant mysid species varied between -29 and -25.5‰ and $\delta^{15}\text{N}$ values between +11.8 and +25‰. SPOM values did not exceed +12‰. In the intertidal food web, macrocrustacean isotopic compositions ranged between -29 and -18.1‰ and +17.5 and +26.8‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ respectively, while endobenthic species had $\delta^{13}\text{C}$ values between -21.4 and -24.4‰ and $\delta^{15}\text{N}$ values between +19.2 and +22‰.

The $\delta^{15}\text{N}$ values of fish and their prey were in general high compared to other estuarine environments. According to Hansson et al. (1997), such a situation reflects a high degree of pollution. However, in the present case, ^{15}N -enrichment in the foodchain is not the result of isotope composition of the waste source. Indeed, $\delta^{15}\text{N}$ of sewage SPOM from the Brussels sewer system, which is discharged untreated into the Scheldt via the Zenne and Rupel tributaries, does not exceed +3‰ (Fisseha, 2000). Therefore, the ^{15}N enrichment in the Scheldt trophic system is probably the result of intense biogeochemical reworking of the N pools during transport to the North Sea. Bacterial mineralisation, followed by nitrification and denitrification are the probable processes enriching ^{15}N in the nutrient pool (NH_4^+) utilised by the phytoplankton. These biogeochemical processes are probably subject to seasonal variability as indicated by seasonal variability of $\delta^{15}\text{N}$ signal in SPOM and copepods.

Fisseha R. (2000) Use of stable isotopes as a tracer of domestic sewage pollution in the Woluwe Brook-Woluwe sewer collector system. Master Degree in Environmental Science and Technology, Vrije Universiteit Brussel, 80 pp.

Hansson S., J.E. Hobbie, R. Elmgren, U. Larsson, B. Fry & S. Johansson (1997). The stable nitrogen isotope ratio as a marker of food-web interactions and fish migration. *Ecology*, 78(7), 2249-2257.

Hostens K. & J. Mees (1999) The mysid feeding guild of demersal fishes in the brackish zone of the Westerschelde estuary. *Journal of Fish Biology* 55, 704-719.

3

170

NATURAL ISOTOPIC TRACING OF DISSOLVED ORGANIC CARBON IN SMALL CATCHMENTS OF MORVAN (CENTRE-EAST FRANCE)

Nathalie LINGLOIS, Philippe AMIOTTE-SUCHET, Jean LEVEQUE, Francis ANDREUX

UMR Géosol/Microbiologie des sols, Centre des Sciences de la Terre. Université de Bourgogne, 21 000 Dijon, France.

Many recent environmental studies are focused on the origin and distribution of carbon forms. Even though dissolved inorganic carbon (DIC) is well understood (Atekwana and Krishnamurthy, 1998 ; Amiotte-Suchet et al, 1999) based on the monitoring of concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ -DIC, many questions still exist concerning dissolved organic carbon (DOC) sources, sinks and flows. The main sources of DOC in non polluted surface water is the leaching of soil organic matter (SOM), in these conditions, DOC concentrations range between 1 to 12 mg/l (Moore, 1989). The relationship between the composition of the vegetation cover and the nature of organic solutes, mostly humic substances, is not easy to assess and the pathway of soluble compounds between litter and basin outlet is even less known. To qualify SOM in terms of plant sources, a possible approach is to distinguish humus sources from C_3 and C_4 plants using $\delta^{13}\text{C}$ values (Schleser and Pohling, 1980). Moreover, Leavitt and Newberry (1992) have obtained typical isotopic signatures of deciduous and coniferous sources.

In the Morvan mountain, alternate land-use as coniferous plantations and fallow land have induced changes in water quality. Geochemical and hydrological measurements were run bi-monthly during two years on four small catchments with contrasted vegetation. Thus, $\delta^{13}\text{C}$ measurements were obtained on freeze dried powders using an Isochron EA continuous flow mass spectrometer.

Seasonal variations of DOC concentrations were significantly different in relation with vegetation cover. These values were higher in stream water with predominant deciduous vegetation (mean value = 3,8 mg/l) than in those with predominant coniferous vegetation (mean value = 1,6 mg/l), with a maximum difference in autumn. These observations are in agreement with those obtained on nutrients (N and P) contents. In all soil profiles of catchments, a typical enrichment in $\delta^{13}\text{C}$ of SOM with increasing depth was observed as already shown in others studies (O'Brien and Stout, 1978 ; Andreux et al, 1990 ; Balesdent and Mariotti, 1996). However, this enrichment was less significant in the soil profile of coniferous catchment, possibly due to the substitution of the beech vegetation and the corresponding litter.

$\delta^{13}\text{C}$ -DOC values were always lower by 1 to 3 ‰ than those of SOM, whatever the kind of vegetation. In all streams, the same seasonal trends were observed with an average variability of $\delta^{13}\text{C}$ -DOC between -29,6 to -27‰. In winter, during the maximum stream discharge, $\delta^{13}\text{C}$ -DOC values were higher by about 0,5 ‰ that the mean value. This soluble organic matter was modified and could be the result of either more intensive soil leaching or enhanced draining of older DOC reservoirs.

Three main parameters seem to control significant differences of $\delta^{13}\text{C}$ -DOC in stream water: plant cover, dynamic of mineralisation and production of organic matter. For this purpose, tracing and monitoring of these variations were carried out though $\delta^{13}\text{C}$ -DOC values compare with those observed in the vegetation (litter, tree, herbaceous plant) and in soil solution obtained by low tension extraction. Further developments of such approach could be envisaged with the help of the geochemical information: in particular, there is need to relate changes in the ^{13}C isotopic ratio of total DOC with those of specific nutrients and components. This will imply promoting techniques of molecular determination of specific compounds such as lipids, fulvic and humic acids in the near future.

ANDREUX F., CERRI C. C., VOSE P.B., VITORELLO V. A. -1990- Potential of stable isotope ^{15}N and ^{13}C methods for determining inputs and turnover in soils. In: Harrisson A. F., Ireson P., Heal O.W., (Eds) Nutrient cycling in Terrestrial Environment. Elsevier London, p 259.-275.

AMIOTTE-SUCHET P., AUBERT D., PROBST J-L, GAUTIER-LAFAYE F., PROBST A., ANDREUX F., VIVILLE D. -1999- Delta ^{13}C pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France), Chemical Geology, 159, p 129-145.

ATEKWANA E.A, KRISHNAMURTHY R.V. -1998- Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and delta ^{13}C of surface waters: application of a modified gas evolution technique, Journal of hydrology, 205, p 265-278.

BALESDENT J., MARIOTTI A. -1996- Measurement of soil organic matter turnover using ^{13}C natural abundance. In: Boutton, T.W., Yamashi, S. (Eds), Mass Spectrometry of soils, p 83-111.

LEAVITT S.W. and NEWBERRY T. -1992- Systematics of stable carbon isotopic differences between gymnosperm and angiosperm trees, Plant physiology, 11, p 257-262.

O'BRIEN and STOUT -1978- Movement and turnover of soil organic matter as indicated by carbon isotop measurements, Soil biology and biochemistry, 10, p 309-317.

SCHLESER G. H. and POHLING R. -1980- Delta ^{13}C record in forest soil using a rapid method fore preparing carbon dioxide samples, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 31, p 769-773.

4

UTILISATION DES MÉTHODES ISOTOPIQUES DANS L'ÉTUDE DE L'ACCUMULATION DE MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL ET DES CHANGEMENTS DE VÉGÉTATION DU MASSIF DES NILGIRI (INDE DU SUD)

L. CANER (1,2), G. BOURGEON (3), C. FRANCE-LANORD (4)

1. French Institute of Pondicherry 11, St. Louis Street, P.B. 33, Pondicherry 605 001, India. 2. Centre de Pédologie Biologique - CNRS - 17, rue Notre Dame des Pauvres, B.P. 5, 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy, France. 3. CIRAD-AMIS - TA/40 / 01 - BP 5035, 34032 Montpellier Cedex, France. 4. Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques - CNRS - 15, rue Notre Dame des Pauvres, B.P. 20, 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy, France.

Les couvertures pédologiques d'altitude du massif des Nilgiri en Inde du Sud (alt. 2000-2400 m, Lat. 11°00'-11°30' N, Long. 76°00'-77°30' E) sont caractérisées par la superposition d'horizons humifères très noirs (50 à 80 cm d'épaisseur) sur un matériau ferrallitique ancien. L'ensemble des horizons humifères, quand il est bien développé, correspond à un Andosol non volcanique et non-allophanique et possède un stock de carbone de 30 à

50 kg.m⁻² (teneurs en carbone comprises entre 3 et 15 %). Les rapports isotopiques du carbone ¹³C/¹²C (delta¹³C) et les datations au radiocarbone (¹⁴C) ont été utilisés pour suivre la dynamique de l'accumulation de la matière organique et établir des relations avec les conditions paléocéologiques connues par ailleurs. L'utilisation conjointe des delta¹³C et des datations ¹⁴C permet de montrer que le stock important de matière organique de ces sols est pour partie hérité et qu'il porte la trace de changements de végétation :

- le temps moyen de résidence de la matière organique des horizons de surface (A1, 0-20 cm) est compris entre 62 et 153 ans B.P. pour des delta¹³C compris entre -17,5 et -24,4, caractéristiques d'une matière organique d'origine forestière (C₃) ou mixte (C₃-C₄).

- en revanche, la matière organique des horizons profonds (A3 ou A4, entre 40 et 90 cm) possède un âge apparent compris entre 13200 et 26168 ans B.P. et des delta¹³C compris entre -12,4 et -15,2 indiquant une origine graminéenne (C₄).

De plus, les datations indiquent une stabilisation importante de la matière organique des horizons humifères profonds ainsi que l'absence, à ce niveau, d'apports de matière organique de surface (récente). La stabilisation est due à la formation de complexes organo-métalliques Fe, Al-humus peu biodégradables (andosolisation) bien caractérisés par voie chimique. Par comparaison avec des données paléobotaniques et paléoclimatiques existantes, l'accumulation profonde de matière organique peut être attribuée à la végétation de graminées ayant marqué la fin du Pléistocène supérieur et correspondant à un climat plus froid qu'aujourd'hui. Les résultats obtenus montrent aussi l'intérêt des études isotopiques du carbone pour suivre l'évolution du stock de carbone de paléosols affectés par des changements climatiques et pour comprendre la réponse du sol aux changements naturels (climatiques) ou anthropiques.

5

CONTAMINANT OR UNIDENTIFIED BIOLOGICAL SOURCE? - CAN ISOTOPES HELP?

Marie RUSSELL (1*), I. TOLOSA (2), G.A. WOLFF (1)

1. Oceanography Labs, Department of Earth Sciences, University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, U.K. 2. International Atomic Energy Agency - Marine Environment Laboratory, 4 quai Antoine 1r, PO Box 800, Monte Carlo 98012, Monaco. *present address : Dept of Geology and Petroleum Geology, The University, King's College, Aberdeen AB9 2UE, U.K.

C₃₃, C₃₅ & C₃₇ Mid-chain alkanones have been identified at a contaminated site (high PAHs and barium levels) on the eastern continental slope margin of the Faroes-Shetland Channel. C₃₄ and C₃₆ ketones were also present as minor components. The only previous reports of these compounds are in archaeological pot sherds, where the compounds were apparently formed from triglycerides by clay-catalysed reactions at high temperatures (Evershed et al, 1995; Raven et al, 1997). The high concentrations of these compounds in the Faroes-Shetland Channel site, where there has been some drilling, leads us to speculate that the compounds are not naturally-derived, but may derive from drilling activities since common additives to drilling muds are often derived from vegetable oils. It would be expected that the lipid components of the oil have isotopic compositions distinct from those of the autochthonous lipids produced in the water column. Therefore, the carbon isotopic compositions of these mid-chain ketones were determined and compared with those of the C₃₇ and C₃₈ alkenones, which represent a primary (Haptophyte) water column source. The isotopic composition of selected sterols was also studied.

The isotopic compositions of the alkenones and sterols ($\delta^{13}\text{C} = -24$ to -26 per mil) are consistent with an algal origin. However, the isotopic composition of the mid-chain ketones (-18.9 per mil) is significantly enriched compared to that of the alkenones and sterols, suggesting a different source. Although the presence of these compounds may be exceptional, their origin is of interest since they may turn out to be potential markers for the dispersal of fines from drilling cuttings. Alternatively they may have an as yet unknown biological source. Additional work on samples of drilling mud additives is ongoing and may provide further insight to this problem.

Evershed R.P, Stott A.W., Dudd S.N., Charters S. & Leyden A., 1995, Formation of long-chain ketones in ancient pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. *Tetrahedron Letters* 36, No. 8, 8875-8878.

Raven A.M., van Bergen P.F., Stott A.W., Dudd S.N. & Evershed R.P, 1997, Formation of long-chain ketones in archaeological pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41, 267-285.

6

ORIGINE DU CARBONE IMPLIQUÉ DANS LA MATURATION DES MACHEFERS D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES

C. FLÉHOC, J.P. GIRARD, F. BODÉANAN, P. PIANTONE

BRGM - BP 6009 - 45060 Orléans, France.

L'utilisation des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM) comme matériaux de génie civil pose le problème de leur stabilité chimique, et notamment de leur potentiel de relargage de métaux, à moyen et long termes. La compréhension des processus majeurs qui contrôlent le vieillissement des MIOM est une étape indispensable à la mise au point d'essais pertinents, qui conduiront à l'élaboration d'un protocole de sûreté pour la valorisation de ces produits.

Un essai basé sur la maturation accélérée des MIOM par l'action du dioxyde de carbone a été développé au BRGM. Dans cet essai, on suppose a priori que le CO₂ impliqué dans le processus de vieillissement accéléré est principalement d'origine atmosphérique. Une autre source possible serait celle du CO₂ libéré par la dégradation bactérienne des matières organiques présentes dans les MIOM. Une étude isotopique des isotopes du carbone a été entreprise afin de déterminer précisément l'origine du CO₂ impliqué dans la maturation accélérée des MIOM, et de mieux comprendre les mécanismes de carbonatation mis en jeu.

L'analyse isotopique ($\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$) des carbonates (calcite) présents dans 22 échantillons de MIOM d'origines variées, ayant des âges et des teneurs en matière organique différents, montre des signatures isotopiques variables mais similaires à celles des carbonates présents dans les ciments modernes ($\delta^{13}\text{C} = -22$ à -8 vs PDB; $\delta^{18}\text{O} = 15$ à 22 vs SMOW). Des traitements de maturation accélérée réalisés en laboratoire, sous flux contrôlé de CO₂ gazeux ou d'air, sur des MIOM et sur de la portlandite pure montrent que la calcite formée par la carbonatation accélérée précipite en déséquilibre isotopique avec un fractionnement cinétique pour le ¹³C de l'ordre de -9 ‰ par rapport au CO₂ gazeux (atmosphérique ou industriel) injecté dans le système. Par ailleurs, le CO₂ impliqué dans le traitement de maturation accélérée en laboratoire provient du CO₂ gazeux introduit dans le système, et non du CO₂ organique éventuellement généré par la matière organique du mâchefer.

L'intégration de l'ensemble des résultats de l'étude isotopique permet de conclure que le CO₂ consommé lors de la carbonatation naturelle des mâchefers à l'air libre est d'origine atmosphérique.

7

SULFUR ISOTOPES (³⁴S) COUPLED WITH CARBON ISOTOPES (¹³C) ARE EFFICIENT TOOLS FOR THE CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER TRAPPED IN LITTORAL SEDIMENTS OF WEST AFRICA (SO RIVER, REPUBLIC OF BENIN)

Jean LEVEQUE (1), Léonard AGASSOUNON (1), Francis ANDREUX (1), Jacques LANG (2)

1. UMR INRA/UB GéoSol/microbiologie des sols, Centre des Sciences de la Terre, Université de Bourgogne, 21000 Dijon. 2. UMR CNRS 5561 Biogéosciences, Centre des Sciences de la Terre, Université de Bourgogne, 21000 Dijon

Key-words : Holocene, coastal sediments, organic matter, sulfur isotopes, carbon isotopes, pedogenetic processes, mangrove.

The geochemical (organic carbon, natural ¹³C and ³⁴S) study of the sedimentary formations found in the deltaic area of the Sô River (Benin, Western Africa) showed that the evolution of their organic matters has been linked to the overall paleoenvironmental parameters of the West African coast for 7,000 years BP. The studied zone is situated in the coastal sedimentary basin of Benin in the deltaic area of the Ouémé-Sô rivers which supply lake Nokoué to the North of Cotonou, the capital city. A series were drilled and sink to a depth of four or even six meters. Several stages of organic matter accumulation can be observed in these borings which show a transition from sea facies to continental facies. In the sampled cores, the delta ¹³C values versus C/N ratios of the total sedimentary organic matter define three different groups covering the entire range of carbon isotope ratios observed for the C₃ and C₄ plants. In the upper and middle part of the sedimentary column, the delta ¹³C values of the organic matter is predominantly derived from C₄ plants. The third group found in the bottom of the deeper core is characteristic of C₃ plants which can be related to a mangrove ecosystem. ³⁴S/³²S isotopic ratios measured in the bulk sample are mainly controlled by a sulfate signature in the upper and middle part of the core (seawater

and pedogenetic sulfates). In the lower part of the sequence, delta 34S values are slowly decreasing with a maximum negative value revealing the occurrence of sulfides such as pyrite (FeS₂).

The occurrence of sulfate reduction producing sedimentary pyrite take place under three main conditions : organic matter as sulfur reservoir, free iron phases fixed as iron sulfide and bacterial activity producing the sulfate reduction (*Desulfovibrio*, *Desulfatamaculum*). Such conditions are observed (Viellefond J., 1982) in soils developed in the mangrove ecosystems during pedogenetic processes. The correlation between isotopic changes of carbon and sulfur ratios (¹³C/¹²C, ³⁴S/³²S) as well as changes of C/N ratios, show that the great accumulation of organic matter in depth is probably linked to a mangrove swamp paleoenvironment. Carbon dating, allowed to establish that these levels of organic accumulation took place about 6,000 years BP. The Holocene transgression is recognized as the major transition in this sedimentary recording. The disappearance of this mangrove swamp probably resulted from the blocking of the offshore sandy bars of Cotonou due to the nouatchoktian maximum transgression.

8

UTILISATION DU TRAÇAGE ISOTOPIQUE NATUREL ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) POUR L'ÉTUDE DES TRANSFERTS TROPHIQUES DANS LES ÉCOSYSTEMES COTIERS

Pascal RIERA

Station Biologique de Roscoff, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)-CNRS, B.P. 74 29682 Roscoff Cedex, France

Ces résultats illustrent l'intérêt des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ pour la détermination des sources trophiques et la mesure de l'impact des rejets azotés anthropiques dans les écosystèmes littoraux.

I) Transferts trophiques vers l'huître *Crassostrea gigas* en Baie de Marennes-Oléron

Un suivi de la composition en isotopes stables du carbone des huîtres et de leurs sources trophiques a été réalisé le long d'un gradient estuarien durant un cycle annuel. Les $\delta^{13}\text{C}$ ont montré que les communautés d'huîtres possèdent des sources de nourriture significativement différentes selon leur position le long du gradient estuarien (i.e., apports terrigènes, diatomées benthiques, phytoplancton). En particulier, 1) la matière organique d'origine terrestre constitue la source de nourriture principale des huîtres en amont de l'estuaire, 2) les huîtres situées à proximité des vasières intertidales se distinguent par leur enrichissement en ¹³C car elles sélectionnent les diatomées benthiques remises en suspension. Seules les huîtres des zones littorales les plus océaniques utilisent le phytoplancton comme source trophique privilégiée. Ces résultats ont permis de reconsidérer l'utilisation des différentes sources de matière organique comme support de la production ostréicole.

II) Etude comparative des $\delta^{15}\text{N}$ des zones intertidales de l'estuaire moyen du Westerschelde (l'Escaut) et de la baie tidale Oosterschelde (Pays-Bas)

Les $\delta^{15}\text{N}$ ont été mesurés sur les algues (*Fucus vesiculosus* et diatomées benthiques) et les invertébrés (bivalves, crustacés, polychètes) les plus représentatifs de ces écosystèmes. Dans la baie Oosterschelde, les $\delta^{15}\text{N}$ sont comparables aux valeurs généralement observées dans les systèmes estuariens. Par contre, dans le Westerschelde, des $\delta^{15}\text{N}$ remarquablement élevées ont été mesurées pour les algues et les invertébrés benthiques. En fait, cet enrichissement en ¹⁵N s'explique par l'incorporation d'un pool d'azote enrichi en ¹⁵N véhiculé par le fleuve Scheldt. Cet azote "lourd" provient principalement des rejets d'azote inorganique dissous d'origine anthropique et drainés par le fleuve jusqu'à l'estuaire. L'azote inorganique dissous, enrichi en ¹⁵N, est incorporé par les algues puis, l'azote organique de ces producteurs primaires, enrichi en ¹⁵N, est assimilé par les invertébrés benthiques de l'estuaire. Inversement, le réseau trophique de la baie Oosterschelde, coupé de tout apport fluvial, ne montre aucun enrichissement significatif en ¹⁵N. Ces résultats montrent l'impact des apports azotés d'un bassin versant fortement urbanisé sur le réseau trophique estuarien. Ils suggèrent que la détermination du " $\delta^{15}\text{N}$ " des algues et des invertébrés puisse fournir une mesure intégrée de l'importance des apports azotés anthropiques dans les eaux côtières.

10.30-11.15 COFFEE BREAK; POSTERS; EXHIBITION (Room De la Tour)

11.15-12.30 CHLORINATED POLLUTANTS (Room DAUM) (Environmental Chemistry)

1

CHIRAL ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS IN EGGS OF NORWEGIAN BIRDS OF PREY

Roland KALLENBORN (1), Dorte HERZKE (1), Michael OEHME (2), Torgeir NYGÅRD (3)

1. Norwegian Institute for Air Research (NILU), Dept. Tromsø, Polarmiljøseneteret, N-9296 Tromsø, Norway. 2. University of Basel, Switzerland. (3) Norwegian Institute for Nature Research, Norway.

During the last years new analytical methods for trace analysis of chiral pollutants in environmental samples had opened a new exciting research field for ecotoxicologists. Modified cyclodextrin phases for capillary gas chromatography and high performance liquid chromatography belongs today to the most important tools for enantioselective trace analysis of environmental contaminants. Contaminants are usually introduced into the environment as racemic mixtures with an enantiomeric ratio of 1:1. The single enantiomers can undergo biochemical degradation and enantioselective bioaccumulation in the food webs. Thus, a deviation from the racemic distribution is a clear signal for bioactivity (enantioselective degradation or accumulation) of the chiral compound investigated. Today, information about enantiomeric distribution of a large number of chiral chemical in environmental samples exists and proves the scientific potential of this new analytical method. The authors will present a comprehensive survey about the state of the art in enantioselective environmental trace analysis. In 1997-1999 a comprehensive monitoring campaign on levels of persistent organic pollutants in eggs of eight birds of prey species (*Pandion haliaetus*, *Haliaeetus albicilla*, *Falco rusticolis*, *Aquila chrysaetos*, *Accipiter nisus*, *Accipiter gentilis*, *Falco peregrinus*, *Falco columbarius*) was performed in Norway. A selected number of samples were also analysed for the enantiomeric distribution of chiral contaminants. The enantiomeric ratios for alpha-HCH, trans-/cis-chlordane, chlorinated bornanes (#50, #32, #62), oxy-chlordane and o,p'-DDE were determined and will be used as an example to demonstrate the significance of enantioselective analysis in top predators for ecotoxicological research. Species dependent differences concentrations, pattern distribution and enantiomeric ratios (ER) were found demonstrating unlike degradation potential and trophic position for the investigated species.

2

ENVIRONMENTAL SPECIMEN BANKING - AN USEFUL TOOL FOR RETROSPECTIVE AND PROSPECTIVE ENVIRONMENTAL MONITORING

A.A. KETTRUP (1,2), P. MARTH (1), K. OXYNOS (1), J. SCHMITZER (1), K.W. SCHRAMM (1)

1. GSF-Natl. Research Center for Environment and Health, Institute of Ecological Chemistry, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Oberschleißheim. 2. Technical University of Munich, Institute of Ecological Chemistry and Environmental Analysis, D-85350 Freising-Weihenstephan, Germany.

Every second year samples were taken from special sampling sites of marine ecosystems in Germany. Sampling sites are islands in the estuaries of rivers (Weser, Elbe), islands in the North Sea (Wadden Sea) and islands in the Baltic Sea near the German coast line. Specimens are common mussel, different fishes, bladder and herring gull eggs. The samples were stored above liquid nitrogen (-150°C) to avoid biochemical changes.

Furthermore samples from fresh water ecosystems (Rhine, Elbe and Weser river) and terrestrial ecosystems were investigated (mussels, sediments, fishes). All kind of chlorinated hydrocarbons, e.g. PCB's, pesticides, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuranes were analysed by HRGC/HRMS. Sampling, clean-up procedures and analytical techniques will be presented.

The basis of the German Environmental Specimen Bank are monitor functions of biological systems and environmental samples. The Environmental Specimen Bank is an successful tool for environmental monitoring, e.g. for painting out the trends of environmental pollution or the hotspots of special pollutants. Simultaneously studies on bioavailability and bioaccumulation are performed.

3

CHEMICAL AND BIOLOGICAL REDUCTIVE DECHLORINATION OF CHLORINATED SOLVENTS

Timothy M. VOGEL

TMV Consultants, 18 rue Barrème, 69006 LYON, France.

A review of the chemical and biological pathways that pertain to the reductive dechlorination reactions centers on the issues of electron transfer. The two generally debated mechanisms involve either sequential one-electron transfer or the one-step two-electron transfer. In environmental application, such as reactive barriers with transition or electropositive metals, mechanistic studies revolve around the observed stoichiometry and the observed or calculated major species. This approach might be misleading if the minor metal species are more reactive. One example is the case of iron oxidation coupled with the reductive dehalogenation of trichloroethylene (TCE), a common dry-cleaning solvent. Clearly, iron in the groundwater environment can be associated with different species. Metallic iron (Fe[0]) has been observed to be oxidized to Fe[II] concomitantly with the reduction of TCE to dichloroethylene. Questions about whether other forms of iron are involved have been raised. The chemistry is more complex than this simple description, as electropositive metals react with water producing hydrogen and some transition metals catalyze the hydrogen reduction of the chlorinated solvents.

For the biological degradation of chlorinated solvents, metal-containing macro-molecules have been implicated. Spectrometric studies of intermediates have provided some support for the sequential one-electron mechanism. The biological (genetic) control of these reactions is not universal. Chlorinated solvents might permeate bacterial membranes and react with the reduced cellular components. Attempts at a reductionism approach have identified several potential biomolecules implicated in the reductive dechlorination of these compounds. In some cases, bacteria have been shown to be capable of growth on chlorinated compounds as electron acceptors. In other cases, fortuitous reactions probably explain the observed degradations. The use of bacterial mutants can help in identifying the responsible system. In any case, the reaction mechanism often involves the reaction between a metal and the chlorinated solvent.

4

HALOGENATED ORGANIC COMPOUNDS IN SEDIMENTS OF THE HAVEL AND SPREE RIVERS (GERMANY)

Jan SCHWARZBAUER (1), Mathias RICKING (2), Stephan FRANKE (3), Ralf LITTKER (1)

1. Aachen University of Technology, Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, Lochnerstr. 4-20, 52056 Aachen, Germany. 2. Free University of Berlin, Environmental Organic Geochemistry, Malteserstr. 74-100, 12249 Berlin, Germany. 3. University of Hamburg, Institute of Organic Chemistry, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany.

Sediments of the Havel and Spree rivers (important tributaries of the Elbe River, Germany) are highly influenced by anthropogenic input. Especially in the urban area of Berlin the composition of the organic material in the sediments reflects the discharge of anthropogenic contaminants by several point and non-point sources, e.g. sewage effluent, industrial emissions, navigation. GC-MS-analyses were applied to selected sediment samples of the Havel and Spree rivers in order to document the state of pollution. These "non-target-screening" analyses revealed a lot of organic xenobiotics characterizing the anthropogenic input. Especially halogenated substances made up a significant portion. Several well-known halogenated contaminants (PCB's, hexachlorocyclohexanes, chlorinated benzenes) were detected at almost all sample locations without major changes of their concentrations. Therefore, these pollutants indicated emissions of several non-point sources. In addition a large emission could be identified in sediments situated near a former industrial chemical plant. These local discharge was characterized by specific halogenated compounds, which can be attributed to brominated aromatics and halogenated pesticides. Most of the specific compounds are rarely or formerly not reported as organic contaminants of riverine sediments. In detail several congeners of brominated benzenes as well as mono- and dibrominated naphthalenes were detected. Concentrations of bromonaphthalenes in these samples were in the range of 300 to 440 ng/g dry weight, whereas the concentration of monochlorinated naphthalenes reached only 80 to 200 ng/g dry weight. Specific individual compounds were tribromaniline and 4,4'-dibromobenzophenone, rarely reported as sediment contaminants.

In addition brominated chlorotoluenes could be identified, which are not described formerly as organic contaminants of riverine sediments. Mass spectrometric and gas chromatographic properties as well as the preparation of reference compounds will be given. Also halogenated pesticides were identified as specific tracer for the local emission. High amounts of DDT-degradation products (DDD, DDE, DDCN, DDMS, DDMU) as well as methoxychlor and related compounds were quantified. In particular the brominated pesticide

Bromopropylate and a dehydroxylated Isomer (1,1-Bis-(4-bromophenyl)acetic acid isopropylester) were detected with concentrations up to 130 ng/g dry weight.

5

DÉTECTION PAR RPE, TL ET CPG DE L'IRRADIATION DE PRODUITS ALIMENTAIRES ET PHARMACEUTIQUES

J. RAFFI

LARQUA, case D52, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France.

L'irradiation par des rayons gamma ou par des faisceaux d'électrons est utilisée depuis de nombreuses années pour stériliser du matériel médical. Cette technique va se développer dans les prochaines années pour stériliser les médicaments et améliorer la qualité hygiénique d'aliments ou de produits cosmétiques. Il peut être intéressant de disposer de méthodes permettant de vérifier l'application ou la non application de ce procédé, aussi bien en tant que contrôle qualité que pour l'information du consommateur et/ou des instances de santé. Un certain nombre de protocoles ont d'ailleurs été adoptés par le Comité Européen de Normalisation, dans le cas de la détection de l'ionisation des produits alimentaires.

Dans le cas de produits solides et (relativement) secs, il se forme dans la matrice solide des radicaux et des ions qui ont une durée de vie suffisamment longue pour pouvoir être détectés par résonance paramagnétique électronique (RPE) ou par thermoluminescence (TL) ; des exemples sont donnés, pris dans le domaine tant alimentaire (viandes, fruits, coquillages, épices..)(1, 2) que pharmaceutique (antibiotiques)(3). Ces tests, qui donnent généralement une réponse qualitative (oui ou non, le produit a été irradié dans un but commercial), peuvent même parfois, dans le cas de certains médicaments, conduire à une estimation de la dose initialement délivrée au produit.

Dans le cas de produits riches en lipides on peut également apporter une preuve de traitement en utilisant la chromatographie en phase gazeuse (CPG)(1) : il s'agit de déterminer à la fois la composition en lipides du produit et celle de composés de radiolyse tels que les hydrocarbures ou les cyclobutanones. Quelques exemples sont également donnés (viandes, avocat, produits cosmétiques). On donnera également quelques indications sur les apports d'autres techniques.

(1) RAFFI J., 1998, Identifying irradiated foods, Trends Anal. Chem., 17 (4), 226-233.

(2) RAFFI J., YORDANOV N., CHABANE S., DOUIFI L. GANCHEVA V., IVANOVA S., 2000, Detection of irradiated aromatic herbs and spices by ESR and TL, Spectrochimica Acta (A), 56 (2), 409-416.

(3) GIBELLA M., CRUCQ A-S, TILQUIN B., STOCKER P., LESGARDS G., RAFFI J., 2000, Electron Spin resonance Studies of some irradiated pharmaceuticals, Radiat. Phys. Chem., 58(1), 69-76.

11.15-12.30 AGRONOMY (Room Gallé) (Stable Isotopes)

Chair:

Microphones:

1

DES ISOTOPES POUR GÉRER DURABLEMENT LE PHOSPHORE DANS LES SOLS AGRICOLES

Jean-Claude FARDEAU (1), Christian MOREL (2)

1. Département Environnement et Agronomie, INRA, 78000 Versailles. 2. Unité d'agronomie, INRA, BP 81, 33883 Villenave d'Ornon Cedex, France.

Aucun élément du tableau de Mendeleïev ne peut se substituer au phosphore pour assurer trois processus vitaux incontournables : énergie, respiration, reproduction. Comme pour tout élément, ce n'est pas la teneur totale du phosphore des sols ou des eaux qui contrôle le niveau de la production des récoltes ou de l'eutrophisation mais uniquement la fraction biodisponible. Le phosphore étant une ressource non renouvelable, sa gestion durable impose d'utiliser une méthode fiable pour caractériser sa fraction biodisponible. Le marquage isotopique des ions phosphate dissous dans la solution d'une suspension de sol en état stationnaire et le suivi de leurs cinétiques d'échanges avec des ions phosphate de la phase solide des sols, ou des sédiments, permet d'atteindre cet objectif. Ils permettent en effet de quantifier les transferts potentiels d'ions entre phase solide et phase liquide, passage obligé vers les organismes vivants.

La méthode consiste à injecter dans une suspension de sol, généralement de rapport 1/10 et préalablement agité pour la faire tendre vers un état stationnaire, des ions phosphates marqués au ^{32}P puis à quantifier leurs cinétiques de transfert depuis la phase liquide jusqu'à la phase solide du sol. Parce que la suspension est à l'état stationnaire, *i.e.* que la concentration des ions est invariante durant l'échange isotopique, les flux de transfert inverse solution sont identiques à ceux mesurés dans le sens solution solide. L'équation générale représentative de ces transferts, c'est-à-dire reliant les quantités transférées au temps, est unique, ce qui en fait tout son intérêt [1, 2]. Elle comporte 3 paramètres qui varient avec les conditions de fertilité des sols et de fertilisation, en particulier avec la concentration des ions phosphate dans la solution du sol [2]. En couplant de telles analyses avec des données culturales, il a été démontré que : (i) seuls les ions phosphate isotopiquement échangeables étaient assimilables par les plantes [3] ; (ii) l'ensemble des ions phosphate isotopiquement échangeable comprend les ions en solution approvisionnés par des ions de la phase solide et que la vitesse d'approvisionnement diminue avec la durée du transfert [4].

Cette technique de caractérisation du phosphore biodisponible des sols, des sédiments et des engrais, est basée sur l'existence du mouvement brownien ce qui en fait une méthode universelle, et *ipso facto*, de référence applicable à bien d'autres éléments dont les éléments en trace potentiellement toxiques [5]. Les exemples présentés portent sur : (i) l'application de la technique au choix des engrais phosphatés à apporter aux sols pour assurer la croissance des plantes ; (ii) la "valeur agronomique" du phosphore présent dans les boues d'épuration. Ces exemples illustreront, s'il en était besoin, les conflits d'intérêt (vacanciers, pisciculteurs, agriculteurs) que pose une gestion durable de l'ensemble de notre environnement.

- [1] Fardeau JC, Morel C, Boniface R (1991) Cinétiques de transfert des ions phosphate du sol vers la solution : paramètres caractéristiques. *Agronomie*, 11: 787-797.
- [2] Morel C, Tunney H, Plénet D, Pellerin S (2000) Transfer of phosphate ions between soil and solution: perspectives in soil testing. *J. Environ. Qual.* 29: 50-59.
- [3] Morel C, Plenchette C (1994) Is the isotopically exchangeable phosphate of a loamy soil the plant available P ? *Plant Soil*, 158: 287-297.
- [4] Fardeau JC (1996) Dynamics of phosphate in soils. An isotopic outlook. *Fert. Res.*, 45: 91-100.
- [5] Sinaj S, Mächler F, Frossard E (1999) Assessment of isotopically exchangeable zinc in polluted and non polluted soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 1918-1625.

2

FORMATION AND EMISSION OF NITRIC OXIDE BY SOILS: RESULTS OF ^{15}N INCUBATION EXPERIMENTS AND FIELD MEASUREMENTS ON A HAPLIC PHAEOZEM.

R. RUSSOW, A. JOHN, H.-U. NEUE

UFZ Centre for Environmental Research, Leipzig-Halle, Department of Soil Sciences, Theodor-Lieser-Strasse 4, D-06120 Halle, Germany.

Nitric oxide (NO) plays a very important role in several catalytic cycles of the troposphere and stratosphere, for example promoting the formation of ozone. The most important sources of NO are of abiotic origin with fossil fuel combustion accounting for fluxes of about 20 Tg N y^{-1} . Biogenic production of NO in soils with fluxes estimated to be 10 - 20 Tg N y^{-1} has been known for many years but sufficient knowledge about the processes involved is still lacking. NO is a product of the microbial processes of nitrification and denitrification in soils. To elucidate these processes and the formation of NO in detail we used the kinetic ^{15}N isotope method in soil incubation experiments with the tracers $^{15}\text{NH}_4^+$, $^{15}\text{NO}_2^-$, and $^{15}\text{NO}_3^-$.

The results of these investigations are discussed and visualised in a conceptual model of coupled nitrification and denitrification. Nitrification and denitrification proceed simultaneously under both water-unsaturated (nearly aerobic) and water-saturated (nearly anaerobic) conditions. Both processes are linked by a "common" nitrate pool. In contrast the nitrite, an important intermediate of both processes, evidently is formed in two separate pools. Both nitrification and denitrification produce NO. In well aerated soils the emitted NO originates mainly from nitrification. In wet soils, where denitrification dominates, the NO formed can not emit due to diffusion limitation and may be further reduced to N_2O or N_2 . NO emission can become remarkably high and can exceed that of N_2O when NH_4^+ contents get high in aerobic soils which has also been observed in field experiments. At the research farm in Bad Lauchstädt (dry belt of Central Germany, soiltype: Haplic Phaeozem) the average emission of NO and N_2O amounted to about 1 $\mu\text{g N/m}^2\cdot\text{h}$ and 5 $\mu\text{g N/m}^2\cdot\text{h}$, respectively. After NH_4^+ fertilisation (80 kg

N/ha) NO and N₂O emissions peaked at 19 and 0,17 µg N/m²*h, respectively, i.e. the NO emission became much higher than the N₂O emission.

3

FATE OF NITROGEN RELEASED FROM ¹⁵N-LABELLED LITTER IN EUROPEAN BEECH FORESTS

Bernd ZELLER, Micheline COLIN-BELGRAND, Etienne DAMBRINE, Francis MARTIN

INRA Centre de Nancy, Equipe Cycles Biogéochimiques, Equipe Microbiologie Forestière, 54280 Champenoux, France.

The decomposition and the fate of ¹⁵N-labelled beech litter was monitored in three European beech forests (Aubure, Ebrach, Collelongo) for three years. Circular plots around single beech trees were isolated from neighbouring tree roots by soil trenching, and then the annual litterfall was replaced by ¹⁵N-labelled litter. Nitrogen (N) was continuously released from the decomposing litter. However, this release was balanced by the incorporation of exogenous N into the litter during two years. Released N accumulated essentially at the soil surface and in the topsoil. Microbial biomass remained almost constant during the experiment at all sites except considerable lower concentrations at Ebrach. ¹⁵N enrichment of the microbial biomass increased strongly during the first year and then remained stable. ¹⁵N released from the decomposing litter was rapidly detected in roots and leaves of the beech trees, increasing regularly and linearly over the course of the experiment. The uptake of litter-released ¹⁵N by the trees was reduced under condition of low tree growth. In this situation, leaves and fine roots were the dominant N sinks, while little N was allocated to other parts. By contrast, high N-uptake and N-allocation from leaves to stem and bark tissues occurred when tree growth was higher. ¹⁵N budgets showed that between 2 to 4% of litter-released N was incorporated in the trees, about 35% remained in the litter and about 50% reached the topsoil.

4

CAPACITÉ DES ARBRES ACTINORHIZIENS À FOURNIR DE L'AZOTE AUX ARBRES QUI LEUR SONT ASSOCIÉS

A.M. DOMENACH (1), S.J. GONZALEZ-PIETRO (2), A. MOIROUD (1)

1. Laboratoire d'Ecologie Microbienne, UMR CNRS 5557, Université Lyon I- 43 bld du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France. 2. Instituto de investigaciones Agrobiológicas de Galicia, CSIC, Siantago de Compostela, Spain.

Même si potentiellement, les arbres fixateurs peuvent permettre une entrée d'azote favorisant le développement de cultures qui leur sont associées, les résultats obtenus à partir des plantations mixtes en sylviculture entre arbres fixateurs et arbres d'intérêts économiques n'ont pas toujours été probants, démontrant ainsi la nécessité d'une meilleure compréhension des interactions afin de s'assurer la maîtrise de ces systèmes. La quantification de l'apport d'azote par les arbres fixateurs aux non-fixateurs soit à partir des litières soit via des transferts plus directs entre racines est un des moyens permettant d'évaluer l'efficacité de telles associations. Pour accéder à ce type d'information, les méthodes basées sur l'utilisation de l'azote isotopique ¹⁵N apparaissent les plus adéquates. Dans les études in situ, lorsque l'on peut disposer d'un dispositif de comparaison entre plantation mixte (*Quercus robur* et *Alnus cordata*) et monoculture (*Quercus robur*), l'apport d'azote fixé à l'arbre non fixateur peut être évalué par les variations de l'abondance isotopique naturelle. Cette méthode globale ne peut pas toutefois différencier l'apport venant de la décomposition des feuilles de celui des racines ou des exsudats racinaires.

Pour accéder à ces informations, l'utilisation du marquage par ¹⁵N sur des systèmes semi-controlés a été nécessaire. Nous avons pu suivre la récupération d'azote par le merisier (*Prunus avium*) provenant de la décomposition de feuilles de différentes espèces de plantes actinorhiziennes (*Alnus subcordata*, *Alnus incana*, *Eleagnus angustifolia* and *Hippophae rhamnoides*) marquées au ¹⁵N. La disponibilité de l'azote apporté par les litières est sous la dépendance de la qualité de cette litière et varie en fonction des espèces. Les feuilles d'*Eleagnus angustifolia* se révèlent les plus grandes fournisseuses d'azote à l'arbre qui lui est associé durant les deux premières années de décomposition. La disponibilité de l'azote au cours de ces 2 années est corrélée à la quantité d'azote contenu dans les hydrosolubles des feuilles constituant les litières.

Le transfert d'azote des arbres actinorhiziens au merisier via les racines a été évalué à partir d'un marquage foliaire au K¹⁵NO₃ d'*Alnus cordata* et d'*Eleagnus angustifolia*. En analysant les fractions organiques de la plante

ayant reçu le marquage, il a pu être montré que l'azote du $^{15}\text{NO}_3$ avait bien été métabolisé. L'azote transféré d'un arbre à l'autre a été calculé à partir du ^{15}N en excès retrouvé dans la plante non fixatrice non marquée. Quatre mois après son application, près de 10% de l'engrais appliqué à l'aulne et 30% de celui appliqué à l'olivier étaient retrouvés dans le merisier. Ainsi, la principale source d'azote rapidement disponible pour l'arbre associé pourrait être fournie par l'exsudation des racines.

5

MYCORRHIZAL FUNGI AND NITROGEN AVAILABILITY AFFECT PLANT ^{15}N IN CULTURE

Erik HOBBIÉ (1), Jan COLPAERT (2)

1. Max Planck Institute for Biogeochemistry, Postfach 10 01 64, 07701 Jena, Germany. 2. Limburgs Universitair Centrum, Environmental Biology, 3590 Diepenbeek, Belgium

Recent field studies have shown that ectomycorrhizal fungi have high $\delta^{15}\text{N}$ signatures (enriched in ^{15}N) relative to their host plants, and that host plants are depleted in ^{15}N relative to available N sources in the field. One hypothesis suggests that mycorrhizal fungi produce isotopically depleted N which is then passed to host plants. This fractionation during transfer should depend on the fraction of N transferred by fungi (the transfer ratio, Tr), which in turn should depend on N availability. Because of the difficulties in determining N sources and isotopic signatures of available N in the field, we are culturing plants and fungi to investigate whether similar patterns to those seen in the field can be created in culture systems.

We cultured *Pinus sylvestris* under two different levels of N, and either grown without mycorrhizal fungi, inoculated with *Suillus luteus*, or inoculated with *Thelephora terrestris*. We predicted that: 1) non-mycorrhizal plants will have higher $\delta^{15}\text{N}$ than mycorrhizal plants, 2) ectomycorrhizal plants will have lower $\delta^{15}\text{N}$ with lower N availability, and 3) non-mycorrhizal plants will not change with lower N availability. Results agreed with these predictions, with non-mycorrhizal plants enriched in ^{15}N under high N treatments by 0.7‰ ($p=0.0032$) and enriched under low N treatments by 2.1‰ ($p<0.0001$) relative to mycorrhizal plants.

Thelephora-colonized plants were 0.6‰ more depleted under low N treatments than under high N treatments ($p=0.0267$), whereas *Suillus*-colonized plants were 1.6‰ more depleted ($p=0.0008$). The $\delta^{15}\text{N}$ of non-mycorrhizal plants actually increased slightly, by 0.2‰. *Thelephora* cultures had higher %N than *Suillus* cultures under low N availability (1.70% vs. 1.46%, $p=0.0164$), consistent with, though not conclusive proof of, a higher Tr for *Thelephora* than *Suillus*.

The $\delta^{15}\text{N}$ patterns also suggested that *Thelephora* had a higher Tr than *Suillus* under low N availability. These results confirm that mycorrhizal fungi can significantly alter plant $\delta^{15}\text{N}$ patterns. We suggest that shifts in fungal Tr resulting from changes in N availability can lead to increases in plant $\delta^{15}\text{N}$ under conditions of constant source $\delta^{15}\text{N}$, and account for the generally low plant $\delta^{15}\text{N}$ observed in N-limited systems. Further studies are planned under a greater range of N availabilities, N forms, and fungal strains.

12.30-14.00 LUNCH; Environmental Chemistry Award sponsored by Eurofins Scientific; Stable Isotope Award sponsored by Micromass; Closure of the Meetings (Room Majorelle)

POSTERS (Room de la Tour)

FOSSIL FUELS

1

APPORT DE LA RPE À L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE BITUMES

T. PARROUFFE (1), J. LAMONTAGNE (2), J. RAFFI (1), J. KISTER (2)

1. LARQUA, case D52, 2. GOAE, case 561, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) de bitumes montrent la présence (1) de radicaux organiques et d'ions vanadyles (VO^{2+}) associés à des porphyrines. Le spectromètre de Bruker RPE EMS104 dont nous disposons a été en particulier conçu pour effectuer des mesures quantitatives, par exemple la dosimétrie à partir d'échantillons d'alanine. Il est donc particulièrement adapté pour effectuer des mesures quantitatives sur les radicaux et ions présents dans les bitumes. La faible viscosité de ceux-ci nous a toutefois obligé à mettre au point une méthode de mesure quantitative de leurs intensités respectives (à plus ou moins 5 pour-cent); l'étude du comportement de ces bitumes au cours du temps ou de divers traitements a été alors rendue possible.

Ce travail a été effectué sur deux bitumes de base ainsi que des BmP (mélanges de ces mêmes bitumes avec trois polymères différents). Nous avons étudié l'influence sur les liants de trois traitements :

- Un test normalisé RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) qui simule approximativement le vieillissement que subit un liant bitumineux au cours du malaxage dans une centrale d'enrobage.
- Un test normalisé PAV (Pressure Aging Vessel) sensé reproduire le vieillissement sur route.
- Des irradiations gamma à des doses de 10 à 40 kGy dans l'irradiateur CIGAL du Centre de Cadarache.

La RPE nous a permis de mettre en évidence des comportements différents de ces liants à la suite de ces divers traitements. Nous comptons dans l'avenir comparer et corrélérer ces résultats avec ceux des autres méthodes telles que l'IRTF, utilisées par ailleurs (2) pour étudier le comportement de ces bitumes et BmP et chercher à identifier les mécanismes liés au vieillissement.

(1) Czechowski F., Jezierski A., 1997, EPR studies on petrographic constituents of bituminous coals, chars of brown coals group components and humic acids 600°C char upon oxygen and solvent action, *Energy & Fuels*, 11 (5), 951-964.

(2) Pieri N., Planche J.P., Kister J., 1996, Caractérisation structurale des bitumes routiers par IRTF et fluorescence UV en mode excitation-émission synchrones, *Analisis*, 24, 113-122.

2

TRANSPORT AND SORPTION OF WATER VAPOUR IN MICROPOROUS ACTIVATED CARBONS

L. COSSARUTTO (1), T. ZIMNY (1), J. KACZMARCZYK (2), T. SIEMIENIEWSKA (2), J. BIMER (3), J.V. WEBER (1)

1. Laboratoire de Chimie Industrielle, Université de Metz, Rue Victor Demange - 57500 Saint-Avold, France. 2. Institute of Chemistry and Technology of Petroleum and Coal, Gdanska 7/9, 50-344, Wroclaw, Poland. 3. Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland.

Although activated carbons have a higher affinity for volatile organic compounds (VOC) than for water vapour, the presence of water vapour can reduce the VOC sorption capacity and change the kinetics of sorption processes, especially at higher values of relative humidity. Thus many investigations have been carried out to study the complex behaviour of the adsorption of water vapour on carbon matrix system. This complexity lies in the fact that activated carbons are heterogeneous materials mainly in terms of energetic heterogeneity (connected with the micropore size distribution), and have a certain degree of surface chemical heterogeneity (presence of heteroatoms such as oxygen, nitrogen, ...). On the other hand, among a wide variety of adsorbates, water can be considered as a particular case, especially due to his highly polar character. The adsorption of water vapour on microporous carbons derived from the carbonization of coconut shell has been studied. The adsorption and desorption characteristics of water vapour on the activated carbons were investigated over the pressure range p/p_0 0-0.95 in a static water vapour system. In these experiments the process of water adsorption/desorption was investigated by both kinetic and equilibrium experimental data. Activated carbons differing by the degree of burn-off have shown the importance of the microstructure. A carbon enriched with nitrogen functions underlined the influence of the surface chemistry.

3

SPECTROMÉTRIE DE MASSE PAR CAPTURE D'ÉLECTRON DE RYDBERG DE POLLUANTS POLAIRES ET NON POLAIRES

Y. ZEREGA, M. CARETTE, P. PERRIER, J. ANDRE.

UNIVERSITE de Provence, Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels, CNRS UMR 6595, Technopôle de Château-Gombert, 5, Rue Enrico Fermi, F13453 MARSEILLE cedex 20, France.

Les électrons de Rydberg constituent une source d'électrons d'énergie quasi nulle (quelques dizaines de meV) dont la valeur est conservée constante dans des champs électriques d'une centaine d'eV. Ce qui n'est pas le cas lors d'une utilisation d'électrons libres même refroidis par un gaz tampon, par exemple, dans une source réalisant la capture d'électron par ionisation chimique négative (ECCI). Dans le cas d'une résonance de Feshbach, l'attachement d'électrons de Rydberg donne naissance à des ions négatifs de longue durée de vie (supérieure à quelques centaines de micro secondes). La faible énergie de l'électron se répartit sur les niveaux de vibration-rotation de l'édifice moléculaire sans toutefois conduire à une fragmentation de la molécule mère. Excepté pour de rares molécules, comme CCl_4 , pour lesquelles l'attachement peut-être dissociatif.

Cette technique de création d'ions négatifs a été utilisée dans une source de type REC (Rydberg Electron Capture) qui a été placée en amont de deux spectromètres : un piège quadropolaire travaillant avec un mode opératoire utilisant une analyse par transformée de Fourier d'une mesure indirecte des trajectoires ioniques [1] et un quadropole linéaire [2,3]. Les études expérimentales ont montré que l'attachement présente un caractère non dissociatif et que la durée de vie de l'ion métastable est suffisamment grande pour l'analyse en masse. Ces études ont porté sur différents composés appartenant aux familles des PCB, PAH et Dioxines [4].

Dans le cas d'une interaction monopôle (électron) multipôle (molécule polaire), il existe, sous certaines conditions (entre autre un moment dipolaire de la molécule supérieur à 2,5 D), des états liés de cet édifice qui conduisent à la formation d'un anion polaire. L'utilisation d'électrons de Rydberg pour l'ionisation de molécules polaires semble parfaitement convenir car la formation d'anions polaires se réalise pour des valeurs très faibles de l'énergie de l'électron (quelques dizaines de meV) et sur une plage de l'ordre d'une dizaine de meV [5].

A partir d'un nouveau dispositif expérimental (source REC et piège à ions), que nous présentons ici, nous allons entreprendre une étude d'anions polaires formés à partir de molécules intéressantes du point de vue environnemental. Dans un premier temps, cette étude doit montrer la possibilité de confiner des anions polaires dans un piège de Paul. Puis, elle doit conduire à l'obtention de spectres sans fragmentation de l'anion moléculaire en appliquant au piège à ions notre mode opératoire par transformée de Fourier pour l'analyse en masse.

[1] G. BRINCOURT, Y. ZEREGA, M. CARETTE, P. PERRIER, J. ANDRE, *Int. J. Mass Spectrom.*, 189 (1999) 181-188. Rydberg electron capture mass spectrometry of some environmental pollutants.

[2] M. CARETTE, Y. ZEREGA, R.E. MARCH*, P. PERRIER and J. ANDRE. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14 (2000) 979-986. Coupling of a Rydberg Electron Capture ion source with a mass filter.

[3] M. CARETTE, Thèse de l'Université de Provence, Marseille, France (1999). Etude expérimentale d'une source ionique par capture d'électron d'atomes excités dans des états de Rydberg. Application à la spectrométrie de masse de polluants atmosphériques.

[4] M. CARETTE, Y. ZEREGA, R.E. MARCH*, P. PERRIER and J. ANDRE. *European Mass Spectrometry* (2000) in press. Rydberg Electron Capture Mass Spectrometry of 1,2,3,4 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *European Mass Spectrometry* (2000) acceptée.

[5] C. DESFRANCOIS et J.P. SCHERMANN, *Image de la Physique* (CNRS), 1999, p52-58. Les anions multipolaires : une ionisation tout en douceur.

4

A COMPARATIVE STUDY OF ORGANIC POLLUTANTS IN THE URBAN ATMOSPHERE: PAH AND VOC LEVELS IN RIO DE JANEIRO VERSUS PARIS

Milena B. FERNANDES (1,†), Marie-Alexandrine SICRE (2,*), Leila S.R. BRICKUS (1,‡), Flávia L. NEVES (1), Josino C. MOREIRA (1), Jari N. CARDOSO (3)

1. Escola Nacional de Saúde Pública, CESTEPI, Fundação Oswaldo Cruz, Rua Leopoldo Bulhões 1480, Mangueiras, Rio de Janeiro RJ, 21041-210, Brazil. 2. Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Domaine du CNRS, bât. 12, Ave de la Terrasse, 91198 Cedex, France. 3. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bl A, Sala 607, Rio de Janeiro RJ, 21949-900, Brazil. †Present address: School of Management, Technology and Environment, La Trobe University, PO Box 199, Bendigo, Victoria 3552, Australia. ‡Present address: Department of Chemistry, University of California, Riverside, CA 92521, USA.

Air quality in large cities has continuously degraded over the last century as a result of anthropogenic activities. In particular, the steep increase in fossil fuel use by motor vehicles has resulted in a substantial input of organic chemicals into the urban atmosphere, but their persistence and fate in the environment are still far from being fully characterized. In this paper, we investigated the levels of organic chemicals that have shown to increase cancer risk in epidemiological studies (1), notably polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and volatile organic compounds (VOCs). Compounds analyzed include a series of PAHs considered as priority pollutants by the U.S. Environmental Protection Agency as well as mono-aromatics benzene, toluene and xylene (BTX). Atmospheric samples were collected during the summer in Rio de Janeiro, Brazil, and in Paris, France. Both cities have a population of about 10 million inhabitants in the metropolitan area. The incidence of lung cancer in Rio was reported to be twice that in the rest of Brazil (2). Surprisingly, total particulate PAH levels found in this city were generally in the same range as those found in Paris, that is $<5 \text{ ng/m}^3$. Only samples collected in one of the major access routes into Rio de Janeiro ($> 250\,000$ vehicles/day) presented PAH concentrations $> 8 \text{ ng/m}^3$. Total levels of the volatile BTX mixture were in the $5\text{-}45 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ range in Rio, while lower in the colder summer in Paris, varying from $6\text{-}15 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. These PAH and BTX levels are close to those reported in Europe and North America, but lower than concentrations reported for Asian cities (2). Total suspended particulates (TSP) were up to one order of magnitude higher in Rio than in Paris. The increase in respired TSP can potentially cause inflammation of the respiratory tract and lead to synergistic effects when combined with mutagenic organic chemicals, thus increasing cancer incidence rates.

1. Larsen, J.C., Larsen, P.B. (1998) Chemical Carcinogens. In Air Pollution and Health (Eds. Hester, R.E. and Harrison, R.M.), Issues in Environmental Science and Technology 10, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
2. Fernandes, M.B., Brickus, L.S.R., Moreira, J.C., Cardoso, J.N. (1999) Atmospheric carcinogens in Rio de Janeiro during the summer of 1998/1999: benzo[a]pyrene and benzene. Reviews on Environmental Health 14, 145-157, and references therein.

5 BIOREMÉDIATION IN SITU ET SURFACTANTS.

Julien TROQUET

Laboratoire de Génie Chimique Biologique, Université Blaise Pascal, CUST, Institut des Sciences de l'Ingénieur - BP 206 - 63174 Aubière cedex, France.

Les procédés de bioremédiation appliqués in situ sont très prometteurs dans les cas de contamination organique des sols et des sous-sols. Cette technologie, s'appuyant sur le pouvoir épurateur des micro-organismes, permet en effet d'abaisser de façon intéressante les coûts de dépollution qui sont généralement rédhibitoires. Cependant l'application in situ d'un tel procédé est souvent délicate et dans certains cas, certains paramètres peuvent être limitants et réduire considérablement les rendements et vitesses de dégradation des polluants. Lors de précédentes études, réalisées sur des sols contaminés par des hydrocarbures, nous avons mis en évidence que la biodisponibilité des polluants au sein de la zone contaminée est un de ces facteurs limitants qui conditionne en partie la vitesse de dégradation et donc le rendement du procédé.

La présente étude a pour but de repousser cette limitation en favorisant l'accessibilité des polluants, formant une phase hydrophobe complexée avec les agrégats du sol, aux micro-organismes se développant en phase aqueuse. Pour augmenter l'interface entre les deux phases, polaire et apolaire, il est intéressant d'utiliser des surfactants permettant d'abaisser de façon significative la tension de surface entre les deux phases. Les tests sont réalisés sur une ligne pilote de laboratoire spécialement conçue et constituée de cinq bioréacteurs spécifiquement instrumentés (débitmètres massiques, pompes doseuses liquide) dans lesquels il est possible de reproduire fidèlement les caractéristiques physico-chimiques du sol. Des échantillons réels de terrain contaminé et des échantillons modèles sont utilisés pour l'expérimentation. Différents agents tensio-actifs, synthétiques ou d'origine naturelle, sont testés. La dégradation des polluants est suivie en continu au cours du temps et les cinétiques de dégradation sont établies. L'effet des surfactants sur la biomasse épuratrice est également contrôlé. Les cinétiques de biodégradation sont comparées entre elles en fonction des conditions de traitement appliquées sur les échantillons d'une part, et avec une cinétique obtenue sans utilisation de surfactant d'autre part. Les résultats exposés montrent l'intérêt du couplage surfactant-bioremédiation.

6 CINÉTIQUE D'ABSORPTION DU C_{14} DU BENZO[a]PYRÈNE ET DU PHÉNANTHRÈNE CHEZ LE PORC EN CROISSANCE SUITE À L'INGESTION D'UN LITRE DE LAIT CONTAMINÉ (A)

Claire LAURENT (1), Nathalie GROVA (1), Didier M'PASSI (1), Cyril FEIDT (1), Guido RYCHEN (1), Carlos SIMOES-NUNES (2), François LAURENT (1)

1. Laboratoire Sciences Animales, ENSAIA-INRA, INPL, Nancy, France, 2. CRNA, Société chimique Roche, Saint-Louis, France.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des micropolluants organiques ubiquitaires dans l'environnement. La stabilité physico-chimique et le caractère lipophile de ces molécules entraînent leur accumulation dans la chaîne alimentaire. L'objectif de cette étude a été de déterminer les cinétiques portales et artérielles de ces composés toxiques chez le porc suite à l'ingestion de lait. Le modèle utilisé - porc muni de cathéters permanents dans la veine porte et dans le tronc brachiocéphalique - étant probablement le mieux adapté pour l'étude des processus d'absorption extrapolables à l'homme.

Du lait a été contaminé par adjonction de 25 μ Ci (0,46 μ mol) ou de 50 μ Ci (0,91 μ mol), respectivement de phénanthrène (9 14 C) et de benzo[a]pyrène (7,10 14 C). Les deux congénères étudiés différaient entre eux principalement par leur encombrement spatial. Des prélèvements simultanés de sang portal et artériel ont été réalisés à 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 et 24 h après l'ingestion d'un litre de lait. Des comptages de radioactivité ont été effectués sur les plasmas sanguins par scintillographie liquide.

L'absorption des HAP s'effectue rapidement après l'ingestion de lait pour atteindre un maximum entre 4 et 6 h (temps coïncidant avec le pic d'absorption des matières grasses). Au-delà de ce temps, le marquage radioactif plasmatique s'atténue pour disparaître à 24 h postprandiales. Des différences de comportement sanguin ont été observées entre les deux molécules : les quantités portales ou artérielles de phénanthrène étaient quasiment identiques tandis que les quantités portales du benzo[a]pyrène se trouvaient être légèrement supérieures à celles détectées dans le sang artériel. Ainsi le benzo[a]pyrène absorbé emprunterait principalement la voie sanguine (aucune conclusion ne pouvant être tirée pour le phénanthrène). De plus les quantités plasmatiques du phénanthrène étaient beaucoup plus élevées que celles du benzo[a]pyrène (le rapport quantité absorbée sur quantité ingérée au pic d'absorption étant de 4% pour le benzo[a]pyrène et plus de 20 % pour le phénanthrène) mettant ainsi en évidence l'implication de l'encombrement spatial dans les processus d'absorption. On peut aussi considérer que la captation hépatique et périphérique des deux composés ne serait pas similaire, étant probablement plus rapide pour le benzo[a]pyrène que pour le phénanthrène.

Les HAP seraient absorbés en même temps que les graisses du lait. La biodisponibilité des congénères pourrait donc être liée à celle de cette fraction. De plus, l'absorption serait limitée par l'encombrement spatial de la molécule dans le lait. Ce paramètre pourrait être aussi une explication des deux voies empruntées par les molécules absorbées.

7

HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS L'HERBE ET DANS LE LAIT

Nathalie GROVA (1), Claire LAURENT (1), Cyril FEIDT (1), Guido RYCHEN (1), François LAURENT (1), Eric LICHTFOUSE (2)

1. Laboratoire Sciences Animales, 2. Laboratoire Sols et Environnement, ENSAIA-INRA-INPL, BP 172, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

La contamination de l'environnement par les micropolluants organiques est un sujet interpellant la filière laitière. La Lorraine est une région d'interface entre une production laitière importante (12% du volume national pour la transformation fromagère) et des activités industrielles ou de transport connues comme sources d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Elle présente un potentiel de transfert des micropolluants organiques du fourrage vers le lait.

Cette étude a pour objectif d'évaluer la présence de HAP dans le lait et dans l'herbe, aliment principal des troupeaux laitiers lorrains en période estivale. Nous avons comparé les teneurs en HAP au sein d'une exploitation exposée à des sources multiples (aciérie, autoroute, chemin de fer, urbanisation) aux teneurs en HAP d'une exploitation témoin éloignée de sources potentiellement contaminantes. L'exploitation témoin a été retenue en fonction des pratiques d'élevage proches de celles de l'exploitation contaminée, dans une zone éloignée de sources potentiellement contaminantes. Les prélèvements ont été effectués dans les deux exploitations le même jour, avec des conditions climatiques identiques, au cours de la première semaine de juillet 2000. 5 échantillons de lait ont été prélevés directement dans le tank pour chaque exploitation. 5 échantillons de végétaux ont été

prélevés de façon aléatoire sur les parcelles où pâturent les vaches laitières. Les 16 composés toxiques de la liste US-EPA ont été recherchés.

8 composés ont été détectés dans l'herbe (naphtalène, fluorène, phénanthrène, antracène, fluorantène, pyrène, benzo[a]antracène et chrysène) avec des teneurs comprises entre 1,5 et 31 ng/g de matière sèche et 5 dans le lait (naphtalène, phénanthrène, antracène, fluorantène et pyrène) avec des teneurs comprises entre 2,6 et 12,4 ng/g de matière grasse. Les teneurs mesurées dans l'herbe apparaissent globalement supérieures à celles dans le lait, et les profils en HAP de l'herbe et du lait sont différents. Ces différences pourront être approfondies dans nos futurs travaux. Que ce soit pour le lait ou pour les végétaux les teneurs globales en HAP ne diffèrent pas significativement entre les deux exploitations, suggérant ainsi une large diffusion des HAP depuis les sources de contamination.

8

RECENT AND SUBRECENT PAH DEPOSITION IN BALTIC SEA SEDIMENTS : PRELIMINARY RESULTS

M. RICKING (1), H-M. SCHULZ (2)

1. Free University of Berlin, Environmental Organic Geochemistry, Malteserstr. 74-100, House B, D-12249 Berlin, Germany. 2. Technical University Clausthal, Department of Petroleum Geology, Institute for Geology and Palaeontology, Leibnitzstr. 10, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany.

The Baltic Sea (northwestern Europe) is a shallow inland sea characterised by a limited exchange of water with the adjacent North Sea. The bottom topography is reflected by deep basins (with individual depths down to 460 m; e.g. Landsort Deep in eastern Gotland Basin) and sills as shallow as 18-25 m. The surficial sediments in the Arkona Basin (a flat depression in the southern Baltic Sea) accumulate PAHs as a function of the oceanographic conditions of the bottom water, which controls the contents of organic carbon and grain sizes of the surficial sediments and, thus, the adsorption capacity for PAH. Furthermore, the prevailing redox conditions of the bottom water favour a locally different decrease of low molecular PAH (west and northwest part of the Arkona Basin). Parent compound analysis enables to distinguish between natural and man-made PAH for specific basin areas and their sources (fluvial and atmospheric) in the Arkona Basin. Analysis of a dated sediment core from the central Arkona Basin revealed homogenous PAH concentration profiles in the upper 15 cm thick layer indicating sediment mixing by bioturbation, bottom water currents and fishing activities in an highly dynamic environment. PAH concentrations decrease sharply down to <300 ng PAH 39/g d.w. at a depth of 50 cm corresponding to prior 1900.

Stronger anoxic conditions in the bottom water as well as finer grain-sized sediments of the eastern Gotland Basin favour the conservation of organic material (TOC up to 10%). Thus, sediments in a dated core from the Eastern Gotland Basin are contaminated by PAHs at a level 3-4 times the measured concentrations of the Arkona Basin. Pre-industrial sediments reveal concentrations < 100 ng SPAH 39/g d.w. PAH accumulation in both basins strongly increased during industrial times by a TOC-based factor of 11 for the Arkona Basin and a factor of 4.7 for the Gotland Deep. PCA of the sediments from both basins reflects similar PAH signatures indicating similar PAH sources. Cyclopenta(cd)pyrene as a tracer for automobile traffic increases sharply in the Gotland Deep at ~90yr b.p., benzo(b)-naphtho(2,1-d)thiophene (predominantly in coal heating emissions) at ~ 70 yr b.p. respectively. In the Arkona Basin core a sharp increase of these two compounds above background levels was analysed in the top 15 cm.

9

LES DÉTERMINATIONS DES RADICAUX PHÉNOXYLIQUES ET RADICAUX PHÉNYLÉTHYLAMINES PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE PARAMAGNETIQUE ÉLECTRONIQUE ET UNE NOUVELLE MÉTHODE EMPLOYANT LA MONODÉHYDROASCORBILIQUE RÉDUCTASE

Tomonori KAWANO (1,2) Reinhard PINONTOAN (2) et Shoshi MUTO (2)

1. INRA microbiologie, 54280 Champnoux, France. 2. Nagoya University Bioscience Centre, Nagoya 464-8601, Japon

La production de radicaux organiques dans les plantes est une mesure significative de la réponse de plantes aux stress oxydatifs environnementaux. Il y a trois voies biologiques pour la formation des radicaux phénoliques (RPs):

(1) par des résidus tyrosyliques dans des protéines tel que la réductase ribonucléotidique, qui s'oxydent et deviennent des RPs; (2) par des mécanismes de défense anti-oxydants contre les radicaux peroxyliques, des phénoliques anti-oxydants naturels et artificiels tel que la Vitamine E, la ubiquinolique, la probucolique; (3) par l'oxydation mono-électronique des phénoliques, qui est une réaction catalysée par des enzymes telles que les peroxydases, la tyrosinase, et la synthase prostaglandinique (Kawano et al., 1998). Les radicaux des amines aromatiques (tel que des radicaux phénylethylaminés; Kawano et al., 2000) sont aussi formés dans une voie similaire à la voie (3).

Il n'est pas possible de détecter des RPs directement par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) parce que les RPs sont très instables. L'application d'acide ascorbique comme un spin-trappeur est une approche possible pour la détection des RPs (tel que radicaux d'acide salicyliques; Kawano et Muto, 2000) par RPE, car l'acide ascorbique est très réactif avec les RPs et ils forment des radicaux ascorbiques qui sont détectable facilement par RPE. La cinétique de la formation enzymatique des RPs peut être étudiée par la méthode RPE avec l'application d'acide ascorbique, mais cela est difficile en pratique puisque de nombreuses minutes sont nécessaires pour une mesure sensible de radicaux ascorbiques.

Nous voulons présenter une nouvelle méthode qui consiste à mettre la monodehydroascorbilique réductase, et suivre de la formation des RPs et radicaux phénylethylaminés par des mesures de la transformation des radicaux ascorbiques. Dans cette méthode, la formation des RPs (et des radicaux phénylethylaminés) est enregistrée par photospectroscopie de l'oxydation de l'NAD(P)H.

Kawano et al. (1998) *Plant Cell Physiol.* 39: 721-730.

Kawano et Muto (2000) *J. Exp. Bot.* 51: 685-693.

Kawano et al. (2000) *Plant Cell Physiol.* 41: (in press)

10

THE STATUS OF POP'S, LAB'S AND TRACE METALS AT THE SOUTHERN END OF THE SOUTHERN CALIFORNIA BIGHT

J. Vinicio MACIAS-ZAMORA (1,2), Nancy RAMIRES-ALVAREZ (1)

1. Instituto de Investigaciones Ocean. Apdo 453 Ensenada, Baja, California. 2. Universidad Autónoma de Baja California.

In 1998 a binational effort was conducted between Mexican and US scientist to determine the extent and degree of influence of a population larger than 15 million on the quality of marine sediments at Southern California Bight. After intercalibrations, 24 PAH's, 41 PCB congeners and 6 DDT derivatives and metabolites, were measured on sediments off the coast of California (US) and Baja California (Mexico). We also determine trace metals using similar quality controls on both sides. Additionally, we determine LAB's on these samples. This study is allowing, us, for the first time, to compare differences in the extent of impact by human activities on both sides of the International border. We will be presenting an overview of our results compared to those of 1994 study conducted only in the US part of the Bight. Three strata and 72 sites were sampled using a stratified random design on the Mexican coast. When trace metals (Pb, Cu, Ag, Zn, Cr, Ni, Cd) are plotted versus iron, a good normalizer for the Pacific coast, all data from Mexican sites fall within the regression line or below. These concentrations would be expected just by natural geochemical processes. This suggest that smaller population size and less industrial development, is reflected in the quality of the sediments on Mexican sites. It also suggests that the impact of trace metals from wastewater is localized near the discharge sites and does not appear to travel over long distances. For POP's we have not compared to 1994 study because the data was not published. However, we have used ERL's and ERM's as reference levels for these compounds. The average concentration for PAH's for the Northern, central and south strata were 71.8, 122.2 y 163.7 ng/g respectively. None of the sampled sites had concentrations near the ERL of 552 ng/g. The PCB's, had average total concentrations of 0.38 ng/g at north, 6.80 ng/g in the central stratum and 1.39 ng/g in the south. The ERL for the sum of PCB's is 22.7 ng/g. Analysis of the composition of PCB's shows that the most abundant congeners are some of the larger ones. With respect to the total sum of DDT's the average concentrations found were 0.61 ng/g (north), 1.35 (center) and 0.83 (south). In this case, we found several station (12 stations) having concentrations larger than the ERL (1.58 ng/g). Surprisingly, this stratum has the smallest population centers and very little visible agriculture A

possible explanation is offered. LAB's were also determined to find possible associations with POP's, however, none of these groups was found associated to LAB's. This result suggest that they are not being released into the sea by the same route, wastewater discharges.

11

IMPORTANCE OF THE CHARACTERISATION OF THE ALL-ORGANIC CONTENTS OF SEWAGE SLUDGES.

Emilie JARDE, Laurence MANSUY-HUAULT, Franck VILMIN, Patrick LANDAIS

UMR G2R, BP 239-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

A possible way of recycling sewage sludges generated by wastewater treatment in depuration stations is land disposal, because of their positive effects on soils. However, this manuring must comply with limit values for their metallic contents, and for a limited number of organic contaminants.

Besides regulations, it is necessary to understand the structure and the chemical composition of sewage sludges to ensure their harmlessness for environment. Studies are mainly orientated towards inorganic compounds analysed by a routine way, and towards fate and quantitation of specific organic contaminants (PAH, PCB Σ), which only represent a tiny part of the fraction soluble in organic solvents. This latter only accounts for less than 20% of the total organic contents of sludges and just a few studies concern the insoluble organic fraction. However a complete characterisation of the total organic fraction of sewage sludge is crucial since it can incorporate and trap micro-pollutants during the wastewater treatment that could be released during the manuring.

The aim of this study is the molecular characterisation of the total organic fraction of domestic and industrial sludges collected in Northeast of France in order to define their organic fingerprint. The fraction soluble in organic solvents has been analysed by gas chromatography/ mass spectrometer. The results allow to evidence:

-compounds present in all sludges such as the LABs, which are derivative compounds of the most widely used anionic surfactants. The steroids are also present in all sludges, they resist biodegradation and could be used as molecular marker of the fate of the sludges once disposed on soils,

-compounds characteristic of a specific treatment, such as the amino-acids in the industrial sewage sludges.

The macromolecular structures of the insoluble fractions have also been investigated by pyrolytic techniques coupled to gas chromatography and universal (such as MS) or specific detectors such as the atomic emission detector (AED), which is the most efficient one in terms of selectivity, sensitivity, and the only one allowing simultaneous detection of several elements. The association of Py-GC-AED and Py-GC-MS allow to evidence the presence of steroids in all sludges and of chlorinated compounds in some of them. Moreover, because of the complexity of the Py-GC-AED pyrograms a statistical methodology has been developed to classify sewage sludges into groups according to their elemental composition.

A complete characterisation of the total organic fraction is essential because it allows to quantify the whole organic contents, to identify specific markers of sludges and to distinguish the free organic contaminants from those incorporated to the solid matrix. It is of primary importance knowing that a sludge can evolve in time and could released these compounds once disposed on soils.

12

ÉTUDE DE LA COMBUSTION D'HYDROCARBURES INSATURÉS

N. BELMEKKI, P. A. GLAUDE, R. FOURNET, F. BATTIN-LECLERC

Département de Chimie-Physique des Réactions, UMR n° 7630 CNRS, INPL-ENSIC 1, rue Grandville - BP 451 - 54001 NANCY Cedex, France.

Pendant la dernière décennie, des études tant expérimentales que théoriques ont été menées afin de comprendre la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) sont produits pendant la combustion des hydrocarbures. Il est maintenant bien établi que les PAHs représentent des précurseurs des suies dans les émissions des moteurs et les brûleurs et que la formation des composés aromatiques simples comme le benzène

peut être considérée comme une étape cruciale dans le mécanisme de la production de particules. Ainsi, au cours de ces dernières années, plusieurs mécanismes ont été proposés pour modéliser la formation du benzène, particulièrement à partir des petites espèces insaturées ; notre laboratoire a entrepris une étude systématique de l'oxydation de ces espèces insaturées.

L'oxydation de l'acétylène et du 1,3-butadiène a été étudiée en tube à onde de choc et dans des flammes pré-mélangées, l'oxydation du propyne et de l'allène a été étudiée en tube à onde de choc [1]. Nous présentons ici des résultats relatifs à l'oxydation des butynes. Des délais d'autoinflammation ont été mesurés derrière des ondes de chocs pour mélanges hydrocarbure-oxygène-argon contenant du 1-butyne ou du 2-butyne. Les ondes de choc réfléchies ont permis d'obtenir des températures de 1100 à 1600 K pour des pressions de 6,3 à 9,1 atm. Un mécanisme détaillé des réactions de 1-butyne et de 2-butyne a été écrit. Il a été validé en comparant les résultats de nos simulations aux résultats expérimentaux obtenus pour des délais d'autoinflammation dans notre tube à onde de choc. Les processus réactionnels principaux ont été déduits de l'analyse des flux réactionnels. Les travaux prévus incluent l'étude expérimentale des flammes laminaires pré-mélangées de propyne et d'allène.

[1] R. Fournet, J.C. Baugé et F. Battin-Leclerc, *Int. J. Chem. Kin.*, 31, 361 (1999)

13

TOWARDS NEW AROMATIC POLLUTANTS SCAVENGERS VIA OXIDATIVE ACETYLENIC HOMOCOUPLING

Touria BELGHITI (1) Jean-Pierre JOLY (1), Slimane DAHAOUI (2), Yves CHAPLEUR (1)

1. Groupe SUCRES, UMR CNRS 7565, Université Henri Poincaré-Nancy I, Faculté des Sciences, BP 239, F-54506 VANDŒUVRE, France. 2. Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B), UPRESA CNRS 7036, Université Henri Poincaré-Nancy I, Faculté des Sciences, BP 239, F-54506 VANDŒUVRE, France.

Keywords: cagelike molecules, pollutant scavengers, host-guest chemistry, Ferrier rearrangement, oxidative coupling.

D-glucal underwent smooth Lewis acid-catalysed allylic rearrangement with unsaturated diols to yield in good yields 1,1'-bridged disaccharides. Two of these precursors were converted to their corresponding propargylic ethers after deacetylation and protection of primary alcohols. The Eglinton oxidative homocoupling of these symmetric ethers led to new heterocycles in good yields *via* intracyclization and dimerization/macrocyclization.

We want to present here some recent results about the crystallographic structures of two products of cyclization and to discuss about the geometry and supramolecular behaviors towards aromatics of the larger rigid dimers. These highly preorganized structures can be considered as the first representatives of a new class of cagelike molecules with enhanced affinity and selectivity for aromatic pollutants as guests.

14

LABORATORY PETROLEUM BIODEGRADATION AND SELF-REHABILITATION OF PETROLEUM POLLUTED SITE

Yury P. TUROV, Marine Yu. GOOZNAEVA

Institute of Petroleum Chemistry, Environmental Analysis Laboratory, Russian Academy of Sciences, 3 Akademicheskoy Ave., 634021 Tomsk, Russia.

Oil mass decreases and chemical composition changes in contaminated sites self-rehabilitation processes and in the model laboratory biodegradation experiments were made and compared. The identification and quantification of oil spills, weathered and degraded products in the West Siberia spilled areas were made and more than 50 drilling muds, soil, peat and water samples were analysed. Spilled oil residues were collected within different intervals after the accidents.

Using gravimetry, column chromatography and GC/MS techniques were identified and quantified the total petroleum composition (grouped into three classes: saturates, aromatics, resins+asphaltenes) and n-paraffins, iso-paraffins, aromatic hydrocarbons, and oxidized compounds profile changes.

The laboratory biodegradability of the oil saturated fraction was lower than that of residual fraction presented by high molecular compounds (resins+asphaltenes). The biodegradability of aromatic fraction was the lowest one. Moreover, in some experiments we observed no detectable changes in n-alkane profile, while the biodegradation loss in the total mass of crude oil sample was reached about 60 %. Pr/n-C₁₇, Ph/n-C₁₈, and Pr/Ph ratios were not correlated to total petroleum mass losses.

The results of this work indicate that biodegradation of petroleum as a whole system both in environment and in model laboratory experiments is a "quasi-stepwise" process, in which mass of "more resistant" compound classes can be decreased prior to complete destruction of a "less resistant" one (saturates).

PESTICIDES

15

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA PHÉNYLURÉE. EFFET DE SOLVANT.

Nathalie DUPUY, Laurence VRIELYNCK

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (LASIR), CNRS, Bât. C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

Pour les besoins de l'agriculture, des pesticides sont régulièrement étendus sur de grandes surfaces en quantité importante. Ces composés n'atteignent pas tous leur cible et se retrouvent dans les sols, dans les eaux de ruissellement et dans l'atmosphère. La dispersion trop importante de ces produits provoque des effets nocifs pour l'ensemble des êtres vivants par absorption par le biais de la nourriture, de l'air, de l'eau ou par voie cutanée. Il est donc nécessaire de connaître le comportement de ces pesticides dans un certain nombre de conditions représentatives soit des conditions rencontrées dans les sols, soit dans le système biologique des êtres vivants. Nous nous sommes intéressées ici aux pesticides de la famille de la phénylurée qui sont parmi les plus employées. Dans un premier temps, nous avons étudié la structure de l'entité fondamentale de la phénylurée en utilisant les méthodes spectroscopiques infrarouges et Raman. Une gamme large de solvant a été étudiée (eau, méthanol, éthanol, DMSO, Hexane, acétonitrile..) de manière à connaître le comportement de la molécule en milieu polaire ou apolaire, protique ou aprotique. La connaissance du devenir de la structure de base doit permettre ensuite des études comparatives pour l'ensemble de la famille (diuron, monuron, fenuron) selon le degré de substitution de l'urée et du cycle aromatique. Nous espérons ainsi amener notre contribution à la compréhension des phénomènes de répartition de ces pesticides entre l'eau, le sol, les eaux ainsi que leur devenir dans les métabolismes.

16

DESTRUCTION DE MÉTHYLISOTHIAZOLINONE PAR SONOCHIMIE ET TRAITEMENT COMBINÉ

Céline HURTADO GIMENO, Christian PETRIER

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, ESIGEC-Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France.

Les eaux de rejet des industries de peinture et vernis sont particulièrement difficiles à traiter. Plusieurs familles de composés organiques : -colorants azoïques, -tensio-actifs, -biocides entrent dans leur composition. La présence de ces divers composés ainsi que celle de métaux lourds (Cr), ne permet pas leur incinération. Actuellement, le problème est de proposer une technique qui permettrait la réutilisation de ce type d'eau, dans le circuit de production. La solution pourrait être apportée par des technologies d'oxydation radicalaire. Ces méthodes sont basées sur la génération d'espèces très réactives comme les radicaux hydroxyles (OH·), qui conduisent à une oxydation rapide et non sélective de la matière organique. Appartenant à ces techniques, on trouve notamment : -les réactions de Fenton, photo assistées ou non, -des réactions photochimiques et photocatalytiques, -les traitements combinés impliquant l'utilisation de peroxyde d'hydrogène et/ou d'ozone. L'utilisation d'ultrasons, ou d'ultrasons combinés à d'autres technologies, a montré ses capacités pour l'élimination de certains composés aromatiques en solutions aqueuses. En prenant le 2-méthyl-2-isothiazole-3-one pour exemple, ce travail présente l'utilisation potentielle de la sonochimie, et de la combinaison ultrasons-UV pour le traitement des biocides de la famille des thiazoles.

Le traitement d'une solution 10⁻³ mol.L⁻¹ (300 ml) sous l'action des ultrasons de fréquence 800 kHz, pour une puissance de 30 W, conduit à une diminution progressive de la concentration initiale du xénobiotique. L'élimination amène une baisse de la demande chimique en oxygène (DCO) et une baisse de la concentration du carbone organique dissous (COD). La dégradation qui se produit à l'interface de la bulle de cavitation, résulte principalement d'une réaction radicalaire avec les radicaux hydroxyles issus de la sonolyse de l'eau (H₂O à H[•] + [•]OH). Elle s'accompagne de la production de peroxyde d'hydrogène. La combinaison de l'action des ultrasons (800 kHz) avec celle d'une irradiation ultraviolettes (254 nm) accélère notablement la dégradation.

Compte tenu de son efficacité, la technique combinée ultrasons-rayons ultraviolets s'avère être une méthode prometteuse pour le traitement de solutions aqueuses de biocide de type thiazole.

Ce travail est soutenu financièrement par la région Rhône-Alpes (programme AVENIR) et par la société Blanchon-Syntilor.

17

ANALYSIS OF FUNGICIDE-RELATED CHEMICALS ON FOUR GOLF COURSES. HUMAN RISK CHARACTERISATION AND IMPACT ASSESSMENT ON FUNGAL (MYCORRHIZAL) AND BACTERIAL POPULATIONS.

Frédéric BARY (1), Alan GANGE (2), Mark CRANE (2) and Karen HAGLEY (3)

1. 5 rue Sainte Catherine, 16000 Rodez, France. 2. School of biological sciences, Royal Holloway University of London, Egham, Surrey TW20OEX, England. 3. Environmental Biology Laboratory, Royal Holloway University of London, Egham, Surrey TW20OEX, England.

Chemical analysis has been performed on soil samples from four golf courses. Forty cm long cores were taken on each green. The analysis was performed in first instance on the 6 upper cm as the chemical data were compared with bacterial counts and mycorrhizal root colonisation. Bioavailable fractions of Lead, Copper, Cadmium and Arsenic have been extracted using partial digestion (10% nitric acid leach, T < 55°C, simple filtration) from air-dried and sieved/crushed soil samples. Lead, Copper and Cadmium have been analysed by ICP-AES. The total precision (sampling, procedural and instrumental) was poor as expected for a partial digestion (total RSD ranging from 5% to 90% depending on course and analyte). Arsenic was analysed by ICP-MS (total RSD < 50%). The concentrations found were all within the uncontaminated range proposed by the Kelly Indices (Cu < 14 mg/Kg soil, Cd < 0.9 mg/Kg soil, Pb < 80 mg/Kg soil and As < 10 mg/Kg soil). Variability of the data was observed within and between courses and the youngest course was found to have significantly lower concentrations for all four elements. Regression analysis was performed on As against Pb. The regression coefficient was high, thus confirming that the main source of these elements was inorganic fungicides as Pb(AsO₃)₂.

Fenarimol, Iprodione and Chlorothalonil were extracted from frozen soil samples (ethyl acetate, ultrasonic agitation and simple filtration). The extracts were analysed by GC-MSD using single ion monitoring in order to avoid most of the interfering signals from the soil/vegetation matrix. A classical calibration approach was used (dilution of pure compounds in ethyl acetate from 1000 µg/ml to 1 µg/ml). The recoveries were poor but constant (6% for chlorothalonil, 18% for Iprodione and 10% for Fenarimol). To date, the analysis has been performed on the youngest course. There was variability of the data within the course with concentrations ranging from 1 to 7 mg/Kg soil for Iprodione (total RSD = 47%) and ~0 to 4 mg/Kg soil for Fenarimol (total RSD = 18%). Chlorothalonil has not been detected on this course. Analysis of the three other courses as well as toxicological information research is being performed. In order to establish the degradability or accumulation of these compounds when they leach down the soil profile, the same analysis will be performed on samples taken at 30 cm depth on greens where the "top-layer" concentration is high.

Significant negative correlation has been found between Cd, Pb, As and mycorrhizal colonisation on the youngest course (for very low concentrations of these elements). However, on another course a significant positive correlation between Pb and mycorrhizal colonisation has been found (for much higher concentrations of Pb). This suggests an adapting behaviour for the fungi or originally differing species of mycorrhiza.

18

ÉTUDE DE LA PHOTODÉGRADATION DE DEUX HERBICIDES, LE NAPROPAMIDE ET LE FÉNURON, DANS L'EAU ET EN PRÉSENCE DE SOLS

J.-P. AGUER, C. RICHARD

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Ensemble Universitaire des Cézeaux, 63177 Aubière Cedex.

La photodégradation constitue une voie potentielle d'élimination des substances toxiques dans l'environnement. Cette réaction est largement influencée par l'adsorption des polluants à la surface du sol. Lorsque le polluant absorbe la lumière solaire, on peut s'attendre à ce que le sol ralentisse la phototransformation directe par effet écran. En revanche la présence de chromophores organiques ou minéraux dans le sol est susceptible d'accélérer la photodégradation du polluant par effet photoinducteur. Il peut ainsi y avoir alors combinaison des deux effets. L'importance relative de chacun va dépendre de la composition du sol (nature des constituants, taille des particules).

Le travail que nous présentons porte sur deux pesticides : le napropamide qui subit une phototransformation directe par irradiation à 300 nm et le fénuron qui lui n'absorbe pas et ne se photolyse pas à ces longueurs d'onde. Nous avons travaillé avec plusieurs sols et sédiments contenant des proportions différentes en matière organique (0,5 à 3,5%), en sable (1 à 90%) et en argile (3 à 68%). Les suspensions polluants-sol ont été irradiées entre 300 et 450 nm. La disparition du polluant a été suivie par analyse HPLC.

La phototransformation du napropamide est beaucoup plus lente lorsqu'il est irradié en présence de sol (1g dans 20cc) que dans l'eau pure. Le sol exerce donc un effet d'écran important. L'étude comparative des différents sols montre que cet effet est en particulier attribuable à la fraction argileuse ($< 2\mu\text{m}$).

Lorsqu'il est irradié dans des suspensions de sols, le fénuron disparaît. L'effet photoinducteur est très variable d'un sol à l'autre. Il semble être le plus marqué avec les sols les plus chargés en matière organique. Dans certains cas, l'intervention des radicaux HO° dans les réactions a pu être mis en évidence.

19

DETERMINATION OF ETHYLPHENOLS IN WINE BY HS-SPME COUPLED TO CGC-FID

M.-C. MONJE, V. GASTINE, C. PRIVAT, F. NEPVEU

Université Paul Sabatier, Faculté de Pharmacie, EA-3030, 35, Ch. des Maraîchers, F-31062 Toulouse Cedex 4, France.

Hydroxy aromatic compounds are widely used in the drug, dye, pesticide and food industries. Some of them are highly toxic and can be serious health hazards if released into the environment. Others cause taste and odor contamination of foods and fermented beverages at trace levels. There is a constant and growing need for analytical methods for the separation and determination of these compounds. This work is devoted to the analysis of ethylphenols in wine. These volatile phenols possess a strong odor which can influence the aroma of red wines. The precise origin of ethylphenol in red wines is not known but microbial contamination has been suggested. Previous methods based on capillary gas chromatography (CGC) include a preliminary liquid-liquid extraction. To eliminate this fastidious and error-prone step, we have developed a technique of headspace solid phase microextraction (HS/SPME) coupled to CGC-FID analysis. We report the results of this study in terms of fiber selection, optimisation of the adsorption and desorption parameters (temperature, time, ionic strength) and validation of the methodology. HS-SPME-CGC-FID is validated for the analysis of ethyl-4-phenol (EP) and ethyl-4-methoxy-2-phenol or ethyl-gaïacol (EG) in wine. The SPME removes the problem of the rich and complex wine matrix, enabling well-resolved chromatograms to be obtained. The detection limit of the method is below the levels of sensory analysis. The technique may be applied to the determination of other semi-volatile or volatile compounds in different environments or food matrices.

20

DEVENIR DES PESTICIDES APRÈS OXYDATION EN POTABILISATION DES EAUX

S. NELIEU, L. AMIR TAHMASSEB, P. TRUFFOT, L. KERHOAS, J. EINHORN

Unité de Phytopharmacie et Médiateurs Chimiques, INRA, Route de St Cyr, 78026 Versailles Cedex, France.

L'usage massif et prolongé des herbicides en agriculture constitue la cause principale de leur détection fréquente dans les eaux de surface ou de captage (1) destinées à la production d'eau potable. Le respect des normes

européennes concernant les eaux de consommation qui stipulent des concentrations maximales de 0,1 microg/L par pesticide ou 0,5 microg/L pour l'ensemble des pesticides a entraîné le développement de technologies dites avancées dans les chaînes de traitement par ex. l'ozonation réalisée ou non en présence de peroxyde d'hydrogène. Ces milieux (O₃ ou O₃/H₂O₂) riches en radicaux OH[°] très réactifs sont destinés à réduire les teneurs en micropolluants présents à la source. Toutefois, l'évolution récente de la réglementation rend obligatoire désormais une meilleure prise en compte des sous-produits issus de tels traitements du fait de leur impact toxicologique potentiel. Ceci n'est pas sans poser des problèmes tant au niveau des choix de traitements que des stratégies analytiques à mettre en oeuvre pour une meilleure connaissance des schémas de dégradation et par suite pour le contrôle exhaustif des eaux potables.

En règle générale, les composés résultant d'une oxydation se répartissent dans une large gamme de polarités ce qui rend leur extraction mais aussi leur analyse relativement délicates. Nous illustrerons, dans le cas de l'atrazine (herbicide majeur), les stratégies que nous avons développées pour l'analyse qualitative et quantitative (couplage chromatographie liquide haute performance / spectrométrie de masse conventionnelle ou en tandem; désorption laser-spectrométrie de masse appliquée directement sur membranes d'extraction). Puis nous montrerons l'intérêt, en amont, de l'extraction liquide/solide en tandem sur des phases complémentaires pour le suivi de réactions d'ozonation réalisées en réacteur pilote (2). Ces techniques associées à une étude des effets de paramètres (pH, rapports molaires...) ont montré que dans tous les cas la dégradation de l'atrazine aboutissait à des produits stables sans modification du squelette s-triazine (3).

Dans le cas des phénylurées, que nous avons étudiées en conditions d'oxydation par le réactif de Fenton ou d'ozonation en présence ou non de peroxyde d'hydrogène, la dégradation peut s'avérer plus complète puisque pouvant s'accompagner d'une fraction minéralisée (CO₂). Cette caractéristique a été établie en conditions d'ozonation à l'aide de molécules marquées au carbone 14. Le recours au marquage radioactif s'est également révélé essentiel pour l'évaluation comparée de phases greffée C₁₈, EN ou PGC en extraction liquide/solide pour le suivi de la réaction et l'évaluation des bilans massiques (% d'hydrophobicité, % de minéralisation..).

1. Field J.A., Reed R.L., Sawyer T.E., Martinez M., 1997. J. Agric. Food Chem., 45, 3897-3902.
2. Néliu S., Stobiecki M., Einhorn J., 2000. J. Chromatogr. A., 866, 195-201.
3. Néliu S., Kerhoas L., Einhorn J., 2000. Environ. Sci. Technol., 34, 430-437.

21

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DES ORGANOPHOSPHORÉS

P. A. GLAUDE (1), H. J. CURRAN (2), W. J. PITZ (2), C.K. WESTBROOK (2)

1. DCPC (ENSIC-INPL) UMR 7630 CNRS, 1, rue Grandville 54000 Nancy, France. 2. Lawrence Livermore National Laboratory, P.O. Box 808, Livermore, CA 94551

L'étude de la chimie des composés organophosphorés s'explique par le rôle de ces molécules dans la description de l'incinération des déchets industriels, des pesticides et des gaz de combats neurotoxiques, et leur intérêt comme agents inhibiteurs de flamme. Une évaluation des grandeurs thermodynamiques des composés organophosphorés est proposée sous la forme d'incrément de groupes pour le calcul des enthalpies, entropies et capacités calorifiques. Ces valeurs sont basées sur des résultats de C. Mélius [1] obtenus par la méthode BAC-MP4 pour 6 molécules, complétés par des calculs semi-empiriques PM3 effectués avec le logiciel MOPAC. 25 groupes comprenant les atomes C, H, N, O, F, S ainsi que CN liés à P=O permettent l'évaluation avec une précision raisonnable des propriétés d'un grand nombre de molécules pour lesquelles aucune donnée n'était jusqu'alors disponible, en particulier de nombreux pesticides d'usage courant.

Les réactions d'élimination moléculaire semblent jouer un rôle important dans les processus de destruction de ces espèces. La modélisation de résultats expérimentaux obtenus pour la pyrolyse des diméthyl éthyl phosphonate (DEMP), triéthyl phosphate (TEP) et diisopropyl phosphonate (DIMP) a permis de proposer des constantes de vitesse pour les éliminations concertées à 4 et à 6 centres. Un modèle réactionnel en combustion a été écrit de manière systématique, en prenant en compte tous les intermédiaires, pour le DMMP, le DIMP et le triméthyl phosphate (TMP) qui sont des molécules modèles des gaz neurotoxiques. Le mécanisme comprend 201 réactions mettant en jeu 41 espèces phosphorées. Il a été validé à partir de données expérimentales de flammes d'hydrogène dopées par des additifs phosphorés ; il permet de reproduire l'augmentation de la température de la flamme et les profils des espèces. L'effet promoteur des additifs dans le cas des flammes d'hydrogène est attribué

à des cycles de recombinaisons de radicaux, principalement l'atome d'hydrogène avec PO₂, dont l'exothermicité provoque une accélération de la réaction globale malgré la diminution de la concentration radicalaire.

22

L'ochratoxine A, MYCOTOXINE CONTAMINANT LES CÉRÉALES. ROLE DANS DES CANCERS DES VOIES URINAIRES CHEZ L'HOMME

A. PFOHL-LESZKOWICZ, B. AZEMAR

Ecole Nationale Supérieure agronomique de Toulouse, Unité de Toxicologie et Sécurité alimentaire, 1 avenue de l'Agrobiopole, 31326 Auzeville-Tolosane, France.

L'ochratoxine A (OTA) est une mycotoxine impliquée dans la néphropathie porcine et la néphropathie endémique des Balkans. Elle contamine les céréales et d'autres produits alimentaires comme les haricots, le café. Par le biais de la chaîne alimentaire, on la retrouve aussi dans la viande de porc. Elle est cancérigène chez les rongeurs et semble associée à des cancers du tractus urinaires chez l'homme. Une étude préliminaire a été réalisée sur 29 patients de la région toulousaine. Nous avons analysé d'une part, la présence et la nature des adduits à l'ADN dans des tissus de reins, d'autre part, nous avons mesuré le taux d'ochratoxine A dans le sang et dans les tissus de ces individus. Trois parties du rein ont été analysées (tumorale, péritumorale, saine). Il y a toujours plus d'adduits dans la partie péritumorale que dans la tumeur elle-même. Neuf patients ont un profil « OTA » et possèdent tous de l'OTA ou dans leur sang ou dans leur rein. Deux autres, possèdent une grande quantité d'OTA dans leur rein et dans leur sang, mais aucun adduit n'a été observé car le tissu était trop abîmé. Deux autres patients, ont un profil d'adduit superposés, montrant une contamination à l'OTA et aux HAP. Tous les autres patients (15) ont un profil d'adduits dont on ignore la cause. En conclusion, il semblerait que certaines tumeurs pourraient être en relation avec une contamination par l'OTA.

Mots-clés : ochratoxine A, tumeur rénale, adduits à l'ADN, contaminant alimentaire.

23

POLYMORPHISME GÉNÉTIQUE DES ENZYMES DE MÉTABOLISATION CHEZ L'HOMME ET MARQUEURS CYTOGÉNÉTIQUES EN RELATION AVEC LA POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT

A. PFOHL-LESZKOWICZ (1), M. CASTEGNARO (2), S. BINET (3)

1. Ecole Nationale Supérieure agronomique de Toulouse, Unité de Toxicologie et Sécurité alimentaire, 1 avenue de l'Agrobiopole, 31326 Auzeville-Tolosane, France. 2. Consultant, Les Collanges, 07. 3. INRS, Vandoeuvre, France.

La biotransformation des substances jouent un rôle primordial dans le processus de cancérogenèse du à de nombreux polluants environnementaux. En effet, la compétition entre les voies de métabolisation est un facteur déterminant dans la lésion initiale de l'ADN par le cancérigène (formation d'adduits à l'ADN, mutation chromosomique et par conséquent développement de tumeurs). La concentration des métabolites ultimes capables de réagir avec l'ADN est déterminée par l'équilibre entre l'activation et la détoxification d'une substance. A dose équivalente un individu ayant des capacités de détoxications réduites aura un risque plus élevé de cancer. Ainsi plusieurs études montrent que les individus, soumis par l'air ambiant ou le tabac à des hydrocarbures polycycliques aromatiques ont un taux beaucoup plus élevé d'adduits à l'ADN s'ils sont dépourvus en glutathion-S-transférase Mu (GSTM), de même le taux d'aberrations chromosomiques est plus important (aussi bien la formation de micronoyaux que des échanges de chromatides sœurs). Ce même phénotype entraînerait également la formation de plus d'adduits chez les travailleurs utilisant du butadiène ou du styrène. Les personnes ayant une capacité de N-acétylation lente (NAT2) ont plus d'adduits aromatiques dans leur vessie lors d'exposition à l'aminobiphényle notamment. En général la combinaison de plusieurs polymorphismes « à risque » tel que le caractère CYP 1A1 MspI et GSTM nul est associé non seulement à une augmentation des risques de cancer du poumon chez les fumeurs, mais également à une augmentation des marqueurs biologiques d'effets (adduits à l'ADN, micronoyaux, échange de chromatides sœurs). De même un phénotype acétyleur faible associé à un génotype GSTM1 nul résulte en un plus fort taux d'adduits à l'ADN et d'aberration chromosomique induits par les PAH des émissions de voiture. L'implication d'autres polymorphismes génétiques comme celui de la GST Théta ou l'époxyde hydrolase ne peut pas être mis en évidence pour l'instant quelque soit le polluant et/ou le marqueur cytogénétique. A l'heure actuelle, un profil à haut risque ne peut pas être dégagé, bien que certaines études montrent l'implication de certains facteurs

génétiques dans la formation de métabolites réactifs, et mettent en évidence l'intérêt de certains marqueurs cytogénétiques pour prédire les risques. Le plus fiable semble être la détection spécifique d'adduits à l'ADN, qui permet de plus d'identifier la nature chimique de la substance en cause.

Mots clefs : polymorphisme génétique, biomarqueurs, travailleur

24

EXTRACTION DE PESTICIDES ORGANOCHLORÉS PAR SPE ET SPME

Eric BARTHELEMY (1), Dominique DERANGERE (1), Catherine GONZALEZ (2)

1. CSTB - Eaux, Air et Environnement, 84 avenue Jean Jaurès, 77421 Marne la Vallée cedex 2. 2. LGEI, Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex

Les pesticides organochlorés, réputés pour leur persistance dans l'environnement et leur accumulation dans la chaîne alimentaire, sont systématiquement recherchés dans les eaux (brutes ou potables). Les directives européennes fixent les concentrations limites pour ces composés à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau potable et à $1-3 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux de surface. Une étape d'extraction est nécessaire pour isoler et concentrer ces composés avant l'analyse par CPG/DCE. L'extraction en phase solide (SPE) offre de grands avantages par rapport à l'extraction liquide/liquide : limitation des volumes de solvants utilisés et possibilité d'automatisation. Une grande variété de phases existent à l'heure actuelle et sont disponibles sous forme de cartouche ou de disques. Plus récemment, la micro-extraction sur phase solide (SPME) vient compléter les possibilités de choix vis à vis de l'étape d'extraction des micropolluants, en particulier des pesticides organochlorés.

A partir de 17 composés organochlorés, ces deux procédures d'extractions ont été comparées en terme de taux de recouvrement, de sensibilité (limite de détection et de quantification), de répétabilité. En ce qui concerne l'extraction SPME, les conditions opératoires ont été définies à partir d'un plan d'expérience prenant en compte la température, le temps d'extraction et la vitesse de rotation de l'agitateur magnétique. Cette étude est réalisée sur deux fibre PDMS (Polydiméthylsiloxane) d'épaisseur de film de 100 et $7 \mu\text{m}$. Par ailleurs, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de partage, des composés organochlorés entre l'eau et la fibre, a été déterminé pour les 17 composés étudiés. Cette étude met en évidence des phénomènes de compétition vis à vis de la rétention sur la fibre. La gamme de concentration, retenue s'échelonne de $2,7 \text{ ng.L}^{-1}$ à 270 ng.L^{-1} . Les taux de recouvrement sont tout à fait satisfaisants et sont compris entre 80% et 100%. La limite de détection et de quantification sont respectivement de 18 ng.L^{-1} et de 57 ng.L^{-1} .

L'extraction en phase solide a été menée sur une cartouche Envi C18 (500mg d'adsorbant). Le facteur de concentration est dans ce cas de 200 permettant d'atteindre les limites de détection et de quantification respectivement de l'ordre de 16 ng.L^{-1} et de 46 ng.L^{-1} . Sur l'ensemble des composés le taux de recouvrement est proche de 100%. Pour les deux modes d'extraction (SPME et SPE) montrent que globalement les résultats sont sensiblement équivalents. Cependant, la SPME présente le grand avantage de pas employer de solvant et d'être de mise en oeuvre relativement facile.

TOXIC METALS

25

MODELISATION DE LA SPÉCIATION DES CONTAMINANTS MÉTALLIQUES EN MILIEU ESTUARIEN

Jean-Louis GONZALEZ, Catherine DANGE, Bénédicte THOUVENIN

IFREMER DEL, Département "Polluants Chimiques", Centre de La Seyne/mer, Z.P. de Brégaillon, BP 330 83507 La Seyne/mer, France.

Lors de leur transport des continents vers les océans, de nombreux contaminants métalliques ont un comportement de type non conservatif (échanges entre la phase dissoute et particulaire). En milieu aquatique, ils peuvent être présents sous différentes formes : dissoutes (complexes minéraux et organiques), colloïdales ; particulaires (adsorbé, précipité..), ou intégrés par différents mécanismes dans les organismes. La spéciation d'un contaminant est le résultat de processus physiques, chimiques et biologiques qui sont contrôlés par de très nombreuses variables (salinité, pH, Eh, concentration et propriétés de surface des matières en suspension,

production primaire..). C'est elle qui conditionne la dynamique de l'élément dans l'environnement, sa biodisponibilité et sa toxicité.

La modélisation géochimique est un outil très utile pour comprendre la dynamique de ce type de contaminant et prévoir leur spéciation, notamment dans les milieux complexes que sont les estuaires. Pour bâtir ce type d'outil, l'approche repose sur l'utilisation de :

- Données de terrain : connaissance du comportement et des variables clés, validation du modèle.
- Expérimentations (en laboratoire et in situ, pour la plupart basées sur l'utilisation d'analogues radioactifs des éléments métalliques étudiés): validation des hypothèses, évaluation de certains paramètres du modèle non mesurables directement.

A titre d'illustration, un modèle de spéciation du cadmium a été utilisé pour simuler les mesures effectuées dans différents estuaires français (Seine, Loire, Gironde) lors de campagnes représentatives de différentes conditions hydrologiques. Dans le cas de l'estuaire de la Seine, le modèle de spéciation a été couplé à un modèle de transport hydrosédimentaire multivariables. Le but de cette communication est de présenter les résultats, l'utilité et les limites de ce type d'approche.

26

SPÉCIATION DU CUIVRE DANS DES SOLS AGRICOLES POLLUÉS. MISE AU POINT ANALYTIQUE ET ÉVOLUTION TEMPORELLE DE LA SPÉCIATION.

Peggy GUNKEL, Karine JEZEQUEL, Bernard FABRE

Université de Haute Alsace, Laboratoire Gestion des Risques et Environnement, 25 rue de Chemnitz, 68200 Mulhouse, France.

L'étude de la spéciation du cuivre a été effectuée sur des sols agricoles pollués par du sulfate de cuivre. L'expérimentation est menée en plein champ sur des parcelles de 50 m² ensemencées en maïs. Les sols étudiés sont limoneux acides et à faible teneur en matière organique. Les essais concernent une parcelle témoin, une parcelle enrichie en cuivre, une enrichie en cuivre + matière organique, une amendée en cuivre + chaux et une amendée en cuivre + chaux + matière organique. Les sols ont été prélevés en 1994, 1996 et 1998. Lors des lixiviations successives nous avons isolé le cuivre facilement échangeable (F1), le cuivre lié à la matière organique (F2), le cuivre lié aux oxydes de manganèse (F3), le cuivre lié aux oxydes de fer (F4) et le cuivre lié à la fraction résiduelle (F5). Au sein de la fraction F1, le cuivre libre est différencié du cuivre labile.

Les techniques analytiques utilisées pour le dosage du cuivre sont : la chromatographie ionique, l'absorption atomique à flamme et l'émission plasma pour les teneurs totales en cuivre. Lors des études liées à la spéciation, la chromatographie ionique l'absorption atomique et la polarographie ont été utilisées en fonction des teneurs rencontrées dans les différentes fractions. La teneur en cuivre libre dans la fraction F1 a été dosée par l'intermédiaire des électrodes sélectives.

Les teneurs totales en cuivre n'évoluent quasiment pas de 1994 à 1998 pour la parcelle témoin qui représente le fond géochimique du sol. Pour les autres parcelles, la teneur en cuivre total est environ 300 % supérieure à celle du témoin et ce dès 1994 sauf pour la parcelle enrichie en cuivre + chaux + matière organique (600% en 1994) où il faut attendre 1998 pour avoir une teneur en métal identique aux autres parcelles polluées. Les études de fractionnement donnent des teneurs en cuivre libre et dans F1 très proches pour les 3 années, et une teneur dans F5 invariante durant cette période. Les fractions affectées par la pollution en cuivre sont les fractions F2, F3 et F4 sauf pour le témoin (fonds géochimiques), le cuivre se répartissant différemment d'une année à l'autre. Les différents amendements effectués sur les parcelles modifient la répartition des métaux dans 3 des 5 fractions isolées : la matière organique et les oxydes. Le cuivre fortement complexé est de ce fait peu mobile vis à vis des végétaux supérieurs.

27

ORGANIC-GEOCHEMICAL ANALYSIS OF SEEPAGE WATER FROM A WASTE DEPOSIT LANDFILL

Jan SCHWARZBAUER, Sabine HEIM, Ralf LITCKE

Aachen University of Technology, Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, Lochnerstr. 4-20, 52056 Aachen, Germany.

Groundwater contaminations are caused by several point and non-point sources. Beside well characterized contamination, e.g. by industrial emissions, the contribution of seepage water derived from waste deposits could be observed. Seepage water of waste deposits is usually contaminated by a complex mixture of lipophilic and low molecular organic xenobiotics. This pattern may vary considerably depending on the composition of the waste deposit, the chemical behaviour of the contaminants, the physico-chemical parameters existing within the and different transport mechanisms.

The aim of our study was a detailed organic-geochemical analysis of a groundwater contaminating seepage water. In 1996, a leak in the sealing at the bottom of a waste deposit landfill near Mechernich (West Germany) was discovered. Although it was found that waste water was seeping down into the drainage water of an old lead/zinc mine situated below the deposit, the subsequent route of the contaminants could not be traced precisely. Samples of seepage water, drainage water and riverine water affected by the drainage system were analysed and the composition of the low molecular organic contaminants were characterized. Thereafter an identification of appropriate organic compounds was performed in order to trace the resulting path of emission into the aquatic environment.

For a detailed screening analysis the low molecular organic compounds were enriched by (I) sequential liquid/liquid extraction with *n*-pentane and diethylether, (II) solid phase extraction (SPE) using reversed-phase C18-cartridges and (III) headspace-SPME. Determination of selected contaminants was carried out as GC-MS analysis. Qualitative analyses by means of simultaneous GC/FID-ECD and GC/MS revealed a complex mixture of lipophilic to polar compounds.

The organic components in the investigated seepage water are dominated by terpenoic substances like camphor, fenchone and in addition by lignin derived aromatic acids. Also phenolic compounds like bisphenol A and *p*-cresol are main components with concentration in the range of 1 to 300 µg/l. Apart from a variety of oxygen-, sulphur-, phosphorus and nitrogen-containing substances, several specific xenobiotics were identified (e. g. propyphenazone, mecoprop, nicotine, tris(2-chloroethyl)phosphate, N-butylbenzenesulfonamide), which were used as source indicators in order to trace the subsequent route of the contamination derived from waste deposit. A significant emission into the groundwater and surface water could be point out.

28

LA MÉTROLOGIE CHIMIQUE PAR DILUTION ISOTOPIQUE

G. LABARRAQUE

Bureau National de Métrologie - Laboratoire National d'Essais (BNM-LNE), 1, rue Gaston BOISSIER, 75015 Paris, France.

Un des objectifs prioritaires du laboratoire national de métrologie chimique du BNM-LNE est la recherche et le développement de méthodes de référence primaires, conformément à la définition du BIPM, en vue d'établir la traçabilité des analyses chimiques aux unités du S.I. Le BNM-LNE a porté ses efforts sur la Dilution Isotopique élémentaire par ICP/MS avec une approche métrologique pour l'analyse de traces dans divers types de matrices.

La validation de l'IDMS primaire lors de campagnes d'intercomparaisons organisées par le BIPM et l'établissement de budgets d'incertitudes, selon le guide de l'expression de l'incertitude de mesure (norme NF ENV 13005), seront exposés à travers quelques exemples.

29

LES ISOTOPES DU PLOMB : UTILISATION POUR METTRE EN ÉVIDENCE L'ORIGINE DU PLOMB CONTENU DANS LE SANG

A. MONTIEL, B. WELTÉ, J.P. DUGUET

SAGEP, MSQE, 9, rue Schoelcher, 75014 Paris, France.

L'évolution des techniques analytiques concernant l'environnement sur l'eau potable est souvent liée à l'apparition de nouvelles normes. Les couplages ICP-MS permettent aujourd'hui, par la connaissance pour un

élément des rapports de ses isotopes, de retrouver l'origine d'une pollution. Un exemple d'application importante est la détermination de l'origine du plomb sanguin chez des enfants dont la concentration en plomb dans le sang est supérieure à 150 µg/l.

L'origine du plomb peut être multiple : pollution atmosphérique (naturelle, pollution automobile), peintures anciennes (poussières), eau de boisson ayant transité dans des canalisations en plomb. Le plomb est un élément lourd qui ne connaît pas ou très peu de ségrégation isotopique. L'analyse des isotopes du plomb dans le sang des enfants ainsi que dans l'eau, le matériau des canalisations, les poussières et les peintures a permis de retrouver l'origine prépondérante de la contamination. Des actions de prévention et des travaux correctifs ont pu être décidés suite à ces résultats.

30

IMPACT ENVIRONNEMENTAL D'UNE POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE PARTICULAIRE PAR LE CADMIUM

Y. NOACK (1), M. LE FLOCH (1), C. ALARY (1), M. FERREZ (2), S. DESPIAU (2), D. ROBIN (3)

1. CEREGE, UMR 6635 CNRS-Université AM III, BP 80, 13545 Aix en Provence Cedex 4. 2. LEPI, Université de Toulon et du Var, BP 132, 83957 La Garde Cedex, France. 3. AIRMARAIX, 67-69, Avenue du Prado, 13286 Marseille Cedex 6, France.

Dans la perspective de l'application de la directive CEE de 1996 concernant la mesure des métaux lourds dans l'air ambiant, l'ADEME a lancé en 1999 une série d'études dans le but de valider un certain nombre de méthodes de prélèvements et d'analyses ainsi que dans celui d'avoir une idée des concentrations que l'on pouvait rencontrer dans des milieux urbains ou industriels en France. Une de ces études a eu lieu à Marseille, en milieu urbain, mais au voisinage d'une tréfilerie. Les prélèvements ont été faits avec un préleveur séquentiel automatique, équipé d'une tête PM10, sur filtre téflon, avec un pas de temps quotidien, pendant une durée d'un an. Des comptages de particules ont été effectués avec un compteur Royco, ainsi que des prélèvements par impacteur en cascade.

Des prélèvements de sols et de végétaux au voisinage de la tréfilerie ont également été effectués. Les résultats montrent une très forte pollution par le Cadmium (jusqu'à 5000 ng/m³ sur 24 h), entraînant un dépassement considérable de la norme (5 ng/m³ en moyenne annuelle) prévue pour ce métal. Cette pollution a pu être attribuée à la tréfilerie voisine du site de prélèvement, avec pour conséquence l'arrêt de l'utilisation de ce métal par l'entreprise. Le Cadmium, essentiellement sous forme métal, se trouve principalement dans les fractions fines. Il n'y a pas de relations entre le Cadmium et les autres métaux analysés (Cu, Pb, Ni). Les analyses de sols montrent des teneurs très fortes (jusqu'à 70 mg/kg) de Cadmium en surface, avec des concentrations encore importantes à des profondeurs notables, suivant le type et l'utilisation du sol. Il en est de même pour certains végétaux comestibles.

Une étude épidémiologique ainsi qu'une dépollution des sols sont en cours. Après arrêt des émissions de Cadmium, il a fallu 9 mois pour que les moyennes mensuelles de Cadmium atmosphérique basse en dessous de 5 ng/m³. L'étude effectuée, outre la validation de protocoles de prélèvements et d'analyses, a permis de mettre en évidence une pollution atmosphérique métallique d'origine industrielle mais en milieu urbain, durant probablement depuis plusieurs dizaines d'années, et ayant des conséquences socio-économiques non négligeables (enquête épidémiologique, dépollution de jardins, pérennité de l'entreprise). Cette pollution, d'extension géographique limitée, est tout à fait comparable par son intensité (concentrations de Cadmium dans l'air et dans les sols) à celles rencontrées dans le Nord de la France ou en Belgique.

31

POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE PARTICULAIRE ET MÉTAUX LOURDS : CARACTÉRISATION DES SOURCES

M. LE FLOCH, Y. NOACK

CEREGE, UMR 6635 CNRS - Université AM III, BP 80, 13545 Aix en Provence Cedex 4, France.

Dans la perspective de l'application de la directive CEE de 1996 concernant la mesure des métaux lourds dans l'air ambiant, l'ADEME a lancé en 1999 une série d'études dans le but de valider un certain nombre de méthodes de prélèvements et d'analyses ainsi que dans celui d'avoir une idée des concentrations que l'on pouvait rencontrer dans des milieux urbains ou industriels en France. Une de ces études se situe à Port de Bouc dans la partie Ouest

de l'Etang de Berre dans le sud de la France, au bord de la Méditerranée. Cette zone industrielle, une des trois plus importantes de France, comporte de très nombreuses sources de pollution de natures très diverses, avec notamment quatre raffineries et une aciérie. Les prélèvements ont été faits avec un impacteur en cascade grand volume, équipé de supports de collection en cellulose. Les métaux lourds (Cd, Ni, Pb, V ainsi que Fe et Al) ont été analysés par absorption atomique et ICP. Des mesures de paramètres magnétiques (susceptibilité et ARI) ont également été faites. La comparaison des différents résultats analytiques avec les données météorologiques a permis de distinguer trois types d'apports :

- des apports par vents de Nord-Ouest, caractérisés par des fortes teneurs en Fer et Aluminium, surtout pour les grosses particules, associées à de fortes valeurs des paramètres magnétiques ; la masse de particules décroît des grosses vers les petites la source est probablement le pôle sidérurgique de Fos ;

- des apports par vents de Sud-Est, caractérisés par des fortes teneurs en Vanadium et Nickel, surtout sur les particules les plus petites et associées aux valeurs les plus fortes de SO₂ sur le site ; la masse de particules montrent deux maxima pour les étages correspondant aux plus grosses et aux plus petites particules ; la source est probablement le complexe pétrochimique de Lavéra ;

- des apports mixtes, avec une forte proportion de vents de secteur Nord, avec des apports importants de Plomb, associées aux valeurs les plus élevées pour le Cadmium et à la présence de Chrome ; la ou les sources n'ont pas pu être déterminées et sont peut-être un mélange de sources urbaines et industrielles.

Une nouvelle campagne de mesure associant prélèvements par impacteur et comptage de particules en fonction des conditions météorologiques permettra de préciser les sources des métaux lourds.

32

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN VEGETABLE AND SOIL SAMPLES BY EDXRF, AAS AND ASV METHODS

J. R. ESTEVEZ ALVAREZ (1*), H. JIMENEZ NAPOLES (1), A. MONTERO ALVAREZ (1), R. PADILLA ALVAREZ (1), O. MUÑIZ UGARTE (2)

1 Center of Applied Studies to Nuclear Development (CEADEN), 2 Institute of Soils (IS), Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN) Calle 30, No. 502, e/ 5ta y 7ma, Miramar, Playa, Ciudad Habana, Cuba.

Energy Dispersive X Ray Fluorescence (EDXRF), Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) and Anodic Stripping Voltametry (ASV) methods were implemented for determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in soil and vegetable samples. The conditions to apply the relative (using the Compton peak for the matrix effect correction) and absolute Emission - Transmission EDXRF methods were established. The quality of the analytical results was evaluated using different biological and non-biological Certified Reference Materials. The metrological parameters (accuracy, precision and detection limit) were calculated. The reliability of the methods was also tested, comparing the results obtained by the different Analytical Techniques. The methods were applied to study of distribution of heavy metals between sorghum plants and four types of most important Cuban soils. The influence of different additions of each metal to soils on the plant growth is also presented.

33

EFFETS D'UN APPORT ALIMENTAIRE RÉPÉTÉ DE TECHNÉTIUM-99 SUR SA FIXATION DANS LES TISSUS D'UN MONOGASTRIQUE (LE RAT)

D. BERTHOL, C. FEIDT, J. BRUN BELLUT

ENSAIA - Laboratoires Sciences Animales - 2, avenue de la Forêt de Haye - BP 172 - 54 505 Vandoeuvre-lès-Nancy

Le technétium-99 est un radioélément produit lors des réactions de fission nucléaire. Sa longue période radioactive et sa grande mobilité, en font une source potentielle de contamination des produits alimentaires. Nous avons étudié l'effet d'un apport chronique de ⁹⁹TcO₄ par voie orale sur son accumulation dans les tissus chez le rat pris comme modèle du monogastrique.

L'expérience conduite sur 98 jours a concerné 36 rats répartis en deux lots : lot 1 apports répétés de ^{99}Tc (5Bq/gPV/j) pendant 98 jours ; lot 2 : apports stoppés à 56 jours. Des rats des deux lots sont abattus régulièrement au cours de la période expérimentale pour suivre l'évolution de la fixation du ^{99}Tc .

90 à 95 % du ^{99}Tc apporté sont excrétés soit par les fèces soit par l'urine sur l'ensemble de la période d'apport. Pendant la première semaine les voies urinaires et fécales excrètent les mêmes quantités, puis l'excrétion urinaire devient prépondérante (75% du total excrété en fin d'expérience). Nous n'avons pas mis en évidence de stockage du ^{99}Tc dans les muscles, en revanche, ^{99}Tc se fixe dans les reins et le foie (moins de 1% des apports). La concentration dans les deux organes atteint un plateau au bout de 56 jours. Dès l'arrêt des apports, le taux de ^{99}Tc diminue rapidement (1/2 vie biologique : 7 jours). L'excrétion est représentée par 2 composantes : une rapide qui correspond au Tc excrété dans l'urine dans les premiers jours, sans doute toujours sous forme minérale, et une plus lente qui pourrait laisser penser qu'une part du Tc a été métabolisée. Le ^{99}Tc se fixe aussi dans les poils et dans la thyroïde. Les concentrations augmentent pendant toute la période d'apport. L'arrêt n'entraîne pas de diminution notable des concentrations en ^{99}Tc pendant les semaines qui suivent.

34

METHODS FOR STABILIZATION OF TRITIUM WASTES

I. KOMOV, G. OSTAPENKO, B. MITSYUK

State scientific Center of environmental radiogeochemistry, Department of Non-metallic deposits, 03680, 34a, Palladin av., Kyiv, Ukraine.

In moisture consist systems at interaction of a material with tritiated by water are possible physical and chemical isotopic-exchange processes. In the sorption process, materials such as vermiculite, clay or diatomaceous earth can be used to adsorb measured quantities of tritiated liquid. Tritium accumulation occurs on the surface and in the interlayer spaces of clay minerals and also in their structural OH-groups. In the "water-mineral" system, equilibration of tritium concentrations between water and OH-groups, free- and interlayer water of clay minerals takes place. Tritium absorption effect had been marked in palygorskite-alkaline type interaction. We examine the current knowledge of the phase equilibria, crystallography, thermochemistry and kinetics of reaction for calcium sulphate; the sorptive capacity of anhydrite for radionuclides; and effects of radiation on anhydrite and related phases; development of a method for tritium water adsorption by clay minerals, zeolites and other natural adsorbents and the following chemical binding of the adsorbed tritium in the crystal structure matrices of minerals resulted from hydration of additional compounds ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, CaO , etc.) mixed with the adsorbents; development of a forming technique for rocks made of the matrix materials with the entrapped tritium and elaboration of protective self-packing layers (barriers) for these blocks and other purposes, which will self-pack in case of water leakages using hydration reactions for the conversion of relatively weakly fixed adsorbed tritium he chemically bound one in mineral crystal matrix. As a result, tritium water will be bound much more rigidly than the merely adsorbed one. Consequently, mineralogical and geochemical barriers containing clay minerals and adding sulphate or heat treatment should be more effective than ones using only clay minerals

35

VALORISATION DE POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE PAR VOIE HYDROMÉTALLURGIQUE

Nathalie LECLERC, Eric MEUX, Jean-Marie LECUIRE

Laboratoire d'électrochimie des matériaux, Université de Metz, île du Saulcy, 57045 Metz Cedex

Le recyclage de l'acier en four électrique génère des poussières constituées majoritairement d'oxydes de fer mais contenant également d'autres métaux tels que le zinc ou le plomb. Ces co-produits, difficilement recyclables en l'état dans l'industrie sidérurgique, sont, soit traitées par voie pyrométallurgique (four Waelz) afin d'en extraire le zinc et le plomb, soit stockées en Centre d'Enfouissement Technique de classe I après stabilisation par des liants hydrauliques. Le premier procédé ne permet pas une valorisation totale des poussières tandis que le second, très coûteux, n'est philosophiquement plus acceptable au regard de l'épuisement de certaines ressources minières de la planète. On estime à 5 M Tonnes/an la production mondiale de poussières, ce qui constitue un gisement de zinc d'environ 900 000 Tonnes/an, métal dont les réserves naturelles ne permettent plus qu'une vingtaine d'années d'exploitation. L'objectif de ce travail est la mise au point d'un procédé hydrométallurgique permettant

l'extraction totale du zinc et du plomb en laissant intacte la matrice ferreuse qui pourra être valorisée en sidérurgie. La composition chimique des poussières varie selon le type de ferrailles recyclées (aciers au carbone, aciers alliés, aciers ayant subi des traitements de surface). Les formes minéralogiques majoritairement présentes dans ces poussières sont, divers oxydes de fer, de la zincite ZnO, des formes combinées ZnFe₂O₄ ou encore PbOHCl. Dans un premier temps, une opération de lixiviation sélective du zinc et du plomb est réalisée en utilisant une forme protonnée de l'anion nitrilotriacétate. La totalité du zinc présent sous forme de zincite ZnO est extraite à température ambiante en 30 minutes, pour des concentrations en réactif n'excédant pas 1 M. Le taux de lixiviation en fer est dans tous les cas inférieur à 3%. Le zinc lixivié est alors précipité sous forme de sulfure valorisable en métallurgie, tandis que le réactif est recyclé en début du procédé après protonnation. Le résidu, qui contient encore une quantité plus ou moins importante de zinc sous forme ZnFe₂O₄, composé difficilement lixiviable est traité par FeCl₃. La réaction consiste en un échange de particules O₂²⁻/Cl⁻ qui permet la destruction du ferrite de zinc et conduit à l'obtention de Fe₂O₃ et d'une solution de ZnCl₂ tous deux valorisables. Le procédé étudié conduit donc à une valorisation totale des poussières d'aciérie en sidérurgie et en métallurgie. Il utilise des technologies simples, consomme peu d'énergie et ne génère pas de polluants secondaires. De plus, il est modulable selon la composition des poussières et adaptable à d'autres types de déchets.

36

PHOTODÉGRADATION SÉLECTIVE DE MOLÉCULES ORGANIQUES DANS L'EAU

Antoine PISCOPO, Didier ROBERT, Jean-Victor WEBER

Laboratoire de Chimie Industrielle de l'Université de Metz, Rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold, France

Ces 20 dernières années, la dégradation photocatalytique de différents composés organiques toxiques (en particulier les pesticides, herbicides et fongicides) a été proposée comme un procédé prometteur pour la décontamination des eaux de surface et des eaux souterraines. Le principe de cette technique repose sur l'irradiation du photocatalyseur (TiO₂) par un rayonnement U.V. (solaire ou artificiel) d'une longueur d'onde inférieure à 400 nm. Il y a création de radicaux hydroxyles °OH à la surface du TiO₂, qui vont dégrader les molécules organiques (dégradation indirecte). L'adsorption des polluants organiques sur le semi-conducteur joue un rôle majeur et l'étude de l'interaction catalyseur-molécules organiques est donc fondamentale pour la compréhension des mécanismes de photodégradation.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption et à la photodécomposition catalytique de deux composés aromatiques seuls et en mélange, l'un ayant une très faible affinité avec le TiO₂ : la benzamide (Ba), l'autre au contraire s'adsorbant assez fortement sur le catalyseur : l'acide parahydroxybenzoïque (4-HBz). Nous avons montré qu'il y avait probablement deux mécanismes d'oxydation des composés organiques à la surface du TiO₂ soumis à une irradiation, les deux coexistant à l'interface solide liquide : TiO₂/H₂O. Les polluants fortement adsorbés réagiront avec les trous h⁺ de la surface et les radicaux hydroxyles adsorbés et s'il y a concurrence c'est la molécule qui a la plus grande affinité pour le catalyseur qui sera dégradée en premier. Dans d'autre cas (comme la benzamide) l'interaction avec la surface du TiO₂ est beaucoup plus faible, elle se fait sans doute à la limite de l'interface liquide/solide. C'est pourquoi la dégradation doit se faire exclusivement par les °OH et non par les h⁺ trop éloigné de l'interface. La dégradation sera complètement inhibée par tout ce qui fera écran entre la molécule et l'interface solide/liquide. Ce phénomène pourra être mis à profit pour dégrader sélectivement une molécule dans un mélange, par exemple à la fin d'une synthèse pharmaceutique.

37

EXPOSURE TO Mn AND MINERAL METABOLISM

Pascale MISSY (1), Marie-Claire LANHERS (1), Lisiane CUNAT (1), Michel JOYEUX (2), Daniel BURNEL (1)

1. Laboratoire de Chimie et de Toxicologie des Métaux, Département Environnement et Santé Publique, Faculté de Médecine, Université Henry Poincaré, Nancy I, 9, Avenue de la Forêt de Haye, BP 184, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France. 2 S.E.R.E.S., Département Environnement et Santé Publique, France.

A subchronic treatment of manganese chloride (MnCl₂) was administered to rats by intraperitoneal route (i.p.) (6 mg Mn/kg of body weight/day) or oral route (p.o.) (75 mg Mn/kg of body weight/day) for 4 weeks. After a 2-week interval, different tissues plus the blood were sampled. An increase of manganese (Mn) concentrations was observed in most of the tissues, particularly in the nervous system (brain and spinal cord) and in femur, with the exception of liver, adrenal glands and esophagus by i.p. treatment and liver, jejunum, ileum and adipose tissue

by p.o. Tissue accumulation of Mn was greater by i.p. treatment. During each of the 2 treatments, urinary and fecal excretion of Mn increased.

The presence of Mn observed in whole blood, bone marrow and spleen, after i.p. treatment, could be explained by the existence of competition between iron (Fe) and Mn, that may appear, notably, as a disturbance in the functioning of the respiratory chain in the cells (incomplete O₂ reduction and formation of free radicals and oxygenated compounds) and leading to cellular degeneration. In these experimental conditions, no obvious competition could be observed with zinc (Zn) and copper (Cu). Despite a large accumulation of Mn in the bones, no disturbance of the phosphorus-calcium metabolism was observed.

38

STUDIES ON CHELATION OF MANGANESE

Pascale MISSY (1), Marie-Claire LANHERS (1), Yves GRIGNON (3), Michel JOYEUX (2), Daniel BURNEL (1)

1. Laboratoire de Chimie et de Toxicologie des Métaux, Département Environnement et Santé Publique, Faculté de Médecine, Université Henry Poincaré, Nancy I, 9, Avenue de la Forêt de Haye, BP 184, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France. 2. SERES, Département Environnement et Santé Publique. 3. Laboratoire d'Anatomie Pathologique

This work deals with new chelating agents of manganese (Mn). Out of the 24 compounds chosen for our study, 6 polyaminopolycarboxylic acids proved to be efficient for displacing Mn bound to serum bovine proteins in vitro: TTHA, DTPA, DPTA, DPTA-OH, HBED, EDTA (mobilization > 50 %).

The 5 first compounds were then tested in vivo on rats pre-treated with MnCl₂. They exhibited only slight to moderate efficacy to diminish Mn in tissues and were ineffective on increased Mn concentration in blood; in addition, they had different and specific mobilizing effects on other essential elements (Fe, Zn, Cu).

Their limited efficacy in vivo could be due to the formation of very stable complexes between Mn²⁺ and different molecules such as hemoglobin and certain cytochromes, in place of Fe²⁺. This could disturb the functioning of the cellular respiratory chain, leading to an incomplete reduction of O₂ with formation of free oxygenated radicals, reduction in the energy supply and disturbance of the cytochromes renewal mechanism. All of these phenomena could accelerate cellular degeneration and explain the lack of efficacy of the chelating agents towards Mn neurotoxicity (Parkinson-like syndrome).

39

ANTIMONY IN NATURAL AQUATIC SYSTEMS: A FREQUENTLY OVERLOOKED POLLUTANT

Montserrat FILELLA (1), Nelson BELZILE (2), Yu-wei CHEN (2), Tian-Long DENG (3)

1. Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry, University of Geneva, Quai Ernest-Ansermet 30, CH-1211 Geneva 4, Switzerland. 2. Department of Chemistry and Biochemistry, Laurentian University, Sudbury, Ontario P3E 2C6, Canada. 3. Department of Applied Chemistry, Chengdu University of Technology, Chengdu, P. R. China

A good deal of research on geochemical and biogeochemical processes in natural waters has been and continues to be devoted to trace elements, particularly transition metals. Rather less attention has been paid to the so-called metalloid elements. Among them, Sb is the one that has received the scantiest attention. Antimony exists in two oxidation states (III and V) in environmental, biological and geochemical samples.

This communication presents:

- A comprehensive analysis of all published concentration data on Sb in freshwater and marine systems. Typical concentrations of Sb in non polluted freshwaters are less than 1 ppb. However, in the proximity of anthropogenic sources, concentrations can reach up to 100 times natural levels. Antimony concentrations in oceans range around 300 ppt. Studies presenting speciation data indicate the dominance of Sb(V) over Sb(III) in oxic environments. However, thermodynamically unstable Sb(III) has also been detected in oxic systems. The presence of oxidised species in anoxic media where Sb should be completely present in the trivalent form, has also been reported. The scarce data available do not allow definitive conclusions to be drawn regarding the

oxidation state of Sb in the different natural aquatic systems. Similarly, questions remain open concerning the importance of dissolved versus particulate phases or the role of organic matter complexation in antimony speciation and fate.

- First results obtained from application of a sensitive and interference-free analytical procedure developed for Sb speciation in sediments and lake water samples. The method is based on the use of 8-hydroxyquinoline as an agent to eliminate interferences from transition metals in the determination of Sb by HG-AFS.

- A critical appraisal of published stability constants for antimony complexation in aqueous solution. The set of constants included in the database of a widely-used speciation code (MINTQA2) will be analysed. The best set of constants to be used in speciation calculations, as well as the criteria followed to choose them, will be given.

40

THE EFFECTS OF ALUMINUM, IRON, CHROMIUM, AND YTTRIUM ON RAT INTESTINAL SMOOTH MUSCLE *IN VITRO*

Lisiane CUNAT (1), Hervé MEMBRE (2), Luc MARCHAL (2), Marc CHAUSSIDON (3), Daniel BURNEL (1)

1. Laboratoire de Chimie et Toxicologie des Métaux, Département Environnement et Santé Publique, Faculté de Médecine, Université Henri Poincaré, Nancy I, 9 avenue de la Forêt de Haye, B.P. 184, 54505 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France. 2. Laboratoire d'Histologie et de Microscopie Electronique, Faculté de Médecine, Université Henri Poincaré, Nancy I, 9 avenue de la Forêt de Haye, B.P. 184, 54505 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France. 3. Centre de Recherches Péetrographiques et Géochimiques - CNRS, 15 rue Notre Dame des Pauvres, B.P. 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France

There is a little information available regarding the factors that control and modulate the absorption of non essential and potentially toxic trace elements from the gastrointestinal tract. One element of interest is aluminium, since orally administered aluminium compounds have been shown to be toxic, at least in individuals with compromised renal functions. Indeed, elevated levels of aluminium in brain and bone have been associated with several neurological diseases and osteodystrophic lesions in hemodialyzed uremic patients.

The present work was carried to characterize the influence of aluminium on the peristaltic activity in the rat intestine by the isolated organ technique. Furthermore, a number of others ions : iron, chromium and yttrium, have been studied. These metals were chosen because they were chemically similar in terms of trivalent cations and their affinity constants for different molecules. The metals tested modify the intestinal movements: aluminium, chromium and yttrium cause a decrease of amplitude, while iron showed no effect.

By use of microscopic techniques, the presence of yttrium hydroxide was observed in the intestinal tissues. Iron also appears as a precipitate outside of the intestinal serosal, which may explain why iron did not modify the peristaltism. Chromium and aluminium were not apparent to microscope, despite being detected and quantified in the tissues by means of atomic emission spectrometer. We conclude that the trivalent ions of these elements may operate differently on the mechanisms of intestinal contractions: yttrium precipitates in intercellular spaces, iron precipitates outside the intestines, and chromium and aluminium remain in solution and are distributed homogeneously in the smooth intestinal muscle.

41

BIOAVAILABILITY AND INTESTINAL ABSORPTION OF ALUMINUM IN RATS

Lisiane CUNAT (1), Marie-Claire LANHERS (1), Michel JOYEUX (2), Daniel BURNEL (1)

1. Laboratoire de Chimie et Toxicologie des Métaux, Département Environnement et Santé Publique, Faculté de Médecine, Université Henri Poincaré Nancy I, 9 avenue de la Forêt de Haye, B.P. 184, 54505 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France. 2. S.E.R.E.S.

Aluminum is an ubiquitous element, which is naturally present or anthropogenetically introduced in our environment. It is now generally accepted that aluminum is the toxic etiologic factor in several dialysis-related diseases (dialysis encephalopathy, osteomalacia, microcytic anaemia) and plays a possible role in various other disorders (Alzheimer's disease, amyotrophic lateral sclerosis). Because aluminum-containing chemicals are widely used in medicine, food additives, and cosmetics and are added to tap water in some areas as a flocculating

agent during the water purification process, it is important to study factors that might increase the absorption of aluminum across the gastrointestinal barrier.

In the present investigation, the deposition of aluminum in intestinal fragment and the appearance in blood were studied in a perfused rat intestine in situ during 1 h with several aluminum forms (16 mM). We observed that aluminum absorption was positively correlated with the theoretic affinity of aluminum and the functional groups of the chelating agent. The digestive absorption of aluminum after ingestion of organic compounds is more important than after ingestion of mineral compounds, with the following order: Al citrate > Al tartrate, Al gluconate, Al lactate > Al glutamate, Al chloride, Al sulfate, Al nitrate. Absorption depends on the nature of the ligands associated with the Al^{3+} ion in the gastrointestinal fluid. The higher the aluminum retention in intestinal fragment, the lower the absorption and appearance in blood. However, the higher aluminum concentration is always in the jejunal fragment because of the influence of pH variation on this fragment.

Another objective of the present study is to determine the influence of several parameters on aluminum citrate absorption : with aluminum concentration from 3.2, 16, 32, to 48 mmol/L, media containing 3, or 6 mmol Ca/l, with or without phosphorus or glucose. It is concluded that aluminum is absorbed from the gastrointestinal tract by (1) a paracellular energy independent and non saturable route, mainly used for high aluminum concentration, which is modified by extracellular calcium, and (2) a transcellular and saturable route, the aluminum level was not modified with enhancement of aluminum quantity in intestinal lumen. This pathway can be similar with calcium transfer through the intestine and is energy dependent because of a decrease of aluminum absorption that follows the removal of glucose and phosphorus.

42

CARACTÉRISATION ET ADSORPTION DE MÉTAUX TOXIQUES SUR UN RÉSIDU LIGNOCELLULOSIQUE EN VUE D'UNE APPLICATION À LA DÉPOLLUTION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

J. BOUANDA, L. DUPONT, J. DUMONCEAU, M. APLINCOURT

GRECI-UFR des Sciences Exactes et Naturelles, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2

Le but de ce travail est de valoriser un résidu lignocellulosique issu de fractionnement de son de blé en étudiant ses potentialités comme biofiltre pour l'épuration des effluents industriels.

Nous avons mis au point un traitement du son naturel ayant pour but d'éliminer l'hémicellulose, les sucres et les substances de bas poids moléculaires. Ce traitement consiste à effectuer des lavages successifs par de l'acide sulfurique concentré et par de la soude. Nous obtenons ainsi un solide insoluble dans une gamme de pH comprise entre 2 et 9.

La caractérisation du solide obtenu a été faite par des techniques spectroscopiques (XPS, IR), la concentration des sites actifs de surface a été déterminée par des titrages protométriques en milieu aqueux et non aqueux. Nous en avons ainsi déduit la concentration des sites types carboxyliques. La capacité de rétention des cinq cations métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) a été étudiée par la méthode des " batches " en fonction du pH, nous nous sommes également intéressés à l'influence sur la sorption de ligands inorganiques tels que les phosphates et les chlorures.

Les effluents industriels de la région Champagne-Ardenne contiennent en grande quantité du calcium, donc l'effet de cet ion compétiteur a du pris en compte pour prédire l'adsorption des cations polluants sur le biofiltre.

Les résultats de sorption sont modélisés afin d'apporter un caractère prédictif de la capacité du biofiltre à dépolluer les effluents selon leur composition.

43

ÉVALUATION DE LA CUPRITE (Cu_2O) COMME MATÉRIAU DE PIEGEAGE DES ESPÈCES RADIOACTIVES DU SÉLÉNIUM

Jérôme DEVOY, Alain WALCARIUS, Jacques BESSIERE

Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, Université H. Poincaré, Nancy I, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France.

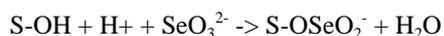
Dans le cadre d'un stockage en couche géologique profonde, les radioéléments anioniques, comme les espèces du sélénium, ne seraient que faiblement retenus par une barrière ouvragée argileuse [Oscarson et al (1986)]. Afin d'optimiser la capacité de piégeage d'une telle barrière vis-à-vis des espèces anioniques, des études prospectives sont menées pour rechercher des additifs qui permettraient de les immobiliser. Nous nous sommes intéressés aux oxydes et sulfures de cuivre (CuO, Cu₂O, CuS et Cu₂S) et nous présentons ici les résultats obtenus lors de l'étude des mécanismes d'accumulation des ions sélénite sur la cuprite (Cu₂O). L'isotherme d'adsorption du Se(IV), construite en fonction du pH, présente deux parties distinctes auxquelles correspondent différents mécanismes de fixation :

- En milieu acide, la réaction observée conduit globalement à une dismutation de Cu₂O qui, en présence de Se(IV), se poursuit par la précipitation de sélénite de cuivre (II) :



Cette réaction est rapide : l'équilibre est atteint en moins de dix minutes. La diffraction des rayons X, l'analyse XPS et la microscopie électronique à balayage (MEB) avec analyse EDX ont permis d'identifier le précipité comme étant de la chalcomérite (CuSeO₃, 2H₂O).

- En absence de proton, les phénomènes sont plus complexes. Pour un temps de réaction très court (5 min), seul un mécanisme d'adsorption se produit :



Celui-ci se traduit par une relation linéaire de la quantité accumulée en sélénite sur Cu₂O en fonction de la teneur de Cu₂O en suspension. Pour un temps de réaction plus long (450 heures, c'est à dire celui nécessaire pour atteindre l'équilibre), un autre processus s'ajoute à l'adsorption. Il s'agit d'une réaction chimique entre le produit d'oxydation de la cuprite, Cu(OH)₂(s) et la forme protonée du sélénite, HSeO₃⁻, selon la réaction suivante :



La formation de Cu(OH)₂(s) a été observée par XPS et la présence de HSeO₃⁻ provient d'une réaction acide-base entre les ions SeO₃²⁻ et les groupements hydroxyle superficiels de la cuprite, mise en évidence par titrage. L'influence des ions chlorure sur l'accumulation des sélénites sur Cu₂O a été envisagée et dépend sensiblement du mécanisme de fixation. Les ions chlorure ont une influence sur la précipitation des sélénites sur Cu₂O à pH acide qui se traduit par la formation de CuCl. Ils n'ont qu'un effet peu marqué sur le processus d'adsorption par compétition au niveau des sites de fixation. La présence de 250 fois plus de chlorure que de sélénite ne réduit que de 50 % l'adsorption des sélénites. Pour ce qui est du processus de précipitation de surface (en milieu basique), il n'est affecté par la présence de chlorure que par le biais d'une limitation de l'oxydation de surface de la cuprite en Cu(OH)₂(s), qui se traduit par une limitation de la quantité de sélénite accumulée.

Référence : Oscarson D.W. , Miller H.G. et Watson R.L. , AECL 9068, 1986.

44

LE NONANOATE DE SODIUM : AGENT DE PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES MÉTAUX DANS LES EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

Franck PENELIAU, Eric MEUX, Jean-Marie LECUIRE

Laboratoire d'électrochimie des matériaux, île du Saulcy, 57045 Metz Cedex, France.

L'industrie du traitement de surface génère chaque année, en France, environ 190.000 tonnes de boues d'hydroxydes métalliques qui résultent du traitement physico-chimique appliqué aux effluents liquides contenant des cations métalliques. Ce traitement consiste à neutraliser l'acidité des effluents et à précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes métalliques en utilisant l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂. On réalise ensuite une séparation solide-liquide sur filtre-pressé. La quasi-totalité des gâteaux de filtre-pressé obtenus sont dirigés vers des Centres d'Enfouissement Technique de classe I. Depuis le 1^{er} avril 1998, ces déchets doivent être stabilisés avant mise en décharge, ce qui alourdit considérablement le coût de leur gestion. L'objectif de notre travail est de substituer à la précipitation globale des hydroxydes métalliques, une précipitation sélective permettant la valorisation de

l'ensemble des métaux présents dans les différents effluents. L'utilisation de réactifs tels que les carboxylates apparaît comme une voie nouvelle et originale.

Les carboxylates métalliques à longue chaîne sont des substances d'une importance commerciale considérable qui trouvent des applications dans des domaines très variés (peintures, encres, agents de lubrification, agent de stabilisation de certaines matières plastiques, fongicides, catalyseurs, additifs de certains carburants, agents anti-corrosion). Les carboxylates forment avec de nombreux cations des sels très peu solubles, généralement bien cristallisés et aisément récupérables, soit par filtration, soit par flottation.

Notre étude porte sur la valorisation de bains acides de décapage (HCl , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) qui constituent le plus important tonnage des déchets liquides issus de l'industrie du traitement de surface. Elle met en évidence la possibilité de précipiter sélectivement le fer du zinc. Après une pré-neutralisation du bain, on réalise la précipitation sélective du fer à l'aide d'une solution de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ obtenue par neutralisation de l'acide nonanoïque (ou pélargonique). Les opérations de précipitation sélective peuvent être suivies par pHmétrie ou potentiométrie. Il apparaît que le fer est précipité sélectivement, aboutissant :

- d'une part à un gâteau de nonanoate de fer(III) contenant moins de 0.4% du zinc total et plus de 99% du fer total; - d'autre part à une solution concentrée en zinc dont la teneur en fer est de l'ordre du mg/L.

Chacun métal peut alors être redirigé vers sa métallurgie d'origine. Le carboxylate de fer(III) peut subir une dégradation thermique à une température voisine de 450°C permettant d'aboutir à un mélange d'oxydes de fer, constitué majoritairement de magnétite Fe_3O_4 valorisable en sidérurgie. La solution de chlorure de zinc peut être valorisée dans l'état, mais il est également possible de récupérer le métal soit par précipitation de l'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$, soit par électrolyse. Les études poursuivies actuellement au laboratoire visent à généraliser l'utilisation des carboxylates à d'autres types de mélanges en exploitant toutes les possibilités qu'offre la famille de ces composés.

45

CARACTÉRISATION ÉLÉMENTAIRE DES ÉMISSIONS D'UNE FONDERIE DE Pb ET DE Zn.

Esperanza PERDRIX (1), Fabien SUCHAUD (1), Yann BATONNEAU (2)

1. Ecole des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai cedex, France. 2. USTL, LASIR UPR-CNRS 2631, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'un Programme de Recherches Concertées (P.R.C.), centré sur "l'étude d'un secteur pollué par les métaux". Cette pollution métallique tire son origine des émissions de poussières provenant d'un site métallurgique de production de plomb et de zinc, installé dans le secteur d'étude depuis plus d'un siècle. Nous avons cherché à établir la composition élémentaire de ces poussières, dans le but d'aider à l'évaluation des risques. Le site métallurgique comportant plus de soixante cheminées, il s'est avéré impossible d'obtenir les soixante échantillons de poussières nécessaires pour obtenir une vue complète des émissions industrielles. Nous avons cependant analysé plusieurs échantillons de poussières industrielles, représentatifs des émissions de trois unités importantes (agglomérations plomb et zinc et haut-fourneau de plomb).

Par ailleurs, pour obtenir une vue plus globale des émissions du site, nous avons effectué des prélèvements de poussières en suspension dans l'environnement, à un kilomètre de l'usine. Ces échantillons de poussières atmosphériques présentent un gradient de durée d'exposition aux vents de SO-SSO, secteur où se situe le site métallurgique. Vingt-six éléments ont été analysés par ICP-AES (sauf Hg par spectrométrie d'absorption atomique de vapeurs froides): des éléments traces (Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ge, Hg, In, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn) et des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Ti).

Les résultats relatifs aux poussières en suspension montrent que deux familles d'éléments peuvent être distinguées, selon que leurs teneurs augmentent ou non lorsque les vents proviennent de SO-SSO. Par ailleurs, au sein d'une même famille, les éléments se répartissent en groupes d'éléments fortement inter-corrélés. Ainsi, dans la famille des éléments dont les teneurs augmentent avec la durée d'exposition aux vents de SO-SSO, on trouve trois groupes, sans doute liés à des étapes différentes du procédé métallurgique:

- groupe 1 (As, Cd, Pb, Zn), lié aux unités d'agglomération et aux haut-fourneaux;
- groupe 2 (Ag, Bi, Cu, Mg, Na, P), lié à l'unité de raffinage de plomb;
- groupe 3 (In, Sn), lié à l'unité de récupération d'indium.

Ces résultats confirment ceux d'une étude antérieure portant sur la contamination des sols du secteur (Sterckeman et al., 1997). En effet, seuls les éléments des trois groupes précités ont été retrouvés dans les sols du secteur à des teneurs supérieures à celles de sols témoins.

46

ASSESSMENT OF THE CHEMICAL STATUS OF WASTE BANK SUBSTRATA FROM ORE MINING AND ITS IMPACT ON THE SOIL BIOGENITY

Maria G. SOKOLOVSKA (1), Maya NOUSTOROVA (2), Michele GAIFFE (3), Alexander DELKOV (1)

1. Forest Research Institute, BAS; 132, Kliment Ohridski Blvd.; 1756 Sofia, Bulgaria. 2. University of Forestry; 10, Kliment Ohridski Blvd.; 1756 Sofia, Bulgaria. 3. University of "Franche-Comte"; 25000 Besancon, France.

The continuous economic human activity leads to the dispersion of the chemical elements in the biosphere and as a consequence to pollution of the environment. This is a basic problem for regions where there has been an active ore mining process in the past (1960-1970) and huge quantities of processed rock mass has been stored on the soil surface.

An object of the present investigation was the waste bank from an open iron ore production in the outskirts of Sofia, Bulgaria. As a result of the opening of the ore the fertile soil layers have remained on the bottom (20-25 m in depth) and the surface is covered by huge rocky layers from a big depth composed by red, red-brown sandstones and grey-green clays, poor of nutrients, with worsened water-physical properties, enriched with metals freed by their weathering. A big part from these metals (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd) are included again in the soil formation processes in these damaged terrains. Because of their steep slopes, which are a precondition for strong erosion, another part of the metals is transported by the surface waters. The predomination of rough pores in the substrata makes possible the fast runoff of the water through infiltration together with a part of the heavy metals.

On the base of the carried out studies on the fertility of the soil substrata through some of their chemical (organic, acidity, toxic elements) and microbiological indices (heterotrophic block of the microflora), an assessment was made of the site conditions, the degree of the microelements (biogenity of the substrata), speed and direction of the mineralisation processes with a view of the level of soil formation in these industrial waste banks and the future management of the plantations on them (*Robinia pseudoacacia L.*). During the study of the waste banks substrata, due to their anthropogenic origin, in connection with the development of the soil formation processes, a special attention was paid to the exchange cations (Ca, Mg, K), the reaction of the soil solution (pH), the sorption and migration of the ions of the heavy metals (Fe>Mn>Pb>Zn>Cu>Cd), of the microbiocoenosis as indicator of the microbiological status of the substrata.

It was proved that the carried out forest biological reclamation, as a result of the good knowing of the ecological properties of the soil substrata and the biology and ecology of the used tree species, has a favourable effect on these degraded terrains. It is expressed through the following: increased accumulation of organic matters through biological way in the surface layers; initial formation of real humus horizon; the chosen tree species (*Robinia pseudoacacia L.*) is with high adaptive properties and possibilities for development; favourable increasing of the contents of assimilation forms of nitrogen (N); keeping of relatively low values of the correlation C:N and higher degree of transformation of the organics; reduction of the strongly alkaline reaction of the substrata under the influence of the tree vegetation; observation of processes of self-cleaning of the soil substrata from heavy metals under the influence of the different groups soil micro-organisms, which increases the soil formation processes in these damaged terrains.

47

POLLUTION EN PLOMB D'ORIGINE NATURELLE DANS LES SOLS DU MORVAN : APPORT DE LA SYSTEMATIQUE Pb-Pb POUR L'ÉTUDE DES PROCESSUS DE TRANSFERT D'UN ÉLÉMENT MÉTALLIQUE

S. PHILIPPE (1), J. LEVEQUE (2), D. BAIZE (3), U. HAACK (4), J. SCHASTOK (4)

1. LABEL-UPRES-A 8013, MREN - Université du Littoral Côte d'Opale, 32 Avenue Foch, 62930 Wimereux, France. 2. GéoSol, C.S.T., Université de Bourgogne, 6 Bd Gabriel, 21000 DIJON, France. 3. INRA Orléans, Département Environnement et Agronomie, Unité Science des sols, BP 20619, 45166 Olivet Cedex. 4. I.G.L., Justus Liebig Universität, Senckenbergstrasse 3, D-35390 GIESSEN, RFA.

La forêt de Belle-Verne à proximité d'Avallon (Morvan) se situe sur des formations d'âge liasique affectées par des minéralisations filoniennes à fluorine et présentant des teneurs élevées en métaux (Pb, Zn, Ni, Cd...).

Quatre sols forestiers prélevés dans cette zone ont été étudiés afin de comparer les variations de signature isotopique du plomb avec la profondeur et de comprendre les éventuels processus contrôlant sa distribution. Ces sols ne présentent pas de corrélation simple entre la teneur en carbone organique et la teneur en plomb ou en autres métaux.

Les deux premiers sols, se caractérisant par des teneurs en Pb relativement élevées (50 à 500 ppm) présentent, au premier abord, des compositions isotopiques du plomb relativement homogènes et radiogéniques ($0.81980 < {}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} < 0.82397$) quelque soit la profondeur, traduisant la domination du plomb naturel (ou géogène) sur l'ensemble du profil. De plus, les compositions isotopiques obtenues sont en bon accord avec les données réalisées sur certaines minéralisations filoniennes à fluorine (Marcoux, 1986). Cependant, une analyse plus fine permet d'observer, dans les deux cas, une composition isotopique du plomb légèrement moins radiogénique dans les dix premiers cm de la colonne de sol, interprétée comme correspondant à un mélange entre plomb naturel et un plomb de pollution. De même, s'individualisent des zones de mélanges ou des paliers de composition isotopique homogène.

Les deux autres sols caractérisés par des teneurs plus faibles en plomb (32-15 ppm) présentent, quant à eux, des rapports isotopiques généralement moins radiogéniques (en particulier pour le sol développé directement sur granite : $0.83149 < {}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} < 0.83950$), mais également une variation des compositions isotopiques bien plus importante. Les compositions les moins radiogéniques se situent dans les horizons supérieurs traduisant la présence d'un plomb de pollution (un des profils se situe en bordure d'autoroute). L'influence de ce dernier décroît avec la profondeur mais est décelable jusqu'à au moins 30 cm.

L'analyse isotopique du plomb de ces sols confirme que cet élément peut migrer en profondeur dans certaines conditions comme l'avaient déjà montré Erel et al. (1994) Lévêque et al. (en prep.). Cette étude montre également, qu'en dépit d'un fond géochimique élevé, il est possible de déceler une contribution en plomb, même faible, liée à une pollution vraisemblablement atmosphérique, et de déterminer sa progression dans le sol. La systématique Pb-Pb se révèle donc être une méthode performante pour l'étude des sols pollués par cet élément métallique, caractéristique comme d'autres métaux lourds des pollutions anthropiques.

48

COMPUTER MODELLING OF METAL ION - HUMIC COMPLEXATION BY A LINEAR DIFFERENTIAL EQUILIBRIUM FUNCTION AND INCORPORATION INTO MINTEQA2 SPECIATION CODE

Christophe HUBER (1), Montserrat FILELLA (2), Raewyn M. TOWN (3)

1. School of Chemistry, The Queen's University of Belfast, Belfast BT9 5AG, Northern Ireland and ECPM, Rue Becquerel 25, F-67087 Strasbourg. 2. Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry, University of Geneva, Quai Ernest-Ansermet 30, CH-1211 Geneva 4, Switzerland. 3. School of Chemistry, The Queen's University of Belfast, Belfast BT9 5AG, Northern Ireland.

Humic substances are natural heterogeneous complexants that are ubiquitous in natural waters and play an important role in buffering metal ion concentrations. They contain a large number of different metal ion binding sites due to the variety of processes to which they are subjected (e.g. adsorption, polymerisation, oxidation, biological transformation etc...). Moreover the physicochemical properties of sites can also differ due to their polyfunctionality (ability to bind to different compounds), their polyelectrolytic character and/or geometry (both result in adsorption of various compounds due to electrostatic attractions or geometry adaptations).

Therefore, metal ion complexation by natural organic matter may be better described by a continuous function that takes into account the variation of binding energies with metal ion loading. For example, the Differential Function (DEF) model considers decreasing K values as the metal ion loading increases. In practice, for natural heterogeneous complexants, a linear log-log relationship is observed. We have developed a program, MODELm, which implements this linear DEF model. The concentration of sites corresponding to a given K value is calculated by an iterative procedure, commencing with the most strongly binding sites; progressively weaker sites become saturated as the calculation proceeds. The MODELm also incorporates a user-updateable database of linear DEF parameters for various metals, at different pH values.

For modelling of metal ion complexation in natural waters, the speciation code MINTEQA2 is widely-used (distributed freely by the USEPA). This program considers a wide range of interactions between metal ions and ligands and includes redox couples, components subject to dissolution or precipitation and some gas phases. However, one of its main current limitations is the inadequate description of metal - organic matter interactions. Therefore we created an adapted form of MODELm, ADD_FULVICSPECIES, which allows the DEF model to be easily integrated into MINTEQA2. This permits the contribution of natural heterogeneous ligands to metal ion speciation to be more reliably evaluated.

MINTEQA2 v4.0 is the result of years of enhancements and adaptations made in piece-meal fashion by different programmers (the oldest codes still in MINTEQA2 v4.0 are from 1976 whereas the latest version additions are from 1999). Moreover, the former program codes were written in FORTRAN 77, while the last enhancements have been written in FORTRAN 90. This leads to an ungainly mixture of FORTRAN language styles. Incorporation of MODELm into MINTEQA2 necessitated the conversion of MINTEQA2 and PRODEFA2 codes to ELF90 language, i.e. a "more disciplined FORTRAN". This exercise has highlighted some interesting implicit assumptions and errors in these codes, and we give hints to improve and implement new subroutines.

49

CARACTÉRISATION ET QUANTIFICATION DES APPORTS FLUVIAUX AU COURS D'UN ÉPISODE PLUVIEUX

Claire GERMAIN, Yves LUCAS, Céline LAMORTE

Laboratoire d'Etude des Echanges Particulaires aux Interfaces, Université de Toulon et du Var, Avenue Georges Pompidou, BP 56, 83162 La Valette Cedex

L'expansion et l'intensification des activités humaines sont à l'origine de l'accroissement de la charge polluante dans les rivières. Alors que de nombreuses études sont effectuées sur les grands fleuves de France tels que la Seine et le Rhône, peu sont réalisées sur les petites rivières côtières dont les apports à la mer jouent pourtant un rôle majeur. De plus, bien que la pollution apportée par les eaux de ruissellement pluvial en milieu urbain ne soit pas encore très bien étudiée, elle n'en est pas pour autant négligeable. C'est ce qu'a cherché mettre en évidence ce travail par la caractérisation et la quantification des transferts de nature minérale et organique (carbone organique, silicium, fer, aluminium) et de contaminants potentiels (carbone organique, plomb, cuivre, zinc, cadmium) d'une petite rivière côtière en milieu méditerranéen, l'Eygoutier, vers un milieu marin semi-fermé, la Grande Rade de Toulon, Var.

Des prélèvements ont été effectués de manière bimensuelle afin de caractériser le fonctionnement de base de la rivière, et lors d'un épisode pluvieux intense afin de déterminer la pollution pluviale urbaine. Deux sites caractéristiques du bassin versant de l'Eygoutier ont été retenus : l'un en zone mixte agricole et industrielle, l'autre en zone urbaine. Les résultats obtenus permettent de constater une très faible contamination des eaux de l'Eygoutier dans son fonctionnement de base, mais une augmentation significative des concentrations de tous les contaminants, exception faite du cadmium, au cours de l'épisode pluvieux. Lorsque ces dernières sont converties en flux, il apparaît que la quasi-totalité des apports polluants à la mer a eu lieu dans la première demi-heure qui a suivi le début des précipitations.

Cette étude permet également de confirmer que lors des fortes précipitations la pollution métallique dans les eaux naturelles se retrouve préférentiellement dans la fraction particulaire, et que la matière organique présente en zone urbaine une forte affinité pour les métaux. Elle permet aussi de mettre en évidence la contribution de différentes sources d'apport au sein d'un bassin versant ainsi que la contribution de bassins versants situés plus en amont.

50

EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DES MÉTAUX DANS UN SOL LORS DE L'APPLICATION DE DEUX BOUES DE CONSTITUTION DIFFÉRENTE

Véronique REVEILLE (1), Tamila MECHENTEL, Noureddine BOUSSERRHINE (1), Philippe CAMBIER (2), Évelyne GARNIER-ZARLI (1)

1. Laboratoire de Biologie des Sols et des Eaux, Université Paris-XII Val de Marne, UFR de Sciences, av du Gal de Gaulle, 94 010 Créteil cédex, France. 2. INRA Versailles.

La valorisation agricole des boues de station d'épuration constitue un moyen d'élimination appréciable de ces déchets, cependant, compte tenu de la présence de nombreux polluants, notamment des métaux lourds, leur utilisation nécessite une meilleure compréhension des processus permettant la fixation ou la libération de ces polluants dans le sol.

Peu de travaux ont porté sur l'influence de la nature des boues sur l'évolution de la répartition des métaux dans le sol. Selon le contexte géologique, industriel et humain et selon le traitement imposé aux boues, la richesse en métaux et leurs associations au sein des boues varie de façon importante. Par ailleurs la forme sous laquelle le métal sera introduit dans le sol aura une incidence sur son devenir. C'est pourquoi les impacts de l'épandage d'une boue évoluée et chaulée et d'une boue organique peu stabilisée ont été comparés sur un sol identique.

Les objectifs de ce travail étaient les suivants : caractériser le contenu en métaux les boues ; suivre à court terme l'évolution de la répartition de ces métaux lors de l'apport à un sol spécifique, en l'occurrence un sol brun andique. Le choix des métaux s'est porté sur le cuivre et le zinc en raison de leur abondance dans les boues, et sur le cadmium, en raison de sa toxicité. Les expérimentations ont été réalisées en serre sous conditions contrôlées, à un temps initial et après six mois. Cette étude a été réalisée au moyen d'une méthode de spéciation visant à extraire de façon séquentielle les métaux associés aux phases échangeable (CaCl_2 0,01M), acido-soluble (Acide acétique/acétate d'ammonium) puis de façon parallèle, les métaux associés aux phases oxydables (H_2O_2 et acide nitrique) ou réductibles (réactif de Tamm).

Les résultats ont mis en évidence la différence de répartition des métaux entre les deux boues, et ce notamment pour le cuivre. Ces différences sont imputables aux phases distinctes qui les constituent. L'apport de ces boues au sol étudié a montré, outre un enrichissement global en métaux, un changement immédiat de leur extractabilité due aux variations des conditions physico-chimiques. Par ailleurs, au bout de six mois, avec l'élimination progressive de la boue (minéralisation, disparition des carbonates), une redistribution de métaux des compartiments des boues vers les phases du sol a pu être observée. Les phases réceptrices du sol variant selon le métal et la boue considérés.

51 GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DES MÉTAUX ET DES MÉTALLOÏDES DANS LES ENVIRONNEMENTS MARINS

Olivier ROUXEL (1), John LUDDEN (1), Jean CARIGNAN (1), Yves FOUQUET (2)

1. CRPG-CNRS, B.P. 20, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France. 2 IFREMER, BP 70 - 29280 Plouzané Cedex, France.

L'étude des variations isotopiques naturelles des éléments légers permet d'apporter de fortes contraintes sur les processus environnementaux, géologiques et biologiques. Les systèmes isotopiques de O, C, S, N et plus récemment Li, B et Cl sont maintenant utilisés pour de telles problématiques et permettent de discuter des processus impliquant de larges fractionnements isotopiques, souvent supérieurs au %. L'investigation des variations isotopiques des éléments plus lourds est maintenant possible, notamment grâce à la disponibilité de nouveaux outils analytiques précis tels que les ICP-MS multicollecteurs.

Dans cette étude nous présentons les techniques de mesure et les applications biogéochimiques des fractionnements isotopiques naturels des métaux tels que Cu et Sn et des métalloïdes Se et Sb dans les environnements marins, notamment les environnements hydrothermaux sous-marins. Les analyses isotopiques des éléments Cu, Se, Sn et Sb ont été réalisées sur ICP-MS multicollecteur Micromass Isoprobe qui permet en particulier de pouvoir s'affranchir des interférences problématiques à base d'Ar² sur les masses du Se. Pour la correction du fractionnement isotopique instrumental nous avons adopté pour tous ces éléments la méthode "standard-échantillon-standard" utilisée classiquement pour les spectromètres à source gazeuse. Les isotopes du S ont été obtenus sur VG602D après extraction du SO_2 sur les sulfures et sulfates. Les isotopes du Cu ont été obtenus sur des échantillons de sulfures de Cu des cheminées hydrothermales et dépôts hydrothermaux inactifs sur la dorsale médio-atlantique. La précision analytique obtenue pour le Cu est de l'ordre de 0.5 unité epsilon (1/10000). La procédure analytique pour la mesure des compositions isotopiques du Se a été validée après l'étude des effets de matrice et purification chimique du Se avant l'analyse ainsi que des corrections des interférences et du bruit de fond. Le système d'introduction de l'échantillon dans l'ICP-MS a été optimisé en couplant l'interface à un générateur d'hydrure. Le gain de sensibilité pour le Se ainsi obtenu permet l'analyse isotopique du Se sur

quelques 10 ng pour des précisions de 1 unité epsilon. Cette méthode est également validée pour l'analyse isotopique de Sn et Sb.

Les résultats obtenus en isotopes du S, Cu, et Se des sites hydrothermaux montrent des variations isotopiques totales de 7, 2.5 et 7 pour mille respectivement et permettent de discuter (1) des effets de sources (2) transport et changements des conditions du redox du fluide hydrothermal (3) remobilisation secondaire des dépôts. L'influence possible de l'activité biologique dans ces environnements sera également discutée ainsi que des applications pour d'autres type d'environnements.

52

LE GISEMENT DE Cu-Ni DE BRUVANN, INTRUSION DE RANA, NORVÈGE. ÉVIDENCES ISOTOPIQUES DE LA CONTAMINATION CRUSTALE

C. LEROUGE (1), F. PINEAU (2), T. AUGÉ (1), P. LAMBERG (1)

1. Service Ressources Minérales, BRGM, BP 6009, 45060 Orléans, France. 2. Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables, 75007 Paris.

Bruvann est le plus important gisement de nickel de Norvège avec 43 Mt de minerai. Il s'agit d'un gisement magmatique de sulfures de nickel associé à un complexe mafique-ultramafique, mis en place dans des schistes graphiteux. Les teneurs en graphite du minerai peuvent atteindre localement 30%. Les premiers résultats isotopiques obtenus par Boyd et Mathiesen en 1979 montraient une contamination évidente en soufre des échantillons faiblement minéralisés et riches en graphite par les schistes, et une signature magmatique du soufre des échantillons de minerai massif à sub-massif.

Les données isotopiques complémentaires obtenues en oxygène, carbone et soufre réalisées sur des échantillons de sondages récents confirment le rôle important des schistes graphiteux dans le dépôt du minerai. Les valeurs isotopiques en oxygène des roches ultramafiques minéralisées ou non sont relativement homogènes et de l'ordre +8‰ (SMOW) ; ce qui indique une contamination importante du magma initial par les schistes, probablement favorisée par une longue activité de la chambre magmatique. Les valeurs isotopiques des sulfures du minerai disséminé et du minerai submassif sont proches de 0‰ (CDT) et attestent préférentiellement d'une origine magmatique du soufre. Les valeurs isotopiques en carbone du graphite varient entre -14 et -21‰ (PDB). Les valeurs de l'ordre de -14‰ sont mesurées dans des échantillons de norite faiblement minéralisée ; elles sont proches des valeurs de graphite d'origine magmatique. Les valeurs de l'ordre de -21‰ sont mesurées dans des échantillons de minerai disséminé où le graphite est abondant ; elles sont comparables à celles du graphite des schistes.

L'ensemble des données isotopiques montre la complexité des mécanismes d'assimilation/contamination, liée pour une large part à la déconnexion entre le magma et les phases volatiles au cours du refroidissement du système magmatique. La contamination isotopique du magma par l'encaissant est réalisée au cours des processus d'assimilation mais aussi probablement par des échanges isotopiques entre encaissant et magma via une phase volatile. Dans le cas d'un encaissant schisteux graphiteux et riche en sulfures, la mise en place d'un magma à 1200°C induit un métamorphisme de contact important qui se traduit par une déshydratation, une désulfuration et une décarbonation du schiste et la libération d'une phase fluide H₂O-CO₂-CH₄. La taille du système et la chaleur libérée peuvent largement favoriser la circulation des fluides et les échanges isotopiques.

53

BIOGEOCHEMICAL PECULIARITIES IN THE BEHAVIOUR OF MERCURY AND METHANE IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF THE ESTUARIES (TAGANROG BAY AS AN EXAMPLE)

Yu. A. FEDOROV

Hydrochemical Institute of Roshydromet, Stachki av. 198, Rostov-on-Don, 344090, Russian Federation

Great attention to the study of the biogeochemical cycle of methane and mercury was provided by the fact that elevated concentrations of these substances are concerned with the centers of anthropogenic impact and discharge of abyssal fluids on tectonic fractures or by means of mud volcanic activity. According to our notions, in the first case a genetic connection between concentrations of mercury and methane is attributed to synchronous entering of mercury and polluting organic substances the aquatory of the estuary. Then, in the process of transformation of labile anthropogenic organic substances the methyl compounds were formed in

bottom sediments, which joined in biochemical cycle of methane formation and mercury methylation. Apparently, at the given mercury concentration in the upper layer of bottom sediments in Taganrog Bay the inhibition of bacteria-methanogenes was not observed. At the same time a competition for possession of methyl group among bacteria participating in mercury methylation and methane formation takes place. In the site of heavy pollution of bottom sediments by an organic substance a close rectilinear connection between concentrations of mercury and methane is observed.

Formerly (Fedorov et al., 1998) it was shown, that in shallow Taganrog Bay the frequent stirring up of the upper layer of bottom sediments takes place that causes a transition of some methylmercury and methane to the aquatic thickness. Indirectly it was corroborated by the fact, that the upper layer of bottom sediments (0-5 cm) contained, as a rule, lower concentrations of mercury and methane, than the layer of 5-10 cm. An analysis of the long-term experimental data on distribution of mercury and methane concentration in the surface and bottom water layers corroborates this deduction. Thus, when the weather was calm the mercury and methane increase in bottom water layer relative to surface one was noted. An exception is the cases when an oil film or a film presented as surfactants was observed on the water surface. These film served as mechanical and sorptional barrier preventing from methane and mercury emission into atmosphere. When the weather was stormy the distribution of mercury and methane on the aquatory and depth was less contrast. Between mercury and methane concentration in surface and bottom water layers a correlative figure points on the graph did not lie within "procrustean bed" of the above mentioned relationship. This indicates that mercury accumulation and formation of biogenous methane was broken in time and space.

Eruption of mud volcanoes caused a local increase in both mercury and methane concentrations and also oil hydrocarbons in water and bottom sediments (Fedorov, 1999). After attenuation of volcanic activity a gradual decrease of ingredients content up to background values was noted. And in water it occurred more quickly than in bottom sediments. According to isotope composition of carbon of methane and oil hydrocarbons it was established that the latter had come from oil-gas jams.

54

COMPLEXATION OF Eu(III) BY POLYMALEIC ACID EITHER FREE IN SOLUTION OR SORBED ONTO ALUMINA

S. MARKAI, G. MONTAVON, Y. ANDRES, B. GRAMBOW

SUBATECH UMR 6457, Université de Nantes, Ecole des Mines, IN2P3/CNRS, 4, rue Alfred Kastler, BP 20722, 44307 Nantes Cédex 03, France

Humic substances are known to strongly interact with trivalent metal actinides and to affect their mobility in the environment [1]. Their migration notably depend on the chemical state of these organic molecules which may be soluble or in suspension associated with, for example, bacteria or mineral particles. The modelisation of the ternary system, metal /mineral surface /humic substances, from laboratory experiments appeared difficult taking into account of the system complexity (important number of equilibria, fractionation of organic molecules through adsorption due to large molecular weight distribution). Therefore, a fundamental question is unanswered: in which extent the complexation properties of the organic molecules towards the metal ion are modified when they are adsorbed onto the mineral surface.

The scope of this presentation is to contribute to the understanding of this purpose with Eu (III) as a model of the trivalent actinide. In this study, the system is simplified (i) by using a nearly monodisperse in weight model of fulvic acids (polymaleic acid, PMA) and a simple mineral matrix (alumina, Al_2O_3) and (ii) by immobilizing PMA onto alumina (PMA- Al_2O_3) in order to transform the ternary system Eu/PMA/ Al_2O_3 into a binary system Eu/PMA- Al_2O_3 . The goal is to characterize, quantify and compare the interactions Eu/PMA and Eu/PMA- Al_2O_3 measured at pH=5 in the presence of 0.1M $NaClO_4$ by varying the concentration of PMA (1-100mg.l⁻¹), its percentage adsorbed onto Al_2O_3 ($f = 100 \cdot (PMA)_{adsorbed} / (Al_2O_3) = 0.5-7\%$) and europium concentration (1e-12 to 1e-4M). Alumina is kept at 1g.l⁻¹. For the preparation of the stable colloids PMA- Al_2O_3 (no desorption of PMA in solution), we base our experiments on published results indicating that at pH=5, the complexe formed between polycarboxylate compounds and mineral surfaces is very strong and that the desorption by dilution (at the same pH) is very low [2]. The comparison of the data obtained in both systems, based on experimental Kd values and spectroscopic studies, are discussed.

1. G.R. Choppin: Role of Humics in Actinide Behavior in Ecosystems. In: Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management. G.R. Choppin and M.Kh. Khankhasayev (eds.). Kluwer Academic Publishers, 247-260 (1999).

2. E., Klumpp, H., Lewandowski, J.M., Sequaris: Surface modifications of soil minerals by amphiphilic substances (surfactants, synthetic and natural macromolecules). Progr. Colloid Polym. Sci. E., Klumpp, H., Lewandowski, J.M., Sequaris and G., Lagaly (eds.) 109, 202-213 (1998).

55

COMPARISON OF ISOTOPIC TRACER METHODS FOR THE DETERMINATION OF MAGNESIUM ABSORPTION IN HUMANS

M. SABATIER, W.R. KEYES, J. R. TURNLUND, M. J. ARNAUD

Institut de l'Eau Perrier Vittel, BP 101 88804 Vittel Cedex, France.

Background: Up to now the investigation of Mg absorption (MgA) using stable isotopes was limited to fecal monitoring because of the high abundance of Mg isotopes making their analysis difficult in urine and plasma. With inductively coupled argon plasma-mass spectrometry (ICP-MS) other methods of MgA are now possible.

Objective: The aim of this study was to compare different methods for the determination of MgA. The fecal monitoring method corrected for the endogenous fecal excretion (FMC) was used as the reference and compared with the results obtained from double labeling method from urine (DLU) and from plasma (DLP). The MgA was also calculated from plasma kinetics by deconvolution method (DP).

Protocol: The study was carried out in 6 healthy adult men. After 6 days of adjustment to the diet subjects received the oral dose of 70 mg of ²⁶Mg in water (Arrowhead®, USA) with breakfast and 30 mg of ²⁵Mg was injected. Blood, urine and feces were collected for 12 days. Urine was pooled by 8-h, 24-h, and 3-d periods of time.

Results: The MgA (mean ± SD) was 48.1 % ± 5.3 by FMC. The cumulative values obtained from DLU were significantly different (p<0.001) from those from the FMC. However, results from DLU in 3-d urine pool between 72-144h (53.6 % ± 4.0, p=0.052), in 24h urine pool between 48-72h (49.0% ± 6.4, p=0.557), 72-96h (51.3% ± 10.9, p=0.301) and 96-120h (50.4% ± 6.3, p=0.618) were not significantly different from those from the FMC. By pooling the urine by 8-h, results obtained between 48-56-h (42.9% ± 8.8, p=0.06) and 56-64h (53.7% ± 10, p= 0.155) were not significantly different from the reference except for the period 64-72 hr (p=0.008). Results from plasma by DLP at 72-h were 54.0% ± 9.1 and 51.6 % ± 13.7 by DP. Both results were in agreement with the reference value.

Conclusion: DLU, DLP and DP methods can be used for MgA determination. DLP and DP have the disadvantage of requiring multiple blood samplings over several days. Those methods can be supplanted by the DLU method from urine. The best moment for urine collection was after 48-h post-isotope administrations for a period of time of 24-h.

56

USE CLARK'S CONCENTRATION FOR THE INVESTIGATION OF THE BACKGROUND POLLUTION SOILS RUSSIAN PLANE

Olga SEMENOUK

Soil Science Faculty Moscow State University, Moscow 119899, Russia.

The aim of our investigation is the definition of distribution microelements in different genesis soils of landscape of Russian plaine for monitoring. Clark's concentrations and disperse of microelements were defined, and their information for the investigation peculiarity behaviour of microelements in the soils were evaluated. The maximum information was defined in the investigation with many elements and big collection soils on the same type stoks in the conditions humid climate. We suppose, the processes differentiation of soil will be observed in the real conditions gypregenesis and evolution soils, and the absolute meaning Clark concentration and disperse will increase. The investigation showed, that elements with small atomic weight have high capability to disperse,

therefore we recommend to use Cr, V, Li for evaluation of difference soils. Their methods may be used for any soil on identical genesis stocks.

57

BIOSENSEURS BACTERIENS LUMINESCENTS POUR LA DETECTION DE METAUX LOURDS

Karl Bernhard RIETHER, Patrick BILLARD

UR Ecotoxicité Biodiversité, Santé Environnementale, Equipe Microbiologie, Université de Metz, Campus Bridoux - Rue du Général Delestraint, 57070 METZ, France

L'utilisation de senseurs biologiques pour la détection de polluants, environnementaux constitue une alternative intéressante aux techniques analytiques classiques. Nous présentons la construction d'une souche bactérienne recombinante répondant spécifiquement à la présence de certains métaux lourds par émission de lumière. Pour construire cette souche, la région régulatrice du gène *zntA* d'*Escherichia coli* (codant une protéine membranaire d'efflux d'ions métalliques) a été fusionnée aux gènes rapporteur *luxCDABE* (codant la luciférase de *Vibrio fischeri*). Une souche d'*E. coli* portant une telle fusion génétique produit de la lumière lorsqu'elle est exposée à des sels de cadmium, de mercure, de plomb et de zinc, dans des gammes de concentrations respectives de 0,01-1 microM, 0,03-3 microM, 0,03-30 microM et 0,1-30 microM. Pour des concentrations supérieures, l'émission lumineuse décroît rapidement en raison la toxicité des ions métalliques. Les niveaux d'induction maximum de luminescence sont obtenus après un temps d'incubation d'une heure. Aucune réponse significative n'est observée en présence d'autres métaux. Par ailleurs, une réponse lumineuse dose-dépendante est observée lorsque la souche rapporteur est mise en contact direct avec des échantillons de sol contaminé artificiellement par du Cd, Pb, Zn et Hg. Ce biosenseur constitue donc un outil analytique simple, permettant une évaluation rapide et peu coûteuse des quantités biodisponibles de métaux dans des échantillons environnementaux.

CLORINATED POLLUTANTS

58

PHOTOTRANSFORMATION DE POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX NATURELLES : INFLUENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES

Delphine VIALATON, Claire RICHARD

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR 6505, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, 63177 Aubière Cedex, France.

Sous l'action de la lumière, les polluants du milieu aquatique peuvent se transformer selon deux voies : la photolyse directe qui résulte de l'absorption de lumière par le composé lui-même et les réactions photoinduites qui font intervenir les chromophores présents dans les eaux naturelles et notamment les substances humiques. Seuls les substrats absorbant le rayonnement solaire sont susceptibles de se transformer par photolyse directe. En revanche, tous les substrats peuvent subir une transformation photoinduite dès lors qu'ils sont quelque peu oxydables.

Les études de photodégradabilité ont été entreprises sur des composés aromatiques diversement substitués. Au cours de cet exposé nous présenterons les résultats obtenus sur trois polluants : le 4-chloro-2-méthylphénol qui est un composé produit à fort tonnage, le propiconazole qui est un herbicide et l'éthiofencarb qui est un insecticide. Tous ces composés ont été exposés en lumière solaire entre le 2 et le 10 juin 1999 à Clermont-Ferrand :

- dans l'eau pure
- dans de l'eau contenant des substances humiques à 10 mg/l (COD = 4 mg C/l)
- dans un échantillon d'eau prélevé au barrage de Villerest (COD = 7.2 mg C/l).

Ces composés qui n'absorbent que très peu à une longueur d'onde supérieure à 295 nm se photolysent lentement en lumière solaire dans l'eau pure. On montre que les substances humiques photoinduisent leur dégradation. Des effets accélérateurs assez remarquables ont été observés avec le 4-chloro-2-méthylphénol et l'éthiofencarb. Les substrats sont oxydés par des espèces réactives oxygénées (oxygène singulet, radicaux hydroxyles ou peroxydes) ou par des groupements fonctionnels des substances humiques dans des états électroniques excités. De nombreux photoproduits ont pu être caractérisés par des techniques analytiques telles la CLHP couplée à la spectrométrie de masse et la H1-RMN.

L'irradiation des polluants dans l'échantillon d'eau naturelle donnent des résultats très similaires tant sur le plan cinétique que sur le plan analytique. Ceci montre que l'on peut mimer de façon satisfaisante les réactions photochimiques se produisant dans les eaux de surface en utilisant des substances humiques comme modèles.

59

BIODÉGRADABILITÉ DE CHLOROPHÉNOLS. RELATIONS AVEC LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Patricia OLGUIN-LORA, Laurence BELKESSAM, Dominique WOLBERT, Jean MORVAN

Laboratoire C.N.G.E., E.N.S.C.R., Avenue du général Leclerc, 35700 Rennes-Beaulieu, France.

Les chlorophénols sont souvent considérés comme des polluants majeurs, surtout quand le nombre de substituants halogénés augmente. Leur biodégradabilité pose souvent des problèmes en particulier en milieu aérobie. Dans ce travail, nous avons dans un premier temps déterminé les variations de la vitesse de biodégradation de chlorophénols en fonction de la concentration initiale en substrat. Pour des raisons de reproductibilité, la biomasse utilisée est une souche adaptée à la dégradation du phénol; elle est sélectionnée à partir d'un inoculum provenant d'une station d'épuration d'eaux usées urbaines. En utilisant différents modèles représentant l'évolution des cinétiques de biodégradation (AIBA et al., 1968, HAN et LEVENSPIEL 1988, TEISSIER, 1942, WAYMAN et TSENG, 1976, WEBB, 1963, YANO et al., 1966) nous avons pu calculer des valeurs caractéristiques de la biodégradation comme la vitesse maximale Q_{max} , et la constante de demi-saturation K_s . La valeur de la vitesse maximale de biodégradation n'est accessible que par la modélisation, toutes les molécules étudiées présentent une inhibition par excès de substrat. La constante K_s représente l'affinité du substrat pour son centre d'utilisation.

Nous avons ensuite corrélé les valeurs obtenues avec des constantes physico-chimiques pour tenter d'obtenir des relations structure-activité. Nous avons retenu la constante d'acidité pK_a , le coefficient de partage octanol-eau K_{ow} , éventuellement corrigé de la dissociation du chlorophénol considéré au pH de l'étude Dow. Ces corrélations ont permis de montrer que les chlorophénols ortho-disubstitués avaient un comportement s'écartant significativement de celui de leurs homologues. De ce fait nous avons proposé une régression multiparamètre faisant intervenir en plus des constantes physicochimiques, le nombre d'atomes de chlore portés par la molécule et ceux placés en position ortho. Nous obtenons ainsi des coefficients de régression satisfaisants.

60

CHLORATION D'EAUX SOUTERRAINES BIODÉNITRIFIÉES

E.K. LHADI (1), N. EL FAKIHI (1), M. EL KRATI (1), J. MORVAN (2)

1. Laboratoire de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, B.P. 20, 24 000 El Jadida, Maroc. 2. Laboratoire de Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement, E.N.S.Chimie de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes-Beaulieu, France.

En raison de la contamination par les nitrates des eaux souterraines de la frange littorale de la région d'El Jadida (Maroc), une méthode de dénitrification biologique sur substrat cellulosique (Canne de Provence) a été proposée (MOUNTADAR 1995) et optimisée (EL FAKIHI 2000). Pour assurer une distribution sans risque sanitaire, il est nécessaire de désinfecter l'eau; pour des raisons de simplicité d'utilisation, le chlore apparaît être le réactif de choix. Malheureusement, ce type de traitement génère des micropolluants halogénés absorbables (AOX) comme les trihalométhanes (THMs). Le support cellulosique ayant une propension à relarguer de la matière organique soluble, nous nous trouvons donc dans une situation défavorable. Des essais ont donc été effectués en différents points de la filière. L'eau dénitrifiée brute et l'eau de sortie de réacteur filtrée sur sable ont des demandes en chlore au point de rupture BP très élevées (respectivement 20 et 12 mgL^{-1}) ce qui entraîne de fortes concentrations en THMs (645 et 445 mgL^{-1}). En améliorant l'affinage de l'eau par une aération (BP : 5,8 mgL^{-1}) suivie d'une filtration sur lit mixte sable-charbon actif en grains (BP : 1,5 mgL^{-1}) nous obtenons une eau traitée de qualité. Les teneurs en THMs sont inférieures à 20 mgL^{-1} et donc conformes aux normes de potabilité.

61

CHLORINATED DI- AND TRIPHENYLMETHANES A NEW GROUP OF HALOGENATED AROMATIC CONTAMINANTS IN SEDIMENTS

Jan SCHWARZBAUER (1), Stephan FRANKE (2), Wittko FRANCKE (2)

1. Aachen University of Technology, Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, Lochnerstr. 4-20, 52056 Aachen, Germany. 2. University of Hamburg, Institut of Organic Chemistry, Martin- Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany.

The Elbe river and its tributaries are polluted by a variety of anthropogenic organic compounds from industrial, municipal and diffuse sources. The lower Mulde river, a major tributary of the Elbe river is particularly contaminated with xenobiotics due to massive emissions in the industrial area of Bitterfeld-Wolfen. In screening analyses by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) of sediments from this part of the Mulde river we detected well known chlorinated aromatic pollutants, like chlorobenzenes, chloronaphthalenes, chlorodiphenyl ethers, and DDT-group pesticides. In addition, we identified two clusters of hitherto unknown chloro-congeners which proved to be chlorinated diphenylmethanes (CIDPM) and triphenylmethanes (CITPM). CIDPM and CITPM may form complex patterns of congeners, like those known from other polychlorinated aromatic compounds, e. g. polychlorinated biphenyls, polychlorinated diphenyl ethers or polychlorinated dibenzofurans and dibenzodioxins. Mass spectral fragmentation patterns are characteristic for the chloro homologues of CIDPM and CITPM, but unambiguous assignment of isomers requires single synthetic reference compounds. Additional structural information can be obtained from gas chromatographic retention data and infrared spectra from coupled GC/FTIR- investigations. The spatial distribution of CIDPM/TPM concentrations indicated a strong localized source of emission at the lower Mulde river, from where the compounds enter sediments and suspended matter of the Elbe river. Sediments from the Mulde river contained up to 220 µg/kg CITPM and 170 µg/kg CIDPM.

The compounds can be useful as tracers for the influence of Mulde river sediments on the contamination of the Elbe river. In particular CITPM were distributed throughout the Hamburg harbour and still detectable in the Elbe estuary. The occurrence of CITPM in the Hamburg harbour at comparable levels in samples of recent and older sediments indicates emissions over a prolonged period. This new group of environmental contaminants is structurally related to polychlorinated biphenyls (PCB), polychlorinated diphenyl ethers, and tetrachlorobenzyltoluenes (Ugilec 141) and therefore, may require similar attention.

62

FORMATION OF ORGANOCHLORINES DURING CHLORINATION OF WATER

Albert T. LEBEDEV, Natalia A. SINIKOVA, Elena E. POLIAKOVA

Moscow State University, Organic Chemistry Department, Moscow, Russia 119899.

Chlorination has been used in water disinfection since the beginning of the 20th century. Being a very effective disinfectant chlorine is relatively inexpensive and stable enough to remain in water distribution systems for a long time. However, a number of studies have confirmed that water chlorination was directly responsible for the formation of mutagenic chemicals in drinking water.

In Russia chlorination is used not only for preparation of drinking water but also for treatment of industrial waste waters after their mixing with municipal waste waters. Concentration of organic compounds, including anthropogenic ones, in waste waters may be much higher than in natural water. Therefore chlorination may be an important source of formation of toxic compounds releasing further in environment.

A wide raw of chemicals including cyclohexene, toluene, methyl-naphthalene, 1- and 2-naphtholes, diphenylmethane, 8-hydroxyquinoline, 2- and 4-hydroxy-biphenyls, etc. were chlorinated in conditions similar to these used at the water treatment stations in Moscow. The resulting products were identified and quantified using GC-MS as an analytical tool. Transformation schemes were proposed for each compound.

Reactivity of chemical compounds towards aquatic chlorination strongly depends on the presence of double bond or electron donating groups (amino, hydroxy) in the aromatic ring. For some substrates 70-80 products of chlorination were detected. Unfortunately toxicological properties of the majority of the products have never been studied. This fact does not allow to estimate the potential hazard of these organochlorines for humans and environment.

63

ORGANIC POLLUTANTS IN THE ECOSYSTEM OF THE CASPIAN SEA

Olga V. POLIAKOVA, Irina V. DIANOVA, Albert T. LEBEDEV

Moscow State University, Organic Chemistry Department, Moscow, Russia 119899

Caspian Sea is known to be the largest inland reservoir of sea water in the world. The surface of the sea is 371000 km². Another peculiarity deals with the fact that this watershed sea situated 28 m below the sea level. Two main sources of pollution of the sea are the Volga River and drilling works of the oil companies.

In the present study samples of water, sediments, mollusks, plankton, several fish species, seals were collected during tow expeditions in the autumn of 1999 and in spring of 2000 and after appropriate sample preparation were subjected to the GC-MS analysis.

The main task of the first stage of the three year INTAS project involved qualitative analysis with semi quantitative estimations of all types of organic compounds passing through GC column. This experiment allows to understand the main classes of contaminants as well as individual pollutants characteristic for the sea. Besides that quantitative determination of the priority pollutants from the US EPA list as well as PCB and organochlorine pesticides was carried out.

The results obtained demonstrate that petroleum hydrocarbons are definitely the dominant organic contaminants of the sea. Plankton samples are especially seriously polluted with these chemicals. This fact may be rationalized by the poor metabolic system of these aquatic organisms. Phthalates may be mentioned as another group of organic pollutants present in all the samples. On the other hand organochlorines were not detected in the majority of the samples. Some representatives of this class were identified in trace levels in fish tissues.

64

TRAITEMENT D'EFFLUENTS AQUEUX PAR OXYDATION CATALYTIQUE VOIE HUMIDE (OVHC)

Marie-Laure MOULUT (1,2), Albin PINTAR (1), Michèle BESSON (1), Pierre GALLEZOT (1), J. GIBERT (3)

1. Institut de Recherches sur la Catalyse-CNRS, 2 Avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France. 2. TREDI, Département Recherche, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy. 3. Université Lyon1, Ecologie des Hydrosystèmes Fluviaux, 43 Bd du 11 nov, 69622 Villeurbanne, France.

Dans tous les pays industrialisés, la législation concernant les rejets des effluents industriels est de plus en plus stricte. Des efforts de recherche importants sont menés pour développer de nouveaux procédés de traitement pour les rejets aqueux peu biodégradables à teneurs en composés organiques comprises entre 1 et 100 g L⁻¹, pour lesquels les méthodes classiques de traitement (l'incinération et l'oxydation biologique) présentent des limites. Le problème concerne le traitement de déchets aqueux issus de différents secteurs industriels (papier, pharmacie, chimie...). L'OVH (Oxydation Voie Humide) est une technique permettant la destruction des polluants organiques dissous ou en suspension dans l'eau. Elle consiste à mettre en contact les polluants organiques avec une source d'oxygène gazeux qui peut être l'air à haute température et sous pression. Les procédés conventionnels non catalytiques nécessitent des températures et des pressions très élevées (200-300°C, 20-200 bar) qui nuisent fortement à la faisabilité économique du procédé. L'ajout d'un catalyseur peut permettre d'opérer dans des conditions plus douces. L'objectif de cette étude est d'examiner l'OVH catalysée d'effluents modèles réfractaires au traitement (acides ou diacides carboxyliques) ou industriels (effluents de blanchiment de pâte à papier du procédé kraft), en autoclave, puis en réacteur continu à co-courant descendant. Les effluents traités sont analysés par mesure du carbone organique total (COT), de la demande chimique en oxygène (DCO), par chromatographie HPLC et du point de vue toxicité résiduelle après traitement (Microtox et Daphnies). Les solides étudiés sont divers oxydes de titane et de zirconium, ainsi que les catalyseurs au ruthénium supporté sur ces solides. Une attention particulière a été portée à la stabilité de ces solides dans les conditions opératoires employées. Au cours de l'étude sur effluents modèles, il a été montré que l'acide succinique (5 g L⁻¹) à 190°C et 50 bar de pression totale d'air en réacteur continu est totalement oxydé en CO₂ et H₂O en formant intermédiairement de l'acide acétique et de l'acide acrylique, avec des vitesses et des rendements maxima dépendant du catalyseur utilisé. Ces mêmes catalyseurs, dans les mêmes conditions, permettent l'abattement total en COT de deux effluents de papeterie, issus du traitement au dioxyde de chlore (TOC = 665 mg L⁻¹, pH 2.9) et de l'extraction alcaline (TOC = 1380 mg L⁻¹, pH 10). L'effluent traité est détoxifié, ne contient que des traces d'acide acétique, permettant ainsi son recyclage dans le procédé. Ces catalyseurs sont parfaitement stables et aucune élution du métal actif ou du support n'est observée.

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE LA TROPÉOLINE PAR LE FER

G. ROY, J. MIELCZARSKI, P. DE DONATO, T. GORNER

Laboratoire Environnement et Minéralurgie, 15, avenue du Charmois, 54 500 Vandoeuvre-les-Nancy, France.

La tropéoline est un colorant largement utilisé dans l'industrie textile. Sa toxicité alliée à un haut degré de stabilité représente un enjeu environnemental important pour sa dégradation. Actuellement, son élimination des eaux usées passe par une étape mixte d'incinération après fixation sur support solide. Ce processus ne permet pas de répondre aux nouvelles directives européennes de qualité des eaux. De nombreuses recherches sont orientées vers la photodégradation, technique beaucoup plus écologique mais dont l'efficacité et la mise en oeuvre posent toujours des difficultés. Une autre voie de recherche, toute nouvelle puisque ouverte par Cao en 1999, est la dégradation catalytique par du fer zéro. Cette technique présente de nombreux avantages : une très bonne efficacité, un faible coût et une mise en oeuvre très simple ne nécessitant aucune illumination UV. Elle permet même de traiter in situ les aquifères pollués avec la mise en place des murs réactifs, surtout utilisés dans le cadre du traitement des eaux contenant des organochlorés. Les résultats présentés portent sur l'aspect cinétique de la dégradation suivie par spectrophotométrie et chromatographie liquide (HPLC). L'utilisation de l'outil chromatographique permet de cerner finement la fenêtre spectrale dans laquelle seule la tropéoline absorbe et donc de suivre sélectivement sa dégradation. En outre, il est aussi possible de caler déterminer les quantités résiduelles de tropéoline obtenue par spectrophotométrie et de connaître le nombre d'intermédiaires réactionnels. La modélisation des résultats fait ressortir un ordre cinétique voisin de 0,9, du fait de l'existence de réactions parallèles. De nombreux facteurs ont également été analysés comme la concentration initiale en tropéoline, le pH, la présence d'oxygène, la température, l'activation du catalyseur et son conditionnement. Il apparaît finalement que la cinétique de dégradation dans ces conditions est environ mille fois plus rapide que celle obtenue par photodégradation avec de l'oxyde de titane.

BACKGROUND CONCENTRATIONS OF POLLUTANTS IN THE ECOSYSTEMS OF THE WESTERN ARCTIC SHELF OF RUSSIA

G. I. IVANOV, I. S. GRAMBERG

VNII Okeangeologia, 1, Angliysky av., St. Petersburg 190121, Russia.

Geoecology (environmental geology) of offshore areas is considered by us as the science concerned with interrelation between technogenesis and sedimentogenesis at the present stage of the Earth's evolution. In this context the major objective of environmental investigation is to determine the technogenic component and degree of its impact in the course of the sedimentation process. In so doing the most attention is given to analysis of sources of supply, pathways of migration, mechanisms of transformation and accumulation of the pollutants at the different levels of substance organization that implies intense introducing of geochemistry methods. We propose this research field to be termed as ecogeochemical sedimentology (Ivanov, Gramberg, Ponomarenko, 1996).

VNII Okeangeologia have carried multidisciplinary environmental investigations of Western part including Norwegian, Barents, Kara, White, Pechora Seas through 1991-1996. Detailed polygons were conducted on the locations of suggested development - Shtockman GCF and Prirazlomnoe OF. Total number of complex stations was more than 1100.

One of the most important aspects of the environmental investigations consists in assessment of ecosystems condition, the possibility to compare the contamination degree for one or another shelf areas, normalization of contamination degree etc. In terms of ecogeochemical criteria of the assessment the common compatible parameters by levels of pollutant concentrations in the shelf zone environments do not currently exist. Known MPC defined for the water mass of fresh-water basins, only for limited amount of pollutants, can be used only for the shelf zones as initial basis of correlation.

As geochemical criteria one proposes background concentrations of major groups of contaminants (chlororganic compounds- α -gexachlorocyclogexan (GCCG), γ -GCCG, polychlorbifenils (PCB), DDT, DDD, DDE), HM (Fe, Cu, Co, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn, Cd, Hg, As), phenols, - synthetic surface active substance (SSAS), radionuclides, HC and PAH) in the water and bottom sediments, calculated for various levels of complexity of geological

objects (*transregional*- for the *Barents Sea*, *regional*- for the *White and Pechora Seas*, *local*- for the *Shtockman gas condensate field* and the *Prirazlomnoe oil field Kara*, mouse of *Pechora*, *Ob*, *Enisej rivers*, and special polygon- dumpsites of nuclides.

Data of concentration in water and sediments of pollutants allows to give the complex assessment of condition, to estimate background concentrations, to determine zones of maximum impact, to project the network of the monitoring.

67

ASSESSMENT OF PENTACHLOROPHENOL TRANSFER IN SOIL MICRO-COLUMNS USING ¹³C-ISOTOPE

Sylvie DOUSSET, Jean LEVEQUE, Sébastien JAULT

UMR INRA GéoSol - Microbiologie des Sols, Université de Bourgogne, Centre des Sciences de la Terre, 6, boulevard Gabriel, 21 000 Dijon, France.

Under environmental conditions, amounts of the leached pesticides are controlled both by degradation and sorption processes on soil surfaces (Andreux et al., 1995). The transport of such organic pollutants, with time, is usually estimated using soil columns under controlled laboratory or outdoor conditions (Dousset et al., 1995; Dousset et al., 1997; Futch and Singh, 1999). Leaching studies requires the application of pesticide on the soil surface. Radioactively labeled molecules (mainly ¹⁴C-labelled molecules) that allow more sensitive detection in soil and water compartments than unlabelled molecule, are used for this purpose (Führ, 1985). Few studies have used ¹³C-labeling as a tracer of organic pollutants (Martens et al., 1997; Richnow et al., 1999). Therefore, the objective of the present work is to evaluate the efficiency and accuracy of an alternative isotopic method, using a ¹³C-labeled molecule as a tracer of an organic pollutant. The transport of ¹³C-labeled pentachlorophenol, chosen as a model compound, has been studied in soil micro-columns. The ¹³C-pentachlorophenol used has an enrichment factor of about 51%, corresponding to a $\delta^{13}\text{CPDB}$ value of + 44 200 ‰.

A carbonate-free, sandy-clay soil developed on triassic sandstone was sampled in the area of Epinac-Autun (Burgundy, France). Columns were prepared by packing 120 g of the < 2 mm soil fraction into 6 cm-length columns, overlying 0.1mm filter mats. Three types of columns were setup : 1. control (soil without PCP), 2. soil with unlabeled PCP, and 3. soil with ¹³C-labelled PCP. Three replicates of each treatment received a 170 mm-simulated rainfall over 3 days. At the end of the experiment, percolates were freeze-dried and the remaining soil in the column was divided into two layers and crushed. The carbon and nitrogen contents and the 13C/12C ratio were measured using an elemental analyzer (Carlo Erba) coupled with a magnetic mass sector (Isochrom). More than 75% of the applied PCP (based on ¹³C content) was retained in the upper layer of the soil column. About 20% was transported and distributed throughout the lower soil layer, and less than 1% was found in the leachates. Concentrations of organic carbon ranging from 6.04 to 7.59 ‰ were measured in the percolated water, suggesting that the transport of PCP was facilitated by soil organic compounds. These results suggest that not only might ¹³C-labelled organic compounds be used as an alternative to radioactively labeled compounds, to monitor the fate of organic pollutants, in soil and water media, under environmental conditions, but also, that they should be preferred when conducting field experiments, provided that the ¹³C enrichment is high enough to allow easy detection of the isotope.

Andreux, F.; Schiavon, M.; Munier-Lamy, C.; Mansour, M.; Scheunert, I. In Environmental impact of soil component interactions; Huang, P.M.; Berthelin, J.;

Dousset, S.; Mouvet, C. C.R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sciences 1997, 325, 335-342.

Dousset, S.; Mouvet, C.; Schiavon, M. Chemosphere 1995, 30(3), 511-524.

Führ, F. Weed Science 1985, 33(2), 11-17.

Futch, S.H.; Singh, M. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1999, 62, 520-529.

Martens, D.; Prachar, V.; Amberg, S.; Oxyinos, K.; Schramm, K.W.; Kettrup A. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1997, 68(4), 415-427.

Richnow, H.H.; Annweiler, E.; Fritsche, W.; Kästner, M. In Bioavailability of Organic Xenobiotics in the environment; Baveye, Ph.; Block, J.C.; Goncharuk, V.V. eds.; NATO ASI Series 2. Environment - 64; Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, 1999; pp 297-326.

68

MUTAGENICITY OF THERMAL DECOMPOSITION AND COMBUSTION PRODUCTS OF POLYMERS AND MUTAGENIC COMPOUNDS FORMATION BY THEM

Yoshiharu HISAMATSU (1), Inazu KOJI (2), Ken-ichi AIKA (2), Hisao HIDAKA (3)

1. National Institute of Public Health, 4-6-1 Shirokanedai, Minato-ku Tokyo 108-8638 Japan. 2. Tokyo Institute of Technology 3. Meisei University.

Polymers such as polyvinylchloride (PVC) and polyethylene (PE) are largely used in buildings, electrical insulation and plastics, and so their thermal decomposition and/or combustion products in the event of an incinerator and a fire are of widespread interest. PVC and PE were decomposed by non-flaming and flaming combustion under carefully controlled conditions at 180 to 1000 °C in the air. Two fractions of gaseous products, which were adsorbed on TENAX TA, and organic volatile-condensable products, which were adsorbed on quartz fiber wool, by the thermal decomposition and combustion of PVC and PE were studied to determine mutagenic activity and mutagenic compounds. And mutagenic activity of combustion products in the presence of metal compounds such as copper oxide and ferric oxide was measured in *Salmonella typhimurium* strain TA98 and TA100.

The organic volatile-condensable products by combustion of PVC showed high mutagenic activity for TA100, 6,000 revertants/mg. extracts, with S9mix at 400°C in air. Gaseous products by them at below 400°C showed high potent mutagenic activity for TA98 strain without S9mix. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were easily formed by thermal decomposition and combustion reaction of PVC. Low molecular compounds such as biphenyl and phenanthrene were formed at below 400°C and high molecular compounds such as fluoranthene and benzo[a]pyrene at above 600°C.

In the presence of copper oxide and copper chloride, combustion products of PVC showed remarkably high mutagenic activity in TA98, 22,000 revertants/mg. extracts, and TA100 strain without S9mix, and mutagenic activity in both strains decreased in the presence of ferric oxide and ferric chloride. The presence of these metal compounds inhibited the formation of PAHs by thermal decomposition and combustion reaction of PVC at 400°C.

On the other hands, the thermal decomposition and combustion products of PE showed weak mutagenic activity, 87 revertants/mg, extracts in TA100 without S9mix, at 400°C, but showed high mutagenic activity in the presence of these metal compounds, 2300 revertants/mg. extracts for TA100 without S9mix in the presence of copper chloride. Furthermore, we have studied on catalytic action of these metal compounds in thermal decomposition and combustion reaction of PVC.

GREENHOUSE GASES

69

ANALYTICAL PROBLEMS OF USING $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ RATIO IN ASSESSMENT OF THE ROLE OF METHANOTROPHS IN THE ATMOSPHERIC METHANE EFFLUX

A.M. ZYAKUN

Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms, RAS, 142290 Pushchino, Moscow Region, Russia.

The extent of possible involvement of methanotrophs in the efflux of atmospheric methane is still obscure. Among the key parameters which could be used while estimating the role of methanotrophs in oxidation of atmospheric methane are changes of the methane carbon isotope composition observed during the bacterial methane consumption.

The experimental study with pure cultures of methanotrophs demonstrated that growth conditions and morphological and biochemical characteristics are factors which influence the methane carbon isotope fractionation (MCIF) by bacteria. MCIF is shown to depend on the ratio of methane and oxygen concentrations in gaseous phase entering culture liquid - the habitat area of methanotrophs. The value of MCIF is markedly less at low concentrations of methane compared to MCIF at higher concentrations of methane in the gas phase methane-oxygen mixture. The ratio of the rates of methane entering culture liquid and methane consumption by bacterial cells in the medium has an effect on MCIF. As the amount of cells of methanotrophs increases in the medium, the value of MCIF first drops and then elevates up to that determined by kinetic isotope effect at a stage of methane dissolving in culture liquid. Ratios of the rates indicated could be such that MCIF by methanotrophs is virtually absent.

Changes of the methane carbon isotope composition were analyzed as the concentration of methanotrophic cells in culture liquid varied. In consequence, the amount of methanotrophs capable of oxidizing all methane diffused into aqueous medium was determined. The results of this analysis also showed that the rate of methane consumption by one bacterial cell within one h. ranged up to 1.8×10^{-8} mg of methane. When immobilizing the cells of methanotrophic bacteria at the surface of solid-phase carriers, MCIF is maximum approximate to the value determined by kinetic isotope effect associated with methane diffusion. At the same time immobilization of methanotrophic cells in polyacrylamide gel (PAAG) showed that MCIF was increased and exceed that one registered during kinetic isotope effects. Using experimental data obtained on MCIF, it will be discussed whether methanotrophs present at the surface layer of sea reservoirs are involved in atmospheric methane efflux.

70

VARIATION IN STABLE ISOTOPES OF DISSOLVED CH₄ FROM SOME WETLANDS IN CENTRAL JAPAN

Yasuhiro KIYOSU (1) and Shuhei SAKUTA (2)

1. Department of Environmental Biology and Chemistry, and 2. Department of Earth Sciences², Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan.

Stable isotope composition of CH₄ in Earth's land surface such as paddy, lake and wetland have been investigated to clarify its sources since an increase in atmospheric CH₄ due to increased methane in such environment cause to rising global temperature (e.g. Sugimoto and Wada, 1993; Chanton et al.,1997). That is, methane sources reflect atmospheric CH₄. In this study, stable isotope measurement has been made on pore water samples from some peatlands in northern central Japan collected in situ and to depth from July, 1996 to October, 1997.

Dissolved gases predominantly contain N₂ and CH₄ and little Ar, O₂ and H₂ independent of locality and depth. Methane concentrations increase with increasing depth in all localities. The carbon and hydrogen isotope compositions of peat CH₄ range from - 55.4 to - 68.9 ‰ and -290 to - 338 ‰ (mean of -60.7 ‰ and -313 ‰ respectively). That is, between 0.5 and 1.2 m samples, carbon isotope composition generally become isotopically lighter, whereas hydrogen isotope ratio heavier with increasing depth in all localities. In the Ikegahara, methane sampled from 0.1 to 0.5 m below the surface shows isotopically an opposite trend compared to present in below layer.

These variations in carbon and hydrogen isotope signatures at each locality are attributable to differences in CH₄ production pathway (Whiticar et al.,1986) and/or oxidation (Coleman et al.,1961). Comparison of carbon and hydrogen isotope ratios in pore water CH₄ for surface samples (0.1 to 0.5 m) in the Ikegahara shows the importance of oxidation processes. On the other hand, for deep CH₄ samples (0.5 to 1.2 m) enrichment in carbon isotope and depletion in hydrogen isotope in each localities has generally been associated with the acetate fermentation pathway of methanogenesis. The hydrogen isotope of CH₄ is independent of methanogenic pathway but link to hydrogen isotope of water. The pore water represents the hydrogen reservoir from which the methane has produced. Using the relationship between hydrogen isotope of CH₄ and H₂O, the relative ratio of CO₂ and acetate fermentation can be estimated. The calculated values of contribution for acetate range from 29 to 67 % and decrease with depth.

Chanton, J.P., Whiting, G.J., Blair, N.E. Lindau, C.W. and Bollich, P.K. (1997) *Global Biogeochem. Cycles*, 11, 15-27.

Coleman, D.D. Risatti, J.B. and Schoell, M. (1981) *Geochim. Cosmohim. Acta*, 45, 1033-1037.

Sugimoto, A. and Wada, E. (1993) *Geochim. Cosmohim. Acta*, 57, 4015-4027.

Whiticar, M.J., Faber, E. and Schoell, M. (1986) *Geochim. Cosmohim. Acta*. 50, 693-709.

71

MESURE DES ÉMISSIONS DE PROTOXYDE D'AZOTE (N₂O) D'UN SOL CULTIVÉ

O DELFOSSE, E GREHAN, P GARNIER, B MARY

INRA, Station d'Agronomie de Laon-Péronne, Rue F Christ, 02007 Laon Cedex, France.

L'objectif de ce poster est de présenter une technique de prélèvement au champ et d'analyse des flux de N_2O au moyen du traceur ^{15}N . Le protoxyde d'azote (N_2O) émis notamment par les parcelles de sols cultivés, est non seulement un gaz à effet de serre mais aussi un puissant destructeur de la couche d'ozone. La quantification des flux de N_2O en fonction des conditions du milieu constitue le premier pas vers la modélisation de l'émission du N_2O au champ. Pour différencier les sources d'émission du N_2O ; nitrification de l'ammonium ou dénitrification du nitrate, le traceur ^{15}N est introduit dans le sol sous forme d'engrais marqué soit sur l'ammonium soit sur le nitrate.

Dispositif de prélèvement au champ :

Il comporte 4 enceintes " sans fond " disposées sur le champ. Deux d'entre elles reçoivent du $^{15}NH_4-NO_3$ et les deux autres du $NH_4-^{15}NO_3$. Ces enceintes sont normalement en position ouverte afin d'être le plus proche possible des conditions naturelles. Lors d'un prélèvement de N_2O , l'une d'entre elles est fermée de façon étanche, et un échantillon est prélevé immédiatement après fermeture, puis après 3 heures d'accumulation du N_2O émis par le sol dans l'atmosphère de l'enceinte, un nouvel échantillon est prélevé et celle-ci est rouverte jusqu'au prélèvement suivant.

Matériel d'analyse au laboratoire :

Les échantillons d'air contenus dans des ampoules en verre de 250 ml, sont introduits dans le pré-concentrateur de gaz sous flux d'Hélium. Les gaz H_2O et CO_2 sont piégés chimiquement, puis l'échantillon passe dans un piège cryogénique plongeant dans l'azote liquide où seul le N_2O est condensé à l'état solide (l'azote, l'oxygène et, l'argon le traversent et sont rejetés à l'extérieur). Le piège est alors chauffé à $100^\circ C$. Le N_2O repasse à l'état gazeux et est injecté dans une colonne chromatographique où il est séparé des éventuelles traces de CO_2 résiduel avant d'être introduit en ligne dans un spectromètre de masse isotopique qui mesure précisément la teneur en N_2O total et l'enrichissement isotopique ^{15}N .

Premiers résultats :

L'expérimentation a mis en évidence des flux de N_2O relativement faibles (de 0.1 à 12 gN/ha/j) selon les conditions climatiques. La fraction du N_2O provenant de la nitrification est relativement importante.

72

UNE REVUE DES ANOMALIES ISOTOPIQUES POUR L'OZONE DANS L'ATMOSPHERE ET AU LABORATOIRE : OBSERVATIONS ET INTERPRÉTATIONS POSSIBLES

C. CAMY-PEYRET

Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications (LPMA/CNRS), Université Pierre et Marie Curie, tour 13, case 76, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

La première observation d'anomalies isotopiques dans l'ozone a été faite il y a une vingtaine d'année par spectrométrie de masse sous ballon stratosphérique. Pour la masse 50, des enrichissements de plus de 10 % (par rapport à l'abondance calculée à partir de l'abondance atomique naturelle de ^{18}O) ont été observées. Ces mesures par spectrométrie de masse ont été répétées et ont été confirmées par la technique totalement indépendante de spectroscopie d'absorption infrarouge à haute résolution (à partir du sol, de ballon ou de satellite). Cette technique peut résoudre les raies individuelles de vibration-rotation de l'ozone $^{16}O_3$ (configuration d'équilibre dans l'état électronique fondamental qui a la symétrie d'un triangle isocèle) et des deux variétés isotopiques (la forme symétrique $^{16}O^{18}O^{16}O$ et la forme asymétrique $^{16}O^{16}O^{18}O$ toutes deux de masse 50, donc non résolues par spectrométrie de masse). En parallèle de nombreuses études au laboratoire qui utilisent l'une ou l'autre de ces 2 techniques (spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge) ont été réalisées pour élucider les enrichissements isotopiques observés dans la stratosphère et qui ont également été constatés dans diverses conditions expérimentales. On fera une revue de ces différentes observations et ainsi que des mécanismes imaginés jusqu'ici pour les expliquer. Un nouveau modèle proposé par F. Robert (MNHN, Paris) et le présent intervenant sera introduit et ses performances brièvement discutées.

ANALYTICAL DEVELOPMENTS

73

ETUDE DE L'IRRADIATION GAMMA DU COLLAGÈNE

I. POULIQUEN-SONAGLIA (1), F. BURGER (2), J. RAFFI (2)

1. LMRE, 2. LARQUA, case D52, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France.

Le collagène est une macromolécule qui représente environ un tiers des protéines de l'organisme humain. L'ionisation du collagène peut être rencontrée lors d'accidents, de traitements thérapeutiques ou lors de stérilisations à but industriel. Que l'ionisation soit volontaire ou non, elle des effets secondaires qui sont aujourd'hui peu évalués (1-3).

L'étude des fragments CNBr est une méthode couramment utilisée en biochimie pour l'étude et la caractérisation du collagène. Le bromure de cyanogène (CNBr) coupe les chaînes polypeptidiques au niveau du résidu méthionine. L'étude des fragments CNBr par électrophorèse capillaire après irradiation est ici réalisée pour la première fois. Si elle ne permet pas de déceler de modifications sensibles lors d'irradiations en phase solide, nous avons pu par contre observer, lors d'irradiations en solutions aqueuses, une disparition totale des fragments CNBr au profit d'un massif dont la hauteur et le temps de migration diminuent en fonction de la dose. L'apparition de fragments peptidiques de faibles poids moléculaires nous permet de penser qu'il y a à la fois polymérisation et scission du collagène lors de l'ionisation en solution.

Nous avons également séparé les chaînes alpha de collagène sur une colonne d'exclusion greffée butyle. Nous avons observé pour les irradiations en phase solide quelques modifications au niveau du chromatogramme, avec notamment une diminution significative du temps de rétention du massif correspondant aux chaînes bêta et au trimère gamma. On a sous atmosphère d'hélium une polymérisation du collagène en solution qui se traduit par une diminution des différentes chaînes dès 0,1 kGy.

(1) A. BLUMSOHN, A. COLWELL, K. NAYLOR, Effect of Light and gamma-Irradiation on Pyridinolines and Telopectides of Type I Collagen in Urine, CLINICAL CHEMISTRY, 1995, 41, 8, 1195-1197.

(2) D. T. CHEUNG, N. PERELMAN, D. TONG, The effects of gamma-irradiation on collagen molecules, isolated alpha-chains, and crosslinked native fibers, Journal of Biomedical Materials Research, 1990, 24, 581-589.

(3) K. PIETRUCHA, Effect of irradiation on collagen solutions in relation to biomedical applications, Polymers in Medicine, 1989, vol XIX, N° 1-2.

74

MONITORING OF WATER QUALITY USING UV LASER-INDUCED FLUORESCENCE

Yu. P. MESHALKIN (1), F. MAIOROV (2)

1. Novosibirsk State Technical University, K.Marx av. 20, 630092 Novosibirsk, Russia. 2. FB Physik, Uni Kassel (GhK), Heinrich-Plett-Str. 40, 34132 Kassel, Germany.

The possibility of the water quality control by laser induced fluorescence spectra (LIF) of the organic impurities. For LIF excitation the radiation of 4-th harmonic of Nd:YAG laser (wavelength - 266 nm, average power - 40 mW, pulse duration - 200 ns, repetition rate - 3 KHz) was used. As the criteria of the water quality estimation the ratio of the water dissolved organics LIF intensity (F) to the intensity of the Raman scattering of the water (R) was employed. Present ratio is clearly demonstrating the pollution of the water with organic impurities, often of the anthropogenic nature. The quality control does not require the sample preparation. The sample volume is 2,5 ml of the researched liquid, but a micro cell employment could reduce the sample volume. The characteristic LIF spectra and statistically authentic F/R values for the water samples from different sources are presented.

Sample	F/R
Fresh bi-distilled water	0,052+-0,04
Bi-distilled water after 24 hours of storing	0,070
Bi-distilled water after 48 hours of storing	0,097
Bi-distilled water after a week of storing	0,180
Drinking water "Clear Water Compani"	0,310+-0,009
Natural spring	0,575+-0,018
Pipe water: Novosibirsk, Russia	2,70*
Pipe water: Krasnoobsk, Russia	3,55
Pipe water: Iskitim, Russia	4,10**

Water from Ob river	2,26
Water from Inya river	4,85

*the daily changes of water quality, deterioration of the quality parameter after rain, etc;

**city with extremely worse ecological conditions

75

STRUCTURAL ANALYSIS OF HUMIC SUBSTANCES: BACKBONE / SKELETON

N. HERTKORN (1), Ph. SCHMITT-KOPPLIN (1), A. PERMIN (1), D. KOVALEVSKII (2), I. PERMINOVA (2), A. KETTRUP (1)

1. GSF Research Center for Environment and Health, Institute of Ecological Chemistry, Ingolstaedter Landstrasse 1, D-85758 Neuherberg, Germany. 2. Institute of Physical Organic Chemistry, Lomonosov University Moscow, 119899 Moscow, Russian Federation.

This is number one out of three conceptual posters concerned with the structural analysis of humic substances, divided according the lines backbone, functional groups, interaction.

Our research is concerned with the method development and the adaptation of the highly complementary analytical methods capillary electrophoresis and NMR spectroscopy for the structural analysis of humic substances as foundation for an understanding of humic interactions with environmental compartments and xenobiotic compounds.

NMR spectroscopy provides unsurpassed detailed information about shore range molecular order (structural analysis of the backbone and functional groups) of natural and derivatized humic substances and their products from chemical reactions. The capillary electrophoresis provides information concerning charge, size and geometry with the highest separation ability of closely related constituents and a very sensitive detection (e.g. by mass spectrometry).

The joint analysis of data obtained from different complementary analytical methods causes significant restraints in the diversity of structures of humic substance of different origin. Mathematical analysis (e. g. pattern recognition, bucket analysis) of FT/IR and NMR spectra as well as CE electropherograms reveals hidden information to a significant extent.

Selective chemical reactions (chemical derivatization and selective cleavage) of humic materials and fractions in conjunction with an array of analytical methods will provide a structural analysis of humic substances with superior resolution both in backbone and functional groups. Further emphasis will be placed upon meaningful fractionation procedures of humic substances according to environmentally relevant criteria (e. g. selective interactions with mineral surfaces, density and particle size fractionation).

76

STRUCTURAL ANALYSIS OF HUMIC SUBSTANCES: FUNCTIONAL GROUPS

Ph. SCHMITT-KOPPLIN (1), N. HERTKORN (1), A. GARMASH (2), A. KUDRYAVTSEV (2), I. V. PERMINOVA (2), A. KETTRUP (1)

1. GSF Research Center for Environment and Health, Institute of Ecological Chemistry, Ingolstaedter Landstrasse 1, D-85758 Neuherberg, Germany. 2. Institute of Physical Organic Chemistry, Lomonosov University Moscow, 119899 Moscow, Russian Federation.

This is number two out of three conceptual posters concerned with the structural analysis of humic substances, divided according the lines backbone, functional groups, interaction.

With a weight fraction ranging from 35 to 50 % of total weight of humic substances, the functional groups are responsible for the physicochemical properties and therefore also crucial determinants of the ecological behavior of humic substances. A very detailed structural description of functional groups can be obtained by the use of the two complementary analytical methods capillary electrophoresis (CE) and NMR spectroscopy applied to native and derivatized humic substances.

The combined use of chemical derivatization techniques and 2D-NMR-spectroscopy allows a very detailed characterization of functional groups in humic substances according to structural details. Due to the very high sensitivity of these NMR experiments, the analysis of functional groups in humic substances can be realized with sub-mg levels of humic materials.

Capillary zone electrophoresis (CZE) at different values of buffer pH allows a description of the pH-dependent mobility distribution. This correlates with the amount of ionizable groups (COOH, OH) that can also be determined with potentiometric titration (titration curve, pK spectra). A comparison of the experimental charge-to-mass ratios and charge distributions gives a detailed information about the pH-dependent association properties of humic acids. Solution isoelectric focusing combined with mobility and UV/Vis information from capillary electrophoresis allows the identification of low molecular weight components in humic fractions. The hyphenation of CE with mass spectrometry detection is expected to provide a more precise structural identification of native and derivatized HS-fractions.

The combined analysis of functional groups and backbone of native and derivatized humic materials allows a description of the composition of humic substances. Besides the primary structure characteristics, secondary effects determine the behavior of humic substances in the environment and their interactions with anthropogenic pollutants. From the primary structure of humic substances, domains with specific physicochemical characteristics (i.e. hydrophilic / hydrophobic) and reactivity towards pollutants can be defined (secondary structures).

77

STRUCTURAL ANALYSIS OF HUMIC SUBSTANCES: INTERACTIONS WITH INORGANIC AND ORGANIC XENOBIOTIC COMPOUNDS

Ph. SCHMITT-KOPPLIN (1), N. HERTKORN (1), E. M. PERDUE (2), I. TWARDOWSKA (3), J. KYZIOL (3), A. KETTRUP (1)

1. GSF Research Center for Environment and Health, Institute of Ecological Chemistry, Ingolstaedter Landstrasse 1, D-85758 Neuherberg, Germany. 2. School of Earth and Atmospheric Sciences and Biosciences Center, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA. 3. Polish Academy of Sciences, Institute of Environmental Engineering, 34 M.Sklodowska-Curie St. 41-819 Zabrze, Poland.

This is number three out of three conceptual posters concerned with the structural analysis of humic substances, divided according the lines backbone, functional groups, interaction.

The bioavailability and toxicity of xenobiotica is determined by their binding to natural humic substances. Based on the understanding on a molecular level of the interactions between humic substances and organic and anorganic xenobiotica, structure-reactivity relations can be established, taking into account both structural information on humic substances obtained from a combined evaluation of different analytical methods and ecotoxicological tests systems.

A more detailed and precise structural analysis of humic materials (native and/or fractions) can be obtained by specific chemical cleavage and/or derivatization prior to analysis (i.e. in the fields of interactions with mineral surfaces, physical fractionations, black carbon). Thorough standardisation of methods should be part of any analytical development in this field.

The use of complementary analytical methods combined with mathematical analysis of the data serves to establish humic structural models. This is a prerequisite for the development of an expert system for an exact estimation of interactions between humic substances and organic and anorganic materials and cellular systems, based on the understanding of reaction mechanisms on a molecular level.

78

DOPAGE : MESURE DU TAUX DE CRÉATINE DANS DES URINES PAR RMN DU PROTON

N. AZAROUAL (1), B. CARTIGNY (2), M. IMBENOTTE (3), P. KINTZ (4), L. MILLE-HAMARD (5), M. LHERMITTE (2,3), G. VERMEERSCH (1)

1. Laboratoire d'Application RMN, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, BP 83, 59006 Lille cedex, France. 2. Laboratoire de Biochimie et de Biologie Moléculaire, Hôpital Calmette, 59045 Lille cedex,

France. 3. Laboratoire de Toxicologie, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, BP 83, 59006 Lille cedex 4, France. Institut de Médecine légale, 67000 Strasbourg, France. 5. Laboratoire d'Etudes de la Motricité Humaine, Université de Lille 2, 59000 Lille, France.

La créatine est apportée par les viandes et les poissons, elle se retrouve en faible concentration dans l'urine chez le sujet sain et elle a pour effet d'augmenter la force. Un effet positif de charge en créatine sur les performances sportives a été observé surtout dans le cas d'efforts intenses et intermittents. Certains sportifs peuvent consommer entre 10 et 20 g de créatine par jour pour augmenter leur performance, cette supplémentation entraîne une augmentation significative de l'élimination urinaire en créatine.

Une étude a été réalisée pour mettre en évidence et quantifier des surcharges en créatine à partir de l'analyse RMN ¹H d'échantillons urinaires. Plusieurs volontaires sains ont ingéré de la créatine et des prélèvements urinaires ont été réalisés à 0, 1, 3, 12, 24, 36 et 48 heures. Après ajustement du pH à 5, ces échantillons ont été analysés par RMN ¹H sur un spectromètre Bruker à 300 MHz. L'identification de la créatine et sa quantification ont été effectuées sur les différents prélèvements. Cette étude a permis de mettre en évidence une excrétion urinaire importante de créatine avec un maximum 6 heures après l'ingestion et un retour à des valeurs normales observée jusqu'à 12 heures après l'ingestion.

La créatine n'est pas couramment analysée en routine, mais des méthodes de dosages dans les liquides biologiques ont été décrites par LC/MS (1) ou électrophorèse capillaire (2). La spectroscopie RMN ¹H pour le dosage de la créatine dans les urines, ne nécessite pas de prétraitement (en dehors de l'ajustement du pH), elle est non destructive, rapide et elle permet d'observer des perturbations métaboliques éventuelles dues à la créatine ou à d'autres produits illicites.

1. Yasuda M., Sugahara K., Zhang J., Ageta T., Nakayama K., Shuin T., Kodama H. Simultaneous determination of creatinine, creatine and guanidinoacetic acid in human serum and urine using liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Anal. Biochem.* 1997, 253, p231-235

2. Burke D. G., Mac Lean P. G., Walker A., Dewar P.J., Smith-Palmer T. Analysis of creatine and creatinine in urine by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. B* 1999, 732, p479-485.

79

LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN RÉFLEXION DIFFUSE (DRIFT) : POTENTIALITÉS D'APPLICATION ET MÉTHODOLOGIES DÉVELOPPÉES POUR LA CHIMIE ENVIRONNEMENTALE.

Bruno AZAMBRE, Olivier HEINTZ, Didier ROBERT, Jean-Victor WEBER

Laboratoire de Chimie Industrielle (LCI), Université de Metz, Rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold, France

La spectroscopie infrarouge utilisée en mode DRIFT s'applique à tous les échantillons diffusant le rayonnement IR. En comparaison avec les techniques classiques utilisant les propriétés de transmission des solides dans l'infrarouge, la spectroscopie de réflexion diffuse présente certains avantages comme par exemple : une meilleure sensibilité ; des procédures simplifiées de préparation des échantillons ; l'application à l'analyse de solides fortement absorbants dans le domaine du moyen infrarouge. De plus, il est possible grâce à une chambre d'environnement d'étudier *In Situ* l'évolution fonctionnelle d'un solide dans des conditions réelles, dans une large gamme de températures, de pressions et sous différentes atmosphères gazeuses. Les applications de la DRIFT en chimie environnementale sont nombreuses : caractérisations chimiques de catalyseurs solides et d'adsorbants, études des mécanismes d'adsorption de molécules organiques ainsi que de certains processus catalytiques.

Notre objectif est de présenter un aperçu des potentialités de cette technique analytique dans le domaine de l'environnement, par l'intermédiaire d'exemples concrets comme : l'oxydation *In Situ* d'un solide carboné en vue de préparer un adsorbant ou un catalyseur supporté ; la mise en évidence de phénomènes de chimisorption sur un photocatalyseur de type TiO₂, l'adsorption de méthanol en chambre d'environnement. Simultanément, nous insistons sur les méthodologies utilisables pour exploiter de manière optimale les spectres de réflexion diffuse (soustraction de spectres, déconvolution).

80

CRIMINALITE CONTRE L'ENVIRONNEMENT ET EXPERTISE

Alain LAMOTTE

Laboratoire de Police Scientifique de LYON, 31 - Avenue Francklin Roosevelt, 69134 Ecully Cedex, France

Les atteintes à l'environnement sont une préoccupation mondiale, quelle que soit la richesse du pays concerné. La notion de criminalité contre l'environnement est de plus en plus reconnue (4ème conférence sur le sujet à INTERPOL en 2000). C'est de plus en plus une criminalité "transfrontière" que ce soit dans le domaine des déchets et de la pollution ou dans le trafic illicite d'espèces appartenant à la faune et à la flore. Qui dit crime, dit enquête et expertise. L'expert est un "sachant" et pas seulement un nom figurant sur une liste d'une Cour d'Appel. Dans l'environnement les spécialistes expertales sont diverses et variées et la chimie y a une place très importante. Cependant le chimiste est trop souvent considéré sous l'angle de l'analyste. Il est vrai, sur de nombreux exemples, que les résultats des tests, examens et analyses sont souvent primordiaux mais ce rôle est restrictif et pose deux questions :

existe-t-il une reconnaissance d'expert en environnement ?

quelle est la place de la chimie et du chimiste dans cette expertise ?

81

COMPLEX OF ENZYMATIC BIOTESTS FOR ECOLOGICAL MONITORING

E.N. ESIMBEKOVA, V.A. KRATASYUK

Institute of biophysics SB RAN, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia.

The set of bioluminescent tests was developed to monitor water quality in natural and laboratory ecosystems. It consisted of 4 bioluminescent systems: luminous bacteria, coupled enzyme system NADH:FMN-oxidoreductase-luciferase and triplet enzyme systems with alcohol dehydrogenase and trypsin. The set of biotests was applied for a small forest pond (Siberia, Russia), laboratory microecosystems (MES) polluted with benzoquinone and a batch culture of blue-green algae. Thereby effects of natural water compared to those of models of heavy pollution and "bloom" of blue-greens algae on the bioluminescent tests were revealed. It has been shown that for the unpolluted water body fluctuations in parameters of the biotests were insignificant and resulted from natural variability of the pond ecosystem.

Parameters of the test changed sharply when the water body was contaminated with xenobiotics and in the case of "bloom" of blue-green algae. It is necessary to emphasize that ranges of variability of biotests, which occurred in the unpolluted pond and unpolluted MESs were significantly lower than the degree of response of biotests after the addition of the pollutant (benzoquinone). Thereby we could detect effect of pollutants e.g. quinones, within the variability of responses, caused by natural water. Sensitivity of the tests to contaminants of polluted or "blooming" pond has been shown to differ, since the mechanisms of xenobiotic (benzoquinone) action on the test systems are different. Hence, the data of a single test cannot provide a basis for a conclusion about the presence or absence of toxic substances in a water body. Only a set of tests, like this one used in present study can be applied as an alarm system to detect an acute toxicity of aquatic ecosystems. These methods have an explicit measurable effect, time of measurements averages about 2-3 minutes, and the results of tests are reproducible.

82

VALIDATION DE MÉTHODES D'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES DANS LE DOMAINE DE L'ENVIRONNEMENT

Muriel AUBAY (1), Philippe CAILLAUD (2)

1. Anjou Recherche - 1 place de Turenne - 94417 - Saint-Maurice cedex - France. 2. Iquares - 28 rue Pierre Laplante - 64140 Billere

Dans le cadre de la mise en place des exigences de l'accréditation du COFRAC (Norme EN45001), les laboratoires d'analyse de l'environnement cherchent à connaître l'exactitude des résultats d'analyse pour mieux répondre aux besoins des clients. Pour cela, il appartient au laboratoire de valider ses méthodes d'analyses en évaluant ses performances initiales et en comparant la justesse avec une méthode de références s'il s'agit d'une méthode alternative. La mise en oeuvre de ces validations s'appuie sur les normes XPT90-210 "Procédure d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence" et NFV03-110 respectivement dans le domaine de l'analyse de l'eau et de l'agro-alimentaire.

L'évaluation des performances initiales d'une méthode d'analyse consiste à :

- étudier l'étalonnage et son domaine d'application,
- déterminer les limites de quantification et de détection,
- étudier la reproductibilité interne,
- étudier sa spécificité,
- étudier la fidélité.

L'étude de la justesse peut se faire en :

- comparant avec une méthode de référence,
- utilisant des matériaux de référence,
- utilisant des résultats de comparaison d'essais interlaboratoires.

Ce travail présente l'application des normes XPT 90-210 et NFV03-110 dans les laboratoires d'analyse de l'environnement ou de l'agroalimentaire selon le plan suivant :

- objectifs et conditions d'utilisation des normes de validation,
- exemples d'application et d'interprétation de validation de méthode d'analyses physico-chimiques,
- problèmes rencontrés par différents laboratoires.

83

BIOASSAYS FOR MONITORING OF AQUATIC ECOSYSTEMS

Valentina A. KRATASYUK

Department of Biophysics, Faculty of Physics, Krasnoyarsk State University, Krasnoyarsk, 660041, pr. Svobodnii, 79, Russia. *Institute of Biophysics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 660036 Akademgorodok, Krasnoyarsk, Russia.

The current situation in bioassays for monitoring of aquatic ecosystems is profoundly analyzed. This analysis is to provide a basis for the conception of creating a universal system of bioassays for ecological monitoring. The approaches to the creation of this system using bioluminescent organisms and their enzymes and to devise a laboratory model of a bioassay system are discussed. Since bioassay methods are used on vast territories, it is also essential to develop approaches to automation of the bioassay system and transmission of information over long distances. The creation of the bioassay system is prerequisite to the construction of adequate dynamic mathematical models for predicting changes in the state of the environment.

An automated system of bioassays including organisms and enzyme systems for the monitoring of the Yenisei River water is devised by selecting the bioassays that reflect the effect on the principal functions of living organisms. To determine these functions and to work out the criteria for selecting the available bioassays, the following approaches are used:

1. To analyze the classic methods of biotesting and to estimate how adequately changes in the functions of living organisms used in bioassays reflect the pollution of the environment.
2. To reveal the major regularities of pollutants' effect on human and animal organisms; to work out a system of parameters for the functions that would characterize responses on a molecular subcellular level, on the levels of cell, organism, and population; to devise methods of estimating the degree to which pollutants influence biological systems of various levels.
3. The work substantiates a new approach (use of series of model homologous compounds with the regularly changing physicochemical characteristics) to investigations of characteristics and fields of application of bioassays, conducted to estimate whether these bioassays should be included in the expert system. The system must contain the lowest possible number of bioassays sensitive to various groups of pollutants.

84

MESURE DE L'OXYGENE-18 DE L'EAU, DES MATIÈRES ORGANIQUES ET INORGANIQUES PAR LE SYSTÈME CF-EA-IRMS À HAUTE TEMPERATURE

Issam MOUSSA (1), Giorgio SISTI (2)

1. ISEM, UMR 5554, Université de Montpellier II, place E . Bataillon, F-34095 Montpellier, France.
2. EuroVector SPA - Via Tortona 5, I-20144 Milano, Italy.

Le couplage Analyseur Élémentaire en Flux Continu (CF-EA) avec un Spectromètre de Masse des Rapports Isotopiques (SMRI) est très répandu pour la détermination des teneurs en carbone-13 et en azote 15 des matières organiques. Une nouvelle configuration de ce couplage "la Pyrolyse à haute température" a été mise au point en collaboration entre la société Micromass et la société Eurovector pour exploiter cette technique dans la détermination de l'oxygène 18 de l'eau, des matières organiques et inorganiques. Cette configuration nécessite un nouveau réacteur (Glassy carbon Reactor) contenant un mélange de graphite et de Nickel chauffé à 1260°C en vue d'une conversion totale et quantitative de l'oxygène de l'eau en CO. Le rendement de CO est excellent (99%) et l'analyse est réalisée par la suite sur le CO après purification par le passage dans une colonne de 1.5m contenant un tamis moléculaire de 5 Å. Une bonne répétabilité et une bonne reproductibilité ont été observées. On constate également l'absence des effets de mémoire et des éventuelles pollutions en oxygène exogène susceptibles de provenir du réacteur en silice.

Cette technique peut être appliquée à l'analyse de l'oxygène-18 des phosphates (Ag_3PO_4 ou KH_2PO_4), des nitrates (AgNO_3 , KNO_3), et des Sulfates BaSO_4 . Une possibilité est à l'étude actuellement pour pouvoir travailler sur le CO_2 , après une conversion totale et quantitative de CO issu de la réaction de pyrolyse dans un nouveau réacteur contenant du Nickel maintenu à 600°C.

85

NOUVELLES METHODES POUR LA DETERMINATION DES EFFETS ISOTOPIQUES PHYSICO-CHIMIQUES EN ABONDANCE NATURELLE

B. L. ZHANG, C. JOUITTEAU, E. GENTIL

LAIEM CNRS UMR 6006, Université de Nantes. 2 rue de la Houssinière. 44322 Nantes, France.

Des méthodes simples et faciles à appliquer sont mises au point pour la détermination des effets isotopiques cinétiques et d'équilibre des transformations de phase et des réactions chimiques en abondance naturelle. Les méthodes permettent de mesurer simultanément les effets isotopiques du deutérium des différents sites d'une molécule et de plusieurs éléments lourds (^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{34}S) dans la molécule. Pour la détermination des effets isotopiques du deutérium, la RMN ^2H (RMN FINS) est utilisée pour l'analyse alors que pour les éléments lourds, la SMRI (spectrométrie de masse de rapports isotopiques) est utilisée. Les résultats sont obtenus avec une très bonne précision. Dans l'étude des effets isotopiques de la transformation de phase (liquide-vapeur), l'effet isotopique cinétique, $\beta = k_l/k_v$, et l'effet isotopique d'équilibre, $\alpha = (L/v)_{\text{vap}}/(L/v)_{\text{liq}}$, sont mesurés séparément. L'interprétation de ces données est discutée.

86

DÉTERMINATION DES EFFETS ISOTOPIQUES CINÉTIQUES EN ABONDANCE NATURELLE

Sébastien PIONNIER, Ben-Li ZHANG

Laboratoire d'Analyse Isotopique et Electrochimique des Métabolismes, CNRS UMR 6006, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer les Effets Isotopiques Cinétiques (EIC) par RMN du deutérium en abondance naturelle 1,2,3. Néanmoins, aucune d'elles n'est universelle. Il était donc nécessaire de développer l'approche expérimentale liée à l'étude de ces EIC. Aujourd'hui, les spectromètres RMN à haute résolution permettent d'obtenir des résultats justes et quantitatifs pour le deutérium et ce du fait que seules les molécules monodeutérees sont analysées (et donc que le signal apparaît sous forme d'un singulet contrairement à la RMN du proton pour laquelle le signal d'un hydrogène non-équivalent apparaît souvent sous forme d'un multiplet dont l'intégration est plus complexe) 4.

Nous présentons ici une méthode de détermination des EIC, en abondance naturelle, basée sur une compétition entre les molécules monodeutérees et les molécules totalement protonées sous des conditions cinétiques de pseudo-premier ordre. A travers une simple expérience, l'effet isotopique cinétique primaire et/ou les multiples effets isotopiques cinétiques secondaires peuvent être mesurés simultanément et avec une très grande précision (erreur inférieure à 1%). Plusieurs applications sur divers types de réactions organiques sont présentées.

1- B.L. Zhang, W.X. Wu, Z.H. Gao, X.Y. Sun, Acta Chimica Sinica. 1986, 44, 437-441.

2- B.L. ZHANG, G.G. Li, J.Z. Wu, Chem. J. Chin. Univ. 1989, 10, 664-666.

- 3- D.A. Singleton, A.A. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 9357-9358.
4- M.L. Martin, G.J. Martin, NMR Basic Principles and Progress (Eds: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld and J. Seelig) Springer-Verlag, Berlin, 1990, vol. 23, pp. 1-61.

87

MESURE DE L'¹⁸O DE L'ÉTHANOL : TECHNIQUE, MÉTHODE ET UTILITÉ

Laure-Amélie GONTHIER, Régis GUERIN, Norbert NAULET, Eric JAMIN, Gérard MARTIN

Eurofins Scientific, Rue Pierre Adolphe Bobierre, BP 42301, 44323 Nantes cedex 3, France.

Depuis environ 20 ans, l'utilisation des isotopes stables a pris une importance croissante dans le domaine de l'analyse de l'authenticité des produits agroalimentaires.

La détermination des (D/H)_i par la méthode SNIF-NMR et du ¹³C/¹²C par SMRI de différents composés organiques (éthanol, vanilline par exemple) permet en effet une caractérisation unique des boissons ou des préparations aromatiques. De même le rapport ¹⁸O/¹⁶O de l'eau est couramment utilisé pour détecter la dilution illégale des vins ou des jus de fruits. Contrairement à ces techniques désormais classiques, l'analyse du rapport ¹⁸O/¹⁶O de composés organiques n'a pas fait l'objet de beaucoup d'applications. La raison principale est la difficulté technique de l'analyse.

Une technique on-line a été développée par plusieurs équipes depuis quelques années. La matière organique est pyrolysée dans un analyseur élémentaire. La mesure du CO résultant par un Spectromètre de Masse de Rapport Isotopique couplé permet la détermination du rapport ¹⁸O/¹⁶O de la matière organique.

Nous avons mesuré par cette technique le rapport ¹⁸O/¹⁶O d'éthanol de plus de 10 origines botaniques différentes. Nous montrons que cette nouvelle information est un complément très utile aux autres paramètres isotopiques pour l'authentification des aliments et la détection de fraudes.

88

THE MEASUREMENT OF ¹⁸O/¹⁶O RATIO IN SUGARS OF FRUIT JUICES. OUTCOME OF THE EUROPEAN PROJECT SUGAR ¹⁸O-SMT4-CT98-2219

C. GUILLOU (1), F. RENIERO (1), G. TANET (1), A. BURKE (1), G. CALDERONE (1), S. KELLY (2), S. CHAPMAN (2), J. KOZIET (3), M. LEES (4), A. ROSSMANN (5)

1. Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, Food Products and Consumer Goods Unit, BEVABS TP 740, 21020 Ispra (VA) Italy. 2. Central Science Laboratory, Food Science Laboratory, Sand Hutton, York, YO41 1LZ, UK. 3. Centre de recherche Pernod-Ricard, 120 Av, Marechal Foch, 94015 Creteil, France. 4. Eurofins Laboratories, Site de la Geraudiere, Rue A. Bobierre, 44073 Nantes, France. 5. Technische Universitaet Muenchen, Lehrstuhl fuer Biologische Chemie, Vuettinger Str. 40 85354 Freising-Weihenstephan, Germany.

The European Standardisation Committee (CEN) for fruit juice analysis has expressed interest for validation of new analytical methods, in particular those using stable isotope techniques as they may improve the fight against adulteration. The development of a method for the determination of ¹⁸O/¹⁶O ratios in fruit sugars was suggested as a complementary tool against adulteration. The DG Research of the European Commission accepted the project proposed by five partners (The Joint Research Centre, Pernod Ricard, Eurofins, Central Science Laboratory and Technische Universitaet Muenchen) for the development of a method based on continuous flow pyrolysis of the sugars isolated from fruit juices (project SUGAR ¹⁸O- SMT4-CT98-2219). The objectives of the project were:

- To develop a new method, using commercially available instrumentation, for the determination of the ¹⁸O/¹⁶O isotope ratio of fruit juice sugars by Isotope Ratio Mass Spectrometry.
- To transfer of know-how through training laboratories volunteer for participation in the collaborative studies.
- To organise collaborative studies to establish the repeatability and reproducibility of the method.
- To investigate the natural variation of the ¹⁸O/¹⁶O isotope ratio of sugars from various botanical origin.
- To consider the problems related to calibration for the determination of ¹⁸O/¹⁶O isotope ratios with continuous flow techniques.

-To finally propose the method as a CEN standard with the characteristics of performance of repeatability and reproducibility after the collaborative trial.

The project was first focused on the optimisation of the method. In particular, efforts have been devoted to improve the extraction of the sugars from fruit juice prior to the determination of their $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios. The proposed method is based on the separation of mono-saccharides (glucose+fructose) and di-saccharides (sucrose) by liquid chromatography on charcoal and allows the determination of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios of these two fractions in addition to those of the total sugars. The method has been peer-tested in the laboratories of the five partners. An international collaborative study, involving more than 20 laboratories, is currently in progress. The results will be evaluated to derive the repeatability and reproducibility of the method and will help to draw some conclusions about the needs and the specifications of new reference materials for the continuous flow technique for measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio in organic compounds. Finally, further applications of this technique for the characterisation of other products will be presented.

89

AN INVESTIGATION OF WHALE MIGRATION PATTERNS USING EA IN CONTINUOUS FLOW HYDROGEN PYROLYSIS MODE

Francois FOUREL (1), John MORRISON (1), Keith HOBSON (2), and Len WASSENAAR (3)

1. Micromass UK Ltd, Wythenshawe, Manchester M23 9LZ UK. 2. Canadian Wildlife Service, Environment Canada, 115 Perimeter Road, Saskatoon, SK Canada S7N 0X4. 3. National Water Research Institute, Environment Canada, 11 Innovation Blvd, Saskatoon, SK Canada S7N 3H5.

Bowhead whales are seasonal feeders and carnivores that live only in the Arctic Ocean and adjacent seas. The population under investigation lives in the western Arctic, migrating to rich feeding waters as the sea ice breaks up in the spring and returning southwards to breed and calve as the ice forms in the winter. It seems they migrate to stay free of the ice, however, little is known about their behaviour or their winter range.

This work describes the application of Elemental Analysis (EA) in continuous flow Hydrogen pyrolysis mode to the study of whale migration patterns, following their annual progress from the Chukchi sea, a marine environment, to the McKenzie river delta, a mixture of fresh and salt water. Samples of whale baleen have been analysed by EA pyrolysis at 1300 °C providing δD measurements that demonstrate the excellent precision, accuracy and resolving power of this technique. The analysis of hydrogen (and oxygen) involves a departure from the normal flash combustion mode of EA-IRMS operation to one of pyrolytic thermal decomposition of the sample.

In addition to EA pyrolysis of H analysis, high, medium and low temperature pyrolysis techniques with and without the presence of catalytic aids will also be presented, including a new technique for the analysis of deuterium in water samples, based on Micromass' ChromeHD(tm) technology.

90

ISOTOPIC ANALYSIS OF DAIRY PRODUCTS FOR ORIGIN AUTHENTICATION: THE CASE OF CAMEMBERT AND REBLOCHON

Karine WIETZERBIN, Michèle LEES

Eurofins Scientific, Rue Pierre Adolphe Bobierre, BP 42301, F-44323 Nantes cedex 3, France.

Stable isotope analysis has been used for many years to detect food adulterations. For example, the measurement of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H or $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of various components of wine (water, ethanol) can be used to provide proof of adulterations such as sugar addition and to identify the geographic origin of the product. It is then possible to authenticate PDO (Protected Designation of Origin) labelled products.

PDO certification also exists for dairy products, principally for cheeses. This defines the region of production, the animal species and feed, as well as the actual cheese-making process. All these parameters can influence the final isotopic composition of the product, so that determining the origin of a cheese by establishing its isotopic fingerprint would be particularly efficient to detect mislabelled cheeses.

Finding which isotopic parameters lead to a good discrimination of dairy products in terms of geographic origin is the purpose of a European Project(1) started in September 98. Samples of cheese, milk and animal feed have been collected regularly in several production areas by each of the partners involved and the isotopic enrichment of several ingredients has been measured.

This communication presents the results obtained up to now by Eurofins Scientific within the context of this project, concerning two different PDO labelled cheeses: Reblochon and Camembert. Major components of each cheese and corresponding milk (casein, glycerol from lipids and lactose) have been isolated and C13/C12, O18/O16 and N15/N14 ratios have been measured using Isotopic Ratio Mass Spectrometry. We have also measured O18 enrichment of milk water and cattle drinking water, as well as N15 enrichment of feed samples. The results obtained are described and compared, and the extent to which these parameters are representative of the origin of the product is investigated.

(1) *The development and validation of methods to determine the origin of milk, butter, and cheese*, Project N° SMT4-CT98-2236. Participants: Central Science Laboratory (York, GB), Technical University of Munich (Germany), Istituto Agrario di San Michele all Adige (Trentino, Italie), Eurofins Scientific (Nantes, France), Austrian Research Center (Seibersdorf, Austria), Laboratorio Arbitral Agroalimentaria (Madrid, Spain), Insitute for Analytical Chemistry Of the University of Vienna (Austria).

91

LASER CARBON ISOTOPE SEPARATION: FROM DISCOVERY TO INDUSTRIAL PRODUCTION

V.Yu. BARANOV (1), A.P. DYADKIN (1), E.A. RYABOV (2), V.S. LETOKHOV (2)

1. Kurchatov Institute of Atomic Energy, Moscow, Russia. 2. Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Science, Troitsk, Russia

The laser method of separation of stable isotopes based on IR multiple-photon dissociation of polyatomic molecules will be discussed. The physical principles, as well as the results on IR MPD obtained for different isotopes will be presented. The problems of scaling and development of an industrial technology of isotope separation will be considered.

The first industrial plant of laser enrichment of carbon-13 with production rate up to ~10 kg/year (elementary carbon) will be described. The possibilities of isotope separation by this MLIS technology for other elements (oxygen, sulphur, silicon, etc.) will be discussed.

92

THE LASER-TOF-MASS-SPECTROMETRY FOR A PANORAMIC ISOTOPIC ANALYSIS OF SOLIDS

Grigori B. KOUZNETSOV*, Sergey POTESHIN, Alexandra SYSOEV

Moscow State Engineering Physics Institute, Department of Molecular Physics. 115409, Russia, Moscow, Kashirskoe 31. *Contact address: 115573, Russia, Moscow, Shipilovskaya 39-2-100.

The new laser time-of-flight mass-spectrometer for panoramic isotopic analysis of elements in solids and powder samples (conductors, dielectrics, biological and mineralogy objects) is represented. The time of the analysis is about 10-15 minutes, an error of measurements less than 0.1 %. The sensibility of is $3 \cdot 10^{-7}$ %, range of mass is 1-400 a.m.u. The size of device (555*550*885 mm) and weight (100 kg) allow to analyze objects immediately without special preparing samples. The ion source uses Nd:YAG laser operating with 1064 mkm wavelength. The parameters of laser irradiation are following: 10-20 mJ pulse energy, 7 nsec pulse duration, $(1-2) \cdot 10^9$ Wt/cm² irradiation power, 10-50 Hz pulse repetition frequency. Light optics allows laser beam to be focused into 50-70 mkm spot. Ion optics provides effective ion extraction from laser plasma, ion focusing and formation of nano-second ion packet duration. The electrostatic analyser is made in the form of cylindrical condenser. Inner and outer analyser electrodes radiuses equal 80 mm and 120 mm correspondingly. Height of analyser equals 180 mm. The special diaphragm (energy window) is installed within the analyser to decrease noise level. As a result it permits both to decrease noise level and to decrease duration of ion clouds at entrance of the detector.

A new detector is used in the instrument. In fact one incorporated a couple of SEM. Each SEM is used for detecting ion packets having different intensities. Analog signals from every SEM after amplifying is digitised by a couple of 100 MHz 10 bit ADC also operation as single ADC with digital performans step of 5 ns. Both double channel mode and single channel mode can be used in the instrument. Data acquisition, accumulation and mass spectra processing is automated and carried out with the help of a Pentium-120 computer. Friendly user interface provides comfortable working condition in Windows environment. For improving accuracy of measurements authors propose to account multiply-charged ions of elements. It was introduced correction factor for avoiding discrimination of ions deferent masses. This factor includes potential of ionisation and cross-section. This innovation enables essentially to lower error.

93

L'ANALYSE DES ISOTOPES STABLES EN MODE FLUX CONTINU (CF-IRMS): JUSQU'OU PEUT-ON DESCENDRE EN TAILLE ET EN CONCENTRATION ?

A.W. HILKERT, Joörn OEßELMANN, C.B. DOUTHITT

Finnigan Mat Gmbh, Bremen, Allemagne

Au cours de ces 12 dernières années, le développement soutenu de la méthodologie du flux continu a complètement modifié les procédures de préparation et d'introduction des échantillons en vue de l'analyse des isotopes stables. Au cœur de chaque technique de flux continu se trouve une colonne de chromatographie GC dont le rôle est d'isoler et purifier les différents gaz avant leur mesure isotopique. De plus, les interfaces CF-IRMS assument une partie non négligeable dans la préparation de l'échantillon, en particulier les étapes d'élimination d'eau, la concentration par cryogénie, ainsi que la dilution d'échantillon. Dans les interfaces en flux continu, le gaz analyte est véhiculé dans un flux d'hélium comme signal transitoire. L'introduction dans un spectromètre de masse IRMS se fait toujours par un open-split. En pratique, il existe 5 modes différents d'introduction et de préparation des échantillons.

Décomposition d'un échantillon solide ou liquide dans un 'analyseur élémentaire' avant séparation GC des produits ainsi obtenus (quantités de l'ordre du μg de l'élément à analyser, constituant majeur de l'échantillon).
Dans un analyseur élémentaire : combustion du C, N, et S organiques ou inorganiques en CO_2 , N_2 et SO_2 .
TC/EA : réduction au carbone à haute température et pyrolyse de O et H (dans certains cas N) organiques et inorganiques en CO, H_2 (N_2).
DOC : Oxydation chimique à basse température du carbone organique dissous en CO_2 .

La séparation GC suivie d'une décomposition en ligne des différents composés élués de la colonne de chromatographie (quantité de l'ordre du ng de l'élément à analyser, constituant majeur de l'échantillon).
GC-C : combustion en CO_2 et N_2 pour mesure du d^{13}C et d^{15}N .
GC-TC : décomposition par pyrolyse en CO et H_2 .

Echantillonnage de 'headspaces' et injection par boucle avant séparation GC (échantillons de taille $< \mu\text{mol}$ lorsque l'analyte est à une concentration $< 0,3\%$ du headspace).
Gaz respiratoires ou d'atmosphères (air, gaz du sol, chambres de culture)
Gaz dissous libérés de solutions aqueuses.
Gaz provenant de solides, en particulier après attaque phosphorique des carbonates.

Préconcentration par 'cryo-focalisation' avant GC (pour des analyses à des niveaux aussi bas que la ppb).
Analyse de gaz

Décomposition de solides avec ou sans assistance laser, avec ou sans pré-concentration.

Il est important de prendre des précautions à chaque étape de préparation et/ou manipulation des échantillons : elles peuvent largement influencer la précision et la qualité des résultats, donc l'intégrité de la signature isotopique de l'échantillon. A la différence des analyses classiques, les analyses en flux continu présentent un avantage : la contamination du gaz analyte est soit séparée en temps (du fait de la résolution chromatographique), soit automatiquement soustraite du bruit de fond continu au lieu d'une contribution de blanc à l'échantillon lui-même. Les stratégies d'échantillonnage en flux continu ont permis de réduire considérablement les tailles et concentrations d'échantillon, d'améliorer la précision des mesures et la cadence analytique.

SÉPARATION D'ISOTOPES STABLES DE TRÈS GRANDE PURETÉ

N. CHAUVIN, D. LE DU, R. MEUNIER

Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, IN2P3-CNRS, Bat 104-108, 91405 Campus Orsay, France.

Le CSNSM possède un séparateur électromagnétique (S.E.M.) d'isotopes nommé SIDONIE. Dans son principe, cette machine est comparable à un spectromètre de masse à fort courant (faisceau d'ions de 20 mA). Dans un cas favorable, ce courant permet de séparer environ 50 mg/h de matériel à la masse 100.

Réalisé dans les années 66-68 à Orsay, le S.E.M. SIDONIE a été entièrement rénové en 1998. Il est composé d'une source d'ions du type « Bernas-Nier » (source à cathode chaude), d'un champ magnétique analyseur à forte dispersion (2000 mm) et d'un collecteur, interceptant le faisceau d'ions sélectionné et retenant les atomes neutralisés.

La source d'ions peut être adaptée tous les types d'éléments du tableau de Mandeleev. Initialement conçu pour les transuraniens, la machine permet de réaliser les séparations isotopiques jusqu'aux masses de l'ordre de 250 uma.

La technique de collection doit à être adaptée aux propriétés physico-chimiques de l'élément. Dans le cas d'éléments condensables, des dépôts mono-isotopiques sont réalisés en ralentissant les ions sélectionnés à quelques dizaines d'électronvolts : ils se déposent alors sur une surface. Actuellement, l'épaisseur finale de ces dépôts est de l'ordre du mg/cm² et leur surface de 2 à 3 cm². L'homogénéité du dépôt est obtenu par un balayage électrostatique du faisceau d'ions incident. La vitesse de production dépend là aussi de la masse atomique et de l'abondance initiale de l'isotope considéré. Avec le dispositif actuel, elle peut être estimée à environ 0,1 mg/heure pour les isotopes ayant une masse autour de 100 uma.

Les enrichissements réalisés vont jusqu'à 103, voir 104, en fonction de l'élément. La pureté isotopique finale dépend de la nature de l'élément et de l'abondance initiale de l'isotope traité. Il est fréquent que la pureté finale obtenue atteigne 99 %, voir 99.9 % et plus. Le CSNSM peut également envisager des études spécifiques afin d'adapter les structures déjà existantes pour répondre à des demandes particulières.

(Danièle, les formules incomplètes ci-dessous/95, c'est normal, je n'ai rien de mieux)

95

NUCLEAR SIZE ISOTOPE EFFECTS IN CHEMICAL EQUILIBRIUM: THE ESTIMATES FOR MIDDLE WEIGHT AND HEAVY ELEMENTS

D. A. KNYAZEV (1), N. F. MYASOEDOV (2)

1. Moscow Agriculture Academy of Timiryazev. 2. Institute of molecular genetics of RAN.

The numerical estimates of the nuclear size equilibrium isotope effects were obtained for some middle-weight and heavy elements of the periodic system. The following equation was used in the calculations :

$$\ln_{-fs}(i,j) = (kT)^{-1} \left[\Delta_{ij}(0) - z^{-1} f(z) \Delta_{ij} \right]$$

where $_{-fs}(i,j)$ are equilibrium isotope separation factors corresponding to nuclear size part of the nucleus field-shift for a given pair of isotopes i and j ; $\Delta_{ij}(0)$ is the difference of the nucleus electron densities for a pair of compounds; $z^{-1} f(z)$ is a tabulated nuclear charge z function characterizing the nucleus of the element which is the same for all isotopic nuclei; Δ_{ij} is the isotopic shift of the nucleus effective charge radius in square for the isotopes i and j ; k is Boltzman constant.

The values $\Delta_{ij}(0)$ were determined from theoretical or experimental isotope field shifts and from the Mossbauer spectroscopy dates; Δ_{ij} values were taken from experimental measurements and then were standardized. The values $_{-fs}(i,j)$ increase from Fe to U and get the appreciable level for lanthanoides. For heavier elements nuclear size isotope effects begin to exceed the classical chemical equilibrium isotope separation factors.

DEUTERIATED IONIC LIQUIDS

R. N. GARMAN (1), G. S. GETVOLDSEN (1), J. R. JONES (1), K. W. M. LAWRIE (2), S. Y. LU (1), P. MARSDEN (1), J. C. RUSSELL (3), K. R. SEDDON (4)

1. Department of Chemistry, University of Surrey, Guildford, Surrey, UK GU2 7XH. 2. SmithKline Beecham Pharmaceuticals, Pinnacles, Cold Harbour Road, Harlow, Essex, UK CM19 5AW. 3. Biocompatibles Ltd., Farnham Business Park, Weydon Lane, Farnham, Surrey, UK GU9 8QL. 4. QUILL Centre, The Queen's University of Belfast, Belfast, Northern Ireland, UK BT9 5AG

Hydrogen isotope exchange is an extremely versatile reaction as it can be catalysed by acids, bases and metals under both homogeneous and heterogeneous conditions. It is widely used to prepare deuteriated compounds. Very recently we have shown that the hydrogen-deuterium exchange of many heterocyclic compounds can be greatly accelerated by converting the compounds to hydrochloride salts, followed by microwave irradiation of the solution. We thought that similar benefits might also be achieved for the preparation of deuteriated ionic liquids.

Ionic liquids are liquids containing only ions, and are fluid at, or close to, room temperature. They are likely to play an increasingly important role in chemistry, especially as it is now possible to prepare forms that are both air- and moisture-stable. Many of these are based on N,N'-dialkylimidazolium cations [BMI]⁺, with either BF₄⁻ or PF₆⁻ anions. They are non-volatile, good solvents for a wide range of both inorganic and organic molecules, and permit unusual combinations of reagents to be brought into the same phase. They are also immiscible with a number of organic solvents, and provide a non-aqueous alternative to two-phase systems. Furthermore hydrogen isotope exchange is a reversible process so that in the presence of a suitable catalyst the deuterium atoms of the deuteriated ionic liquids can be transferred to a substrate, thereby making deuteriated ionic liquids promising non-volatile deuterium donors as well as clean solvents.

In this poster we give two routes which enable deuteriated ionic liquids to be prepared.

APPROCHE MULTIISOTOPIQUE POUR LA RECHERCHE DE L'ORIGINE DES DROGUES DE SYNTHÈSE

F. PALHOL (1), M. CHABRILLAT (2), N. NAULET (1)

1. LAIEM, UMR 6006, Faculté des Sciences et Techniques, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, 44322 Nantes Cedex 3, France. 2. Laboratoire des Douanes de Paris, 1 rue G. Vicaire, 75003 Paris, France.

Actuellement les analyses isotopiques se développent de plus en plus dans le but de contrôler l'authenticité et l'origine géographique de certains produits, notamment dans le secteur de l'agroalimentaire. Pour ce qui est des produits stupéfiants, des recherches sur des composés d'origine végétale comme l'héroïne ou le cannabis par des techniques isotopiques ont été menées avec des résultats encourageants.

Dans ce cadre des produits stupéfiants, le Laboratoire des Douanes de Paris et le Laboratoire d'Analyses Isotopiques et Electrochimiques de Métabolismes de Nantes débutent une étude sur les drogues de synthèse et leurs principaux précurseurs. Les analyses porteront plus particulièrement sur un dérivé de l'amphétamine, la 3,4-méthylènedioxyméthyl-amphétamine ou MDMA.

Cette étude a pour objectif la détermination dans un premier temps du rapport isotopique ¹⁵N/¹⁴N puis du rapport ¹³C/¹²C par analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse de rapport isotopique (GC-SMRI) et de celui de l'oxygène 18 par pyrolyse sur un analyseur élémentaire.

La première phase de l'étude consiste en la mise au point des différents paramètres du GC-SMRI en configuration azote 15. En parallèle, des analyses sur la teneur en oxygène 18 des principaux précurseurs de la MDMA sont menées. Les valeurs obtenues en stabilité et en répétabilité, ainsi que les premiers résultats sont présentés.

ISOTOPE EFFECTS OF IRON IN Fe(II)-Fe(III) EXCHANGE REACTION

Sang-Ho KIM, Masao NOMURA, Masao AIDA and Yasuhiko FUJII

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology O-okayama, Meguroku, Tokyo 152-8550, Japan.

The natural variations in the isotopic abundance ratio of iron in sedimentary rocks are relatively large when compared with those in igneous rocks. This is believed to be due to the reduction of Fe(III) ions or oxidation of Fe(II) ions by biological processes. The natural isotope variation may involve both kinetic isotope effects and equilibrium isotope effects. To elucidate the biological ion isotope effects, it is important to accumulate the information of the isotope effects in inorganic chemical reactions in laboratory, in particular isotope effects in exchange equilibrium.

Recently we investigated isotope effects of iron in Fe(II)-Fe(III) chemical (more specifically, electron exchange) equilibrium by using strongly basic anion exchange resin chromatography. The Fe(III) forms anion in HCl solutions. Initially Fe(III) chloro-complexes are adsorbed in the anion exchange resin, and then Fe(III) ions dissolved in HCl solution were fed into the anion exchange resin column. Fe(III) ions were reduced to Fe(II) and eluted out of the resin to the aqueous phase and a sharp band boundary was created at the rear end of the adsorption band. During the course of the elution of Fe(II) ions, the eluted Fe(II) ions repeat the isotopic exchange with the adsorbed Fe(III) ions in the resin. The isotopic analysis by mass spectrometer clarified that the heavier isotopes are enriched at the rear boundary. This fact indicates that the heavier isotopes are preferentially fractionated in Fe(III) chloro-complex rather than Fe(II) aquo-complexes. The isotopic equilibrium fractionation factors in Fe(II)-Fe(III) exchange equilibrium was observed for the isotopic pair Fe-57/Fe-56 in the temperature range 278 - 353 K: the observed value of the fractionation factor is 0.21 permil at 353 K. The observed isotope fractionation factors are seen to be increased with increase in temperature within the range of the experimental conditions.

METABOLISM

99

ANALYSE ISOTOPIQUE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE : APPLICATION À L'ÉTUDE DU CO-MÉTABOLISME CITRATE-GLUCOSE AU COURS DE LA FERMENTATION LACTIQUE

Stéphane GOUPRY, Emmanuel GENTIL, Richard ROBINS

Laboratoire d'Analyse Isotopique et Electrochimique de Métabolismes, CNRS, UMR 6006, Université de Nantes, Faculté des Sciences et Techniques, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322 Nantes, France

Notre objectif est de suivre et quantifier les flux métaboliques en utilisant comme paramètre la déviation isotopique $\delta^{13}\text{C}$ mesurée par Spectrométrie de Masse de Rapport Isotopique (SMRI), en abondance naturelle. La fermentation lactique a été choisie comme modèle d'étude. Chez *Lactococcus lactis subsp. lactis biovar diacetylactis* le co-métabolisme de l'acide citrique et du glucose est générateur d'arômes (diacétyle et acétoïne) et d'acide lactique.

L'acide lactique est extrait et purifié par chromatographie avant d'être analysé par AE-SMRI (Analyse Élémentaire). La Micro-Extraction en Phase Solide (MEPS) est une méthode d'extraction particulièrement adaptée aux composés volatils tels le diacétyle et l'acétoïne. Récemment, l'intérêt d'un couplage MEPS-CG-C-SMRI (Chromatographie Gazeuse - Combustion) pour mesurer les déviations isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ a été montré [1]. Nous avons réalisé la transposition de cette technique à une matrice plus complexe telle qu'un milieu de culture permettant ainsi la mesure des $\delta^{13}\text{C}$ des arômes.

Premièrement, cette méthode a été validée en comparant les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées par MEPS-CG-C-SMRI sur des solutions tests avec celles mesurées par AE-SMRI. De plus, nous apportons la preuve que ni les concentrations des arômes, ni le temps d'extraction n'ont d'influence sur les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ mesurées [2].

Ces techniques MEPS-CG-C-SMRI et AE-SMRI ont ensuite été utilisées pour déterminer l'apport relatif des deux substrats (glucose et acide citrique) dans chaque produit de la fermentation lactique (diacétyle, acétoïne, acide lactique) [3]. De plus, le suivi du flux métabolique au cours de la cinétique fermentaire souligne la précocité et la rapidité du métabolisme de l'acide citrique dans nos conditions de culture.

- [1] Dias RF., Freeman KH. Analytical Chemistry (1997) 69 : 944-950.
[2] Goupy S., Croguennec T., Gentil E., Robins J. FEMS Microbiology Letters (2000) 182 : 207-211.
[3] Goupy S., Rochut N., Robins R., Gentil E. J. Agric. Food Chem. (2000) 48 : 2222-2227.

100

DOUBLE ENRICHISSEMENT DE RIZ EN CARBONE 13 ET AZOTE 15 POUR DES ÉTUDES DE NUTRITION

M. PEAN, S. BOIRY, S. LE BRAS, F. GIBIAT

CEA/Cadarache, DSV-DEVM, Groupe de Recherches Appliquées en Phytotechnologie, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex, France.

Nous présentons un procédé permettant la production de riz (*Oryza sativa* cv. ariète) doublement enrichi de manière homogène avec des isotopes stables (environ 10% de carbone 13 et 6% d'azote 15). Un tel double enrichissement n'a jamais été réalisé auparavant. Le riz ainsi produit est utilisé, après dilution avec du riz non enrichi, pour étudier par traçage chez l'homme, l'influence d'un traitement technologique (riz étuvé ou riz simplement blanchi), sur le devenir métabolique de ses protéines et de son amidon.

Les végétaux constituent une grande part de l'alimentation humaine. Les études portant sur leurs propriétés nutritionnelles répondent à des préoccupations touchant la santé humaine et la diététique. Des techniques, sans risques et atraumatiques pour l'homme, utilisant le traçage par des isotopes stables se sont ainsi particulièrement développées ces dernières années. Des systèmes de culture hydroponiques ont été utilisés pour enrichir des plantes avec différents isotopes stables dont ceux du calcium, du magnésium, du zinc ou de l'azote. Nous avons réalisé par le passé les premiers marquages homogènes de blé et de riz avec du carbone 13 à 10%. La difficulté d'un tel marquage réside dans le mode d'apport du carbone qui ne peut se faire que sous forme gazeuse (CO₂) pour être assimilé par les plantes via les processus photosynthétiques. Ceci nécessite de maîtriser le cycle complet de la culture du végétal (plusieurs semaines) dans un système hermétiquement clos.

Afin de valoriser le riz qu'ils produisent, les riziculteurs camarguais ont mis au point un procédé original d'étuvage. Cette technique confère au riz son "incollabilité", améliore son rendement à l'usinage et augmenterait ses qualités nutritionnelles. L'approfondissement des connaissances sur les propriétés nutritionnelles du riz étuvé implique de pouvoir étudier le devenir métabolique de ses protéines et de son amidon chez l'homme. Le procédé conduisant à la production de plusieurs centaines de grammes de riz doublement marqué a été mis au point dans ce but. Après dilution par du riz non enrichi, les traitements technologiques (étuvage et blanchiment) ont été appliqués. Les premiers résultats sur le devenir métabolique des protéines et de l'amidon du riz blanchi sont présentés par ailleurs dans le cadre de cette conférence (M. Korach et collaborateurs).

101

DEVENIR MÉTABOLIQUE DE PÂTES ALIMENTAIRES INTRINSÈQUEMENT ENRICHIES EN ¹³C APRES UNE PÉRIODE D'EXERCICE : COMPARAISONS ENTRE LES HOMMES ET LES FEMMES

N. FOLCH, F. PERONNET, M. PEAN, D. MASSICOTTE, C. HILLAIRE-MARCEL, S. CHARPENTIER, J. OCHIER

Département de kinésiologie, Université de Montréal, CP 6128 Centre Ville, Montréal PQ, Canada H3C 3J7.

Le devenir métabolique de l'amidon apporté par un gros repas de pâtes (5 g/kg poids sec) a été étudié en utilisant des pâtes intrinsèquement enrichies en ¹³C, chez des sujets masculins (n = 7, 26,7 ans, 70,4 kg) et féminins (n = 7, 27,2 ans, 58,5 kg) en phase folliculaire et lutéale du cycle menstruel. Les pâtes ont été ingérées après une période de repos ou après 90 min d'exercice à 50 % du VO₂max, afin de réduire les réserves de glycogène. Les pâtes étaient intrinsèquement enrichies en ¹³C (6,2 g de grains de blé dur cultivé dans un environnement riche en ¹³CO₂ contenant 10,36 % de ¹³C mélangés à 1000 g de grains cultivés en plein champ avec un rapport isotopique de -24,77 delta vs PDB-1), le rapport ¹³C/¹²C des pâtes ingérées s'établissant à 26,45 delta vs PDB-1. L'oxydation des protéines, du glucose total et des lipides, et la lipogenèse de novo, quand elle était présente, ont été calculées pendant les 10 heures suivant l'ingestion des pâtes par calorimétrie indirecte respiratoire corrigée pour l'excrétion urinaire d'urée. L'oxydation du glucose exogène apporté par l'amidon des pâtes a été calculée à partir de la production de ¹³CO₂ à la bouche corrigée pour la contribution de l'oxydation des protéines exogènes (intrinsèquement marquées au ¹³C) et pour le recouvrement incomplet du CO₂ métabolique. Les résultats montrent que qualitativement et quantitativement la réponse des sujets féminins est très comparable à celle des

sujets masculins et n'est pas modifiée par la phase du cycle menstruel. 1) La lipogenèse de novo nette est nulle dans tous les groupes de sujets. 2) La contribution de l'oxydation des protéines à la fourniture de l'énergie (de 19,7 à 22,9 %) est semblable dans tous les groupes et n'est pas affectée par la période d'exercice pré-repas. 3) La contribution de l'oxydation des lipides à la fourniture de l'énergie est augmentée après la période d'exercice (de 28,5 à 29,8 % contre 18,4-22,4 % après le repos). 4) Inversement la contribution de l'oxydation du glucose est diminuée (49,3-51,3 % contre 56,6-59,6 % après le repos). 5) Ceci est dû à une légère réduction de l'oxydation du glucose exogène après l'exercice (1,39-1,60 g/kg contre 1,48-1,86 g/kg après le repos), ainsi que du glucose endogène (0,39-0,42 g/kg contre 0,44-0,68 g/kg après le repos), 6) ce qui favorise la mise en réserve de glycogène (2,07-2,32 g/kg contre 1,71-1,74 g/kg après le repos).

Subventionné par le GIE/ ARN : Pâtes alimentaires de France, le Fonds FCAR (Québec) et CRSNG (Canada)

102

SYNTHÈSES D'ACIDES GRAS MARQUÉS AU CARBONE 13 POUR DES ÉTUDES DE MÉTABOLISME CHEZ L'HOMME

O. LOREAU (1), D. POUILLAIN (1), A. MARET (1), J.L. SEBEDIO (2), J.M. CHARDIGNY (2), B. BEAUFRÈRE (3), J.P. NOËL (1)

1. CEA/Saclay, Service des Molécules Marquées, Bât 547, F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France. 2. INRA, Unité de Nutrition Lipidique, 17 rue Sully, BP 86510, F-21065 Dijon Cedex, France. 3. Laboratoire de Nutrition Humaine, 58 rue Montalembert, BP 321, F-63009 Clermont-Ferrand Cedex 01, France.

Des isomères géométriques d'acides gras polyinsaturés sont formés durant le traitement industriel des huiles alimentaires. Afin d'étudier le métabolisme chez l'homme des acides (9Z,12E) linoléique et (9Z,12Z,15E) linoléinique et de le comparer à celui des acides gras naturels de configuration cis, nous avons synthétisé leurs analogues marqués au carbone 13 sur la position carboxylique. Les précurseurs bromés de configuration cis nécessaires au marquage ont été obtenus à partir des acides gras commerciaux en utilisant la bromo-décarboxylation de Barton. Les précurseurs bromés de configuration trans ont été préparés par synthèse totale de la chaîne linéaire polyinsaturée. Les acides marqués sont ensuite obtenus par carbonatation du dérivé organomagnésien avec du dioxyde de carbone ^{13}C . 23,5 g d'acide (9Z,12Z) linoléique, 10,4 g d'acide (9Z,12Z,15Z) linoléinique et 12,5 g d'acide (9Z,12E) linoléique, 6,3 g d'acide (9Z,12Z,15E) linoléinique marqués au carbone 13 ont été synthétisés avec des puretés isomériques supérieures à 97% et les impuretés supérieures à 0,5% ont été caractérisées. Ces quatre acides gras ont été utilisés pour des études du métabolisme oxydatif chez l'homme.

Les acides linoléiques conjugués, naturellement présents, dans le lait et la viande des ruminants sont aussi formés durant l'hydrogénation des huiles alimentaires. Parmi les différents isomères, les acides (9Z,11E) et (10E,12Z) linoléiques sont les plus importants. Pour obtenir leurs analogues marqués au carbone 13 pour des études de métabolisme chez l'homme, nous avons développé une nouvelle méthodologie de synthèse utilisant le (E)-1,2-dichloro-éthène. Dans le cas de l'acide (9Z,11E) linoléique, une première réaction de couplage entre le (E)-1,2-dichloro-éthène et le 2-non-8-ynoxy-tetrahydro-pyranne, suivie d'une seconde réaction de couplage avec le bromure d'hexylmagnésium conduisent à la formation d'un enyne conjugué 2,3. Après réduction stéréosélective cis de la triple liaison et bromation, le précurseur bromé a été obtenu avec une pureté isomérique supérieure à 95%. Aucun isomère n'a été détecté par RMN ^1H ou ^{13}C . Plusieurs grammes d'acide (9Z,11E) linoléique marqué sur la position carboxylique ont ensuite été préparés par réaction du bromure d'heptadeca-(8Z,10E)-dienylmagnésium avec le dioxyde de carbone 13. La synthèse de l'acide (10E,12Z)-[1- ^{13}C]-linoléique est actuellement en cours. De plus, l'utilisation du (Z)-1,2-dichloro-éthène à la place de l'isomère trans permet d'obtenir les acides linoléiques conjugués de configuration (Z,Z).

1. Loreau, O.; Maret, A.; Poullain, D.; Chardigny, J.M.; Sébédio, J.L.; Beaufrère, B.; Noël, J.P. Chem. Phys. Lipids 2000, 106, 65-78.
2. Chemin, D.; Linstrumelle, G. Tetrahedron 1994, 50,5335-5344.
3. Cahiez, G.; Avedissian, H. Synthesis 1998, 1199-1205.

103

ÉTUDE ISOTOPIQUE DE L'ASSIMILATION DU SOUFRE ET DE L'AZOTE PAR VOIE FOLIAIRE DANS LE BLÉ TENDRE.

Illa TEA (1), Norbert NAULET (1), Thierry GENTER (2)

1. Laboratoire d'Analyse Isotopique et Electrochimique de Métabolismes, CNRS UMR 6006, Université de Nantes, Faculté des Sciences et des techniques, 2 rue de la Houssinière, BP92208, F-44322 Nantes cedex3.
2. Grande Paroisse SA 12, place de l'Iris 92062 Paris La défense Cedex.

Le soufre et l'azote jouent un rôle important dans le métabolisme de la plante. Un apport approprié de soufre et d'azote, à des cultures de blé, augmente la teneur en protéine des grains de blé et en améliore la composition, favorisant ainsi le processus de panification de la farine de blé.

L'application par voie foliaire d'azote (sous forme d'urée enrichi en azote 15) et de soufre (sous forme élémentaire enrichi en soufre 34) est donc un moyen stratégique pour déterminer:

- D'une part, les doses d'engrais soufrés et azotés nécessaires aux besoins des cultures et non nuisibles à l'environnement, pour augmenter le rendement et la qualité du grain de blé.
- D'autre part, les caractéristiques physiologiques du grain, pour comprendre les phénomènes d'accumulation des protéines de réserves, qui sont responsables de la qualité du grain.

La Spectrométrie de Masse de Rapports Isotopiques du soufre 34 et de l'azote 15 couplée à un Analyseur Élémentaire (AE-SMRI) est apparue comme la technique de choix pour suivre l'assimilation du ^{34}S et du ^{15}N dans le blé tendre. Plus précisément, nous avons développé l'utilisation de cette technique en flux continu, pour mesurer la déviation isotopique $\delta^{34}\text{S}$ et le pourcentage de soufre dans les différents organes de la plante (grains, feuilles, tiges, racines) et dans les différentes fractions protéiques du blé (gliadines et gluténines).

Les échantillons étudiés sont complexes. Ils sont très pauvres en soufre et contiennent une quantité de carbone excédentaire par rapport à celle du soufre. Pour obtenir des mesures de rapports isotopiques ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) et de pourcentage de soufre répétables, une mise au point des conditions d'analyse (préparation des échantillons et réglage de l'Analyseur Élémentaire) est entreprise. Nous présentons ici, les méthodes développées (techniques de minéralisation-validation d'une référence), pour la mesure des teneurs en soufre 34 dans les protéines de blé et dans les différents organes de la plante.

Les résultats préliminaires nous permettront d'étudier de manière plus approfondie le système d'assimilation du soufre et de l'azote dans le blé et ses protéines. Le calcul du CRU (Coefficient Réel d'Utilisation) qui détermine la quantité d'engrais réellement assimilée par la plante sera ainsi réalisé à partir des déterminations en ^{34}S , ^{15}N dans les différents organes du blé.

104

IMPLICATION DE L'ACIDE TETRAHYDROFOLIQUE DANS LA RÉACTION DE DÉMÉTHYLATION DE LA NICOTINE CHEZ LES PLANTES

François MESNARD (1,3), Albrecht ROSCHER (1), Sandrine GIRARD (2,4), Serge AKOKA (4), Jacques LEBRETON (2), Richard J. ROBINS (4), R. George RATCLIFFE (1)

1. Unit of in vivo NMR, Department of Plant Sciences, University of Oxford, South Parks Road, Oxford OX1 3RB, England. 2. HOOM, CNRS UMR6513, Faculté des Sciences, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3, France. 3. Laboratoire de Phytotechnologie, Faculté de Pharmacie, 1 rue des Louvels, 80037 Amiens cedex 1, France. 4. LAIEM, CNRS UMR6006, Faculté des Sciences, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3, France.

La N-déméthylation de la nicotine en nornicotine est une réaction intéressante tant du point de vue biochimique que du point de vue industriel. Bien que l'on sache depuis plus de cinquante ans que la nornicotine produite dans les plantes provient de la nicotine, le mécanisme exact de ce procédé n'est toujours pas élucidé. Afin d'appréhender ce mécanisme, il a paru intéressant de suivre le devenir du groupe méthyle de la nicotine, une fois la transformation en nornicotine effectuée. Pour réaliser ce projet, de la nicotine marquée au carbone 13 sur le méthyle a été fournie à des suspensions cellulaires de *Nicotiana glauca*, capables de réaliser la bioconversion de nicotine exogène en nornicotine. Nous avons ainsi pu suivre le devenir du méthyle par Résonance Magnétique Nucléaire.

Les spectres bidimensionnels de séquence HSQC réalisés ont permis de déceler une incorporation du marquage à l'intérieur d'acides aminés comme la sérine ($\beta\text{-CH}_2\text{OH}$) et la méthionine (S-CH_3), et vraisemblablement sur le résidu cystéine d'un peptide ($\beta\text{-CH}_2\text{SH}$), ainsi que sur des groupes méthoxy de polyphénols ou de polyamines conjuguées.

L'explication de ces marquages implique assurément l'intervention de l'acide tétrahydrofolique en tant que transporteur d'unité C1 dans la réaction de déméthylation de la nicotine. Ce résultat original permet donc de proposer qu'une méthyltransférase soit impliquée dans la réaction de déméthylation de la nicotine chez les plantes.

105

DISCRIMINATION ISOTOPIQUE DU CARBONE CHEZ *NICOTIANA SYLVESTRIS*. COMPARAISON ENTRE DES PLANTES SAUVAGES ET MUTANTES

Muriel DURANCEAU (1), Jaleh GHASHGHAIE (2), Eliane DELEENS (1), Gabriel CORNIC (2), Rosine DE PAEPE (1), Enrico BRUGNOLI (3)

1. Inst. de Biotechnologie des Plantes, Bât.630, F-91405 Orsay Cedex, France. 2. Lab. d'Ecophysiologie Végétale, Bât. 362, 91405 Orsay, France. 3. Istituto per l'Agroselvicoltura, Via Marconi 2, 05010 Porano (TR) Italy.

La discrimination contre le ^{13}C qui existe chez les plantes lors de l'assimilation photosynthétique du CO_2 entraîne un appauvrissement en ^{13}C de leur matière organique (MO). Les données de la littérature sur la discrimination lors de la respiration à l'obscurité (DR) sont contradictoires. Le modèle simplifié de Farquhar et al. (1982) considère que la discrimination lors de la photosynthèse foliaire chez les plantes C_3 est due principalement à la diffusion du CO_2 de l'air ambiant vers les espaces intercellulaires et à la carboxylation par la Rubisco. Ce modèle ne tient pas compte de la résistance du mésophylle à la diffusion du CO_2 en phase liquide et des éventuels fractionnements isotopiques lors de la photorespiration et de la respiration mitochondriale. Cependant, la MO intègre le fonctionnement de la plante lors de la photosynthèse et de la (photo)respiration et les processus respiratoires en dégradant la MO (production de CO_2) pourraient modifier la discrimination isotopique globale.

Nous avons étudié chez des plantes sauvages et mutantes de *N. sylvestris* (mutation mitochondriale sur le complexe I de la chaîne de transfert d'électrons) le $\delta^{13}\text{C}$ des composés foliaires, la discrimination isotopique du carbone lors de la photosynthèse nette (D_o) et le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 respiré à l'obscurité à l'aide d'un système d'échange gazeux en ligne, le but étant de vérifier si cette mutation peut avoir un effet sur ces paramètres (Duranceau et al. 2000).

Le CO_2 respiré à l'obscurité est enrichi en ^{13}C par rapport aux sucres solubles chez les mutants et les sauvages (de 2-3‰ et 2.5-4‰ respectivement). La mutation entraîne une diminution des conductances de diffusion du CO_2 qui se traduit par une D_o plus faible, une MO et des métabolites foliaires plus riche en ^{13}C comparativement au sauvage. Chez les deux types de plantes la MO est plus pauvre en ^{13}C par rapport aux valeurs attendues, calculées à partir de D_o . DR, qui entraîne un dégagement de CO_2 enrichi en ^{13}C , pourrait expliquer en partie l'appauvrissement en ^{13}C observé dans la MO par rapport à ce que l'on attend. Cette donnée peut être intéressante pour les modèles de discrimination à l'échelle foliaire mais aussi à l'échelle globale pour une meilleure compréhension des flux de carbone total dans les écosystèmes terrestres.

Duranceau M., Ghashghaie J & Brugnoli E. - Carbon isotope discrimination during photosynthesis and dark respiration in intact leaves of *N. sylvestris*: comparisons between wild type and mitochondrial mutant plants. *Journal of Plant Physiology*, 27, 000-000.

Farquhar G.D., O'Leary M.H. and Berry J.A. (1982) - *Aust. J. Plant. Physiol.* 9:121-137.

106

VOIE GLOBALE DE SYNTHÈSE DES HORMONES THYROÏDIENNES MARQUÉES AU CARBONE 13 ($^{13}\text{C}_6\text{-9-T}_3$ ET $^{13}\text{C}_6\text{-9-T}_4$)

M. BARIGAND, M. DE MEYER, A.L. HANTSON

Faculté Polytechnique de Mons, Applied Chemistry and Biochemistry Rue de l'Epargne 56, 7000 Mons, Belgique

Une voie de synthèse globale des hormones thyroïdiennes marquées au carbone 13 a été optimisée. Elle associe synthèse biochimique et organique. Les précurseurs marqués sont : le phénol et le pyruvate. Un rendement global de production en ^{13}C -thyroxine de 45 % est atteint. Pour la ^{13}C -triiodothyronine, le rendement est de 30 %. Le protocole est optimisé en relation avec la récupération optimale des produits marqués.

Le schéma global de synthèse est le suivante :

1. Biosynthèse de L-¹³C-tyrosine (effet isotopique +6 ou +9) en batch à l'aide d'*Erwinia herbicola* (rendement : 95 %)
2. Iodation de L-¹³C6-9-tyrosine en 3,5-diiodo-¹³C-L-tyrosine (rendement : 92 %)
3. Acétylation de la L-¹³C-tyrosine : N-acétyl-3,5-diiodo-L-¹³C-tyrosine (rendement : 92 %)
4. Estérification de la N-acétyl-L-¹³C-tyrosine : éthyl ester de N-acétyl-3,5-diiodo -L-¹³C-tyrosine (rendement : 95 %)
5. Condensation de l'ester de N-acétyl-3,5-diiodo-L-¹³C6-9-tyrosine avec le bromure de diaryl iodonium (rendement : 75 %)
6. Déprotection (hydrolyse acide) : obtention de la 3,5-diiodo-L-¹³C-thyronine (rendement : 85 %)
7. Iodation de la 3,5-diiodo-thyronine en 3,,3,5,-tri- ou 3,3,,5,5,-tétraiodo-L-¹³C-thyronine (rendement : 90 %)

La purification chimique des hormones est réalisée par chromatographie liquide haute pression. La pureté optique des produits est contrôlée par HPLC chirale. La possibilité d'utilisation de ces molécules comme traceurs biologiques et standards internes a été démontrée.

107

DOSAGE D'HORMONES THYROÏDIENNES MARQUÉES AU CARBONE 13 PAR DOUBLE DILUTION ISOTOPIQUE ET CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE

M. BARIGAND, M. DE MEYER, N. GUERIT, A.L. HANTSON

Faculté Polytechnique de Mons, Applied Chemistry and Biochemistry, Rue de l'Epargne 56, 7000 Mons, Belgique

De nombreuses analyses par GC-MS des hormones thyroïdiennes ont été réalisées sur des plasmas humains et sur le lait maternel. Une méthode de dosage de la T4 dans le sérum basée sur une technique mettant en oeuvre la dilution isotopique a aussi été développée.

Nous proposons une méthode complète de dosage pour quantifier les hormones thyroïdiennes (T3 et T4) natives ainsi que les traceurs biologiques marqués au carbone 13 (¹³C6-T3 et ¹³C6-T4) par l'utilisation de standards internes marqués eux aussi au carbone 13 (¹³C9-T3 et ¹³C9-T4). Le rapport ¹²C-rT3 / ¹³C6-rT3 peut aussi être obtenu.

Une attention particulière doit être portée au choix du dérivé volatil de manière à obtenir le meilleur rapport signal / bruit de fond pour un mode d'ionisation donné. L'impact électronique positif permet d'atteindre des limites de détection de 0,5 pmol en analyse de routine sur échantillon synthétique. Par exemple, le dérivé méthyle ester de N ,O-bis(heptafluorobutyryl) de T3 et T4 conduit à ; un suivi en mode Ion Monitoring des ions (m/z) : 844,850 et 853 pour T3 et 970, 976 et 979 pour T4. Quelques problèmes subsistent dans le dosage en routine de T3 dans des échantillons biologiques suite aux difficultés de purification liées à la complexité des milieux.

108

ANALYSE PAR MARQUAGE ISOTOPIQUE EN ¹⁵N DES FLUX DE MÉTABOLITES D'UNE PLANTE HÔTE VERS UNE PLANTE PARASITE SUPÉRIEURE, *STRIGA HERMONTHICA*

Karine PAGEAU (1), Philippe SIMIER (1), André FER (1), Richard ROBINS (2)

1. Groupe de Physiologie et Pathologie Végétales, and 2. Laboratoire d'Analyses Isotopique et Electrochimique de Métabolismes, Faculté des Sciences, Université de Nantes, BP 92208, F-44322 Nantes, France.

Striga hermonthica est un hémiparasite épiphyte provoquant de très importants dégâts dans les cultures vivrières tropicales notamment en Afrique où il connaît une extension difficilement contrôlable depuis la dernière décennie. En se fixant sur diverses céréales de type C₄, ce parasite s'alimente à leurs dépens, en prélevant des substances carbonées (Pageau et coll., 1998) et des substances azotées dont l'identité reste inconnue de nos jours. Une étude plus précise de ces transferts permettrait la mise au point de moyens de lutte plus efficaces.

Par alimentation en nitrate marqué à l'azote lourd ^{15}N des racines de l'hôte et avec analyse par Spectrométrie de Masse de Rapports Isotopiques (SMRI), un fort enrichissement en ^{15}N des différents organes du parasite a été observé, démontrant ainsi clairement un transfert d'azote du sorgho parasité vers *S. hermonthica*. La récolte de sève brute, le couplage des techniques de marquage et de Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CG-MS) ont permis d'identifier et de quantifier les acides aminés susceptibles d'être transférés de l'hôte vers le parasite.

Chez *S. hermonthica*, de fortes concentrations en asparagine ont ainsi été décelées, suggérant un rôle physiologique non négligeable de cet acide aminé (osmorégulation et/ou réserve d'azote réduit). Il est issu d'un transfert direct via les contacts xylème-xylème hôte parasite. L'existence d'une activité asparagine synthétase (AS) permettant la synthèse d'asparagine à partir d'aspartate et de glutamine importés de l'hôte, est également une autre voie par laquelle le parasite peut obtenir cet acide aminé. Il semblerait donc que le parasite, pour sa croissance, soit très dépendant de l'azote provenant de la plante hôte.

Pageau K. et al., Aust. J. Plant Physiol., 25 (1998) 695-700.

109

INTÉRÊT DE L'ÉTUDE *IN VIVO* DU MÉTABOLISME DE L'APOLIPOPROTÉINE B-100 CHEZ DES PATIENTS PORTEURS D'UN DIABÈTE NON-INSULINODÉPENDANT APRÈS MARQUAGE ENDOGÈNE AVEC DE LA L-[1- ^{13}C] LEUCINE.

Laurence DUVILLARD, Bruno VERGES, Emmanuel FLORENTIN, Frédéric PONT, Philippe GAMBERT.

Unité INSERM 498, Hôpital du Bocage, BP 1542, 21034 Dijon Cédex, France.

L'étude du métabolisme des apolipoprotéines *in vivo* chez l'homme est actuellement le plus souvent réalisée par marquage endogène à l'aide d'isotopes stables. Ces derniers sont inoffensifs pour l'homme, ne se dégradent pas spontanément, l'enrichissement des échantillons ne s'appauvrit pas au cours du temps et ils permettent l'étude simultanée de plusieurs protéines.

Nous avons appliqué cette technique à l'étude du métabolisme de l'apolipoprotéine B-100 (apoB-100) des lipoprotéines de très basse densité (VLDL), de densité intermédiaire (IDL) et de basse densité (LDL) chez des patients porteurs d'un diabète non-insulinodépendant (DNID), afin de préciser et de mieux comprendre la dyslipidémie observée chez ces patients et caractérisée entre autre par une hypertriglycéridémie liée à une augmentation du nombre des VLDL et des IDL circulantes. Nous avons utilisé la L-[1- ^{13}C] leucine comme traceur et la spectrométrie de masse isotopique à combustion couplée à la chromatographie en phase gazeuse pour mesurer l'enrichissement en ^{13}C de la leucine dans l'apoB-100. La concentration de l'apoB-100 des VLDL était augmentée 3.5 fois ($p < 0.01$) chez les sujets DNID par rapport aux sujets sains. Cette augmentation s'explique par un accroissement de 40% du débit de production hépatique des VLDL ($p < 0.05$) et par un ralentissement de 61% de leur transformation en IDL ($p < 0.01$). La concentration de l'apoB-100 des IDL était augmentée 4.5 fois ($p < 0.01$), en rapport avec une diminution de 78% de la vitesse de transformation des IDL en LDL ($p < 0.01$). Le catabolisme de l'apoB-100 des LDL était ralenti de 28% chez les patients DNID ($p < 0.05$) ; sa concentration n'était pas pour autant augmentée de façon significative puisque chez la plupart des patients son débit de production était légèrement inférieur à celui observé chez les témoins.

En conclusion, cette étude nous a permis de préciser les mécanismes à l'origine de l'augmentation de la concentration plasmatique des VLDL et des IDL au cours du DNID. Par ailleurs, elle nous a permis de mettre en évidence des modifications du métabolisme des LDL alors que leur concentration était normale. Le ralentissement du catabolisme des LDL signifie que le temps de résidence intravasculaire de ces particules est augmenté, ce qui est susceptible d'accroître leurs chances de glycation et d'oxydation et de les rendre plus athérogènes, en dépit d'une concentration normale.

BIOGEOCHEMICAL CYCLES

110

DO DEEP TREE ROOTS PROVIDE NUTRIENTS TO THE TROPICAL RAINFOREST?

Anne POSZWA (1), Etienne DAMBRINE (1), Bruno FERRY (2), Benoît POLLIER (1), Michel LOUBET (3)

1. INRA Nancy, Cycles Biogéochimiques, 54280 Champenoux. 2. ENGREF, 14 rue Girardet - CS 4216 - 54042 Nancy Cedex, France. 3. Université Paul Sabatier, UMR 5563, 38 rue des 36 Ponts, 31400 Toulouse, France.

The contribution of deep tree roots to the nutrition of a tropical rainforest were studied along an edaphic transect in French Guyana. Soil types were mapped in relation to the texture of the upper horizons and the depth of occurrence of the loamy saprolite. The position of mature individuals of four common species, differing by their rooting depth, was identified and tree leaves were analysed for major nutrients and strontium (Sr) isotopic ratios. On average, the range of leaf isotopic ratio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.714 - 0.716$) suggested that between 30 to 50% of leaf Sr would be derived from the weathering of soil minerals ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.72 - 0.730$). Steep gradients of increasing $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in roots with soil depth were found in all investigated profiles, which indicated that the flux of Sr deposited in rain and leached from the litter layer was tightly retained in the upper soil layers. Over the whole of the site, as well as within each soil unit, tree $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were very similar whatever the species, suggesting no or very little Sr contribution from deep tree roots. Variations of Ca and Sr concentrations in leaves were strongly correlated but not with leaf $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. These results support the theory that Sr and Ca uptake and cycling are mostly superficial in tropical rainforests.

111

THE VARIATION OF NATURAL ^{15}N -ABUNDANCE AS A TOOL TO EVALUATE NITROGEN INPUTS INTO A SAND DUNE AREA OF THE NORTH-WESTERN NEGEV DESERT (ISRAEL)

R. RUSSOW (1), Th. LITTMANN (2), S. BERKOWICZ (3)

1. UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Bodenforschung Theodor-Lieser Straße 4, D-06120 Halle, Germany. 2. Martin-Luther-Universität Halle, Institut für Geographie, Domstr. 5, D-06099 Halle, Germany. 3. Arid Ecosystems Research Centre, Hebrew University of Jerusalem Earth Sciences Building, Givat Ram Campus, Jerusalem, Israel 91904.

This investigation was carried out across the sand dune field near Nizzana in the north-western Negev Desert in Israel. Like water, nitrogen is a limiting factor for biological activity and plant primary production within the sand dune ecosystem. Two major paths of nitrogen may be considered: a. biological fixation of atmospheric nitrogen by cyanobacteria which are present in biological crusts and by N-fixing vascular plants (e.g. *retama raetam*), b. atmospheric input both as wet deposition with rainfall and dry deposition of dust containing N-compounds, possibly from arable land adjacent to the north.

As the natural ^{15}N -abundance of those two sources is fairly different, it should be feasible to verify different input paths by means of the variation of natural ^{15}N within nitrogen pools. We analysed samples from several selected pools: biological crusts, sand underneath these crusts, N-fixing and non-fixing plants, total N in atmospheric bulk deposition, and, comparatively, soil samples from arable land north of the sandy area. Results from the sampling campaigns in 1998 and 1999 are presented. The values measured are in the range of: grass -2.5 to +1.5‰, *Retama reatam*: + 0.5 to +2 ‰, non-fixing shrubs +1 to +7 ‰ and sand underlying the biological crusts +4 to +14 ‰ (soil depth 1 - 10 cm). The biological N-fixation by *Retama reatam* could be calculated from the natural variation of the ^{15}N abundance to 27 - 89 % biomass N fixed. The biological crusts itself generally show negative ^{15}N -values (-3 ‰ to -0.5 ‰), and some areas (with high share of lichens) show negative values up to -11 ‰. Such negative ^{15}N -values cannot be explained by biological N-fixation. The atmospheric N bulk deposition which amounts to 1.9 - 3.0 kg N/ha*yr has a ^{15}N abundance between 4.4 and 6.3 ‰ (south to north). Thus, it can also not be responsible for the very negative values measured. To explain this findings we still need detailed information on wet, particulate, and gaseous atmospheric deposition of nitrogen.

112

ANNUAL VARIATIONS OF CARBON AND NITROGEN STABLE ISOTOPES OF PARTICULATE ORGANIC MATTER IN A MACROTIDAL ECOSYSTEM OF WESTERN EUROPE

N. SAVOYE (1), P. TREGUER (1), M. FONTUGNE (2), A.-M. HAPETTE (1), N. NAULET (3)

1. Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin (LEMAR), CNRS UMR 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM), Technopôle Brest-Iroise, Place Copernic, 29280 Plouzané, France. 2. Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA/CNRS 1572, Bâtiment 12, Domaine du CNRS, Avenue de la terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette. 3. Université de Nantes, Laboratoire d'Analyse Isotopique et Electrochimique de Métabolismes, CNRS UPRES A Q6006, 2, rue de la Houssinière, B.P. 92208, 44322 Nantes cedex 03.

From mid July 1998 to late December 1999, surface samples were collected weekly in the Bay of Brest, France, for carbon and nitrogen stable isotopes analyses in particulate organic matter (POM), along with the determination of salinity, temperature, nutrients, pigments, particulate organic carbon and nitrogen, dissolved oxygen and phytoplankton determination. Moreover, such samples were collected three times a week from late March to early May 1999 in order to finely describe the beginning of the phytoplankton production period.

Delta¹³C values varied between -19.0 and -26.7 permil with highest values (>-20 permil) encountered during spring and summer and lowest values (<-26 permil) encountered during winter. Delta¹⁵N values varied between 7.3 and -1.3 permil with highest values (>6 permil) generally encountered during spring and summer and lowest values (<0 permil) encountered during winter. The annual cycle shows huge variations (more than 2 permil in a week) for both delta¹³C and delta¹⁵N over all the four seasons and especially during fall and winter.

The use of multiple linear regression shows that the annual variations of water temperature, particulate organic carbon : chlorophyll a ratio and pigment concentration explain 67% of delta¹³C variations. The annual variations of ammonium and particulate organic nitrogen concentrations explain 58% of delta¹⁵N variations. Compared to estimated values as determined by regression, "anomalies" in delta¹³C and delta¹⁵N are related to river discharge, phytoplankton composition changes and other parameters. The particularity of the main spring bloom (high chlorophyll a concentration associated with moderate delta¹³C) is discussed in terms of primary production, phytoplankton composition and light limitation. Few environmental parameters are sufficient to describe the main variations of carbon and nitrogen isotope ratios. High resolution (2 days - 1 week) sampling points out the short term variations of delta¹³C and delta¹⁵N values, and the necessity of such sampling step to describe annual cycles.

113

PALAEOENVIRONMENTAL INFORMATION FROM CARBON ISOTOPIC RATIOS OF C₂₀ ISOPRENOID ALKYLTHIOPHENES FROM THE LORCA BASIN, SE SPAIN.

M. RUSSELL (1*), I. TOLOSA (2), M.J. PEARSON (3), J.O. GRIMALT (1)

1. Dept. of Environmental Chemistry, C.I.D.-C.S.I.C., Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain. 2. International Atomic Energy Agency - Marine Environment Laboratory, 4 quai Antoine 1r, PO Box 800, Monte Carlo 98012, Monaco. 3. *Dept of Geology and Petroleum Geology, The University, King's College, Aberdeen AB9 2UE, U.K.

Sulphurised lipids are the products of the reaction between inorganic sulphur species and functionalised lipids and the position of sulphur incorporation can provide information on the precursor biolipid. As such they have great potential to provide information on the depositional/early diagenetic palaeoenvironment. This information can be refined by the study of the carbon isotopic composition of the individual sulphurised lipids. Such a study was undertaken on the C₂₀ isoprenoid alkylthiophenes in the organic matter of a short section of the Messinian of the Lorca Basin, encompassing various immature sediments (carbonate, organic rich shale, silicified diatomite, marl). In addition, the carbon isotopic composition of pristane, phytane and C₂₅ highly branched isoprenoid alkylthiophenes was also studied.

The structural isomers of C₂₀ isoprenoid alkylthiophenes can be grouped into two types - those with sulphur incorporated in a mid-chain position and those with incorporation at the end of the chain. This is postulated to be due to a difference in the precursor biolipids. End-chain alkylthiophenes are thought to be derived from the incorporation of sulphur into phytol derived phytadienes, i.e. from the phytol side chain of chlorophyll a, and thus represent an input from photosynthetic organisms. A predominance of these isomers represents a normal marine environment. The mid-chain alkylthiophenes are thought to derive from sulphur incorporation into polyenes derived predominantly from geranyl geraniol, the availability of which is restricted to anoxic environments where Archaeobacteria and green and purple sulphur bacteria contribute significantly to the biomass, e.g. in hypersaline environments.

Using this criteria the short section of Lorca sediments can be subdivided into normal marine (marl, silicified diatomite) and hypersaline (carbonate and organic rich-shale). Utilising the isotopic carbon compositions it is possible to further refine these palaeoenvironments and to identify the likely predominant input to each sediment type.

114

NETWORK FOR ECOPHYSIOLOGY IN CLOSING THE TERRESTRIAL CARBON BUDGET (NETCARB)

Jaleh GHASHGHAIE

Laboratoire d'Ecologie Végétale (BAT 362), Université de Paris-XI, 91405-Orsay Cedex, France.

NETCARB is a Research Training Network in the 5th FP TMR program of the EU. Stable isotopes provide markers for sources and sinks of carbon dioxide, water and nitrogen in plant ecology, physiology and biochemistry, as well as for global biogeochemical cycles. Fractionation of the isotopes can occur during dissolution or evaporation, uptake or assimilation, and soil or plant transformations. The resulting isotopic signatures provide key information on the coupling between soil, plants and the atmosphere. The aim of this EU-funded Research Training Network is to provide young researchers with the practical skills and theoretical understanding which will allow them to use stable isotope techniques in a range of ecological applications.

Several Pre- and Post-doctoral positions are available for immediate appointment:

- Paris: respiratory processes and mesophyll conductance (2 and 1 years)
- Rehovot: leaf CO₂:H₂O exchanges (2 years)
- Porano: starch/sugar partitioning and transfer (3 years)
- Nancy: determinants of tree ring isotope composition (2 years)
- Munich: mesocosm gas exchange, residence time and turnover (2 years)
- Lisbon and Rehovot: gaseous fluxes between soils and canopies (2 and 3 years)

The candidate must be a national of a Member State of the Community or of an Associated State or have resided in the Community for at least five years prior to his appointment, and he or she must not be a national of the state in which the participants research team appointing him is located and he must not have carried out his normal activities in that state for more than 12 of the 24 months prior to his appointment. Please find further details on the positions: on the NETCARB web-page: www.pik-potsdam.de/~badeck/netcarb and on the TMR web site: <http://improving-rtm.sti.jrc.it>

The NETCARB partner laboratories are:

- *UPS: Jaleh Ghashghaie, Université de Paris-Sud, Laboratoire d'Ecophysiologie Végétale, Bât. 362, 91405 Orsay, France.
- UNEW: Howard Griffiths, University of Newcastle upon Tyne, Agricultural And Environmental Science, King George VI Building, NE1 7RU Newcastle upon Tyne, UK.
- CNR: Enrico Brugnoli, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per l'Agroselvicultura, Via Marconi 2, I 05010 Porano (TR), Italy.
- WIS: Weizmann Institute of Science/Environmental Sciences and Energy Research, P.O. Box 26, Herzl Street 2, IL 76100 Rehovot, Israel.
- INRA: Jean-Marc Guehl, Institut National de la Recherche Agronomique, Centre de Recherches de Nancy, Unité Ecophysiologie Forestière, Forêt d'Amance, F-54280, Champenoux, France.
- ISA: Maria Manuela Chaves, Universidade Técnica de Lisboa, Departamento de Botânica e Engenharia Biológica/Instituto Superior de Agronomia, Tapada da Ajuda, P-1349-017 Lisboa, Portugal.
- TUM: Hans Schnyder, Technische Universität München, Chair of Grassland Science, Am Hochanger 1, D-85350 Freising, Germany,
- PRI: Ries De Visser, plant research international, P.O. Box 14, Bornsesteeg 65, NL-6700 AA, Wageningen, The Netherlands.

115

PRODUCTION DE CHARBON ACTIF À PARTIR DE BOIS THERMOCOMPRESSÉ

Richard CAPART, Lotfi KHEZAMI

Université de Technologie de Compiègne, Dept. Génie Chimique, UPRES A 6067 CNRS, BP 20529 60205 COMPIEGNE

Dans cette étude, la thermocompression apparaît comme un moyen simple de conférer à un bois tendre, sans grande valeur comme le sapin, une densité élevée, comparable à celle de déchets végétaux comme les coques de noix de coco, couramment utilisés dans la production de charbon actif. L'opération de thermocompression a été appliquée à des plaquettes de sapin d'une épaisseur initiale de 13 mm, à l'aide d'une presse hydraulique à

plateaux chauffants, avant d'effectuer la carbonisation et l'activation de ces plaquettes. La température des plateaux chauffants est un paramètre important. Elle est optimale entre 180 et 200 °C. Ainsi, en appliquant une pression modérée jusqu'à 10 bar, on obtient des plaquettes thermocompressées, stables en dimension, dont la densité est presque le triple de la densité initiale du bois. Sur celles-ci, on a fait subir 3 types de traitement thermique dans un réacteur tubulaire : une carbonisation sous azote (pyrolyse), une carbonisation sous dioxyde de carbone (ou activation physique) , une carbonisation après imprégnation à la potasse (ou activation chimique).

Sur les charbons actifs produits on a effectué les mesures suivantes :

- rendement pondéral
- surface spécifique par la méthode B.E.T.
- capacité d'absorption pour deux polluants modèles en solution aqueuse : le phénol et le bleu de méthylène, déterminée respectivement par spectrophotométrie UV et visible.

On a pu montrer que la thermocompression préalable du bois augmente légèrement le rendement pondéral en charbon actif quel que soit le mode d'activation. D'autre part, contrairement à l'activation physique, l'activation chimique à la potasse a permis d'obtenir à la fois un rendement satisfaisant, une bonne surface spécifique (> 1200 m²/g) et une bonne capacité ultime d'adsorption. Celle ci a pu être déterminée pour chaque charbon actif en traçant l'isotherme d'adsorption (à température ambiante) et en le simulant par le modèle de Langmuir. La thermocompression préalable du bois améliore de façon significative la capacité d'adsorption d'une molécule de petite taille comme le phénol ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la microporosité.

116

NOUVEAUX INDICATEURS ENVIRONNEMENTAUX DÉDUITS DES EMPREINTES LIPIDIQUES DE SÉDIMENTS LACUSTRES RÉCENTS

Serge NEUNLIST, Endre LACZKO

ENSCMu, 3, rue A. Werner, 68093 MULHOUSE Cedex, France.

Les triterpénoïdes sont des biomarqueurs lipidiques ubiquitaires dans la matière organique sédimentaire. Nous avons analysé plus de 50 composés de ce type (hopanoïdes, stérols, gammacéranes, ...) ainsi que 50 lipides non terpéniques (alcanes, alcools et acides gras à longues chaînes) dans les sédiments récents de 24 lacs européens. Nous avons également suivi les modifications de composition des sédiments par tranches de 5 ans tout au long du dernier siècle.

Les empreintes lipidiques obtenues nous ont permis de comparer en particulier l'évolution de 3 lacs suisses (Baldeggersee, Greifensee et le lac des 4 Cantons). Ces trois lacs sont géographiquement voisins mais présentent des profils d'eutrophisation différents, ce qui permet d'étudier l'impact de ce phénomène sur les teneurs en lipides des sédiments.

A partir d'une étude statistique des résultats obtenus, nous proposons une façon de comparer les sédiments lacustres entre eux grâce aux empreintes digitales lipidiques ainsi qu'un nouvel indicateur de productivité d'un lac (PINS). Nous estimons que cet indicateur est plus représentatif des modifications affectant les communautés d'organismes vivant dans un lac que les indicateurs utilisés jusqu'ici (phosphore total, ...). En particulier, nous montrons clairement que PINS et les concentrations en phosphore total dans l'eau sont positivement corrélés aussi longtemps que le phosphore est le facteur limitant de la production primaire alors que les deux indicateurs divergent sensiblement lorsque cela n'est plus le cas.

La comparaison de PINS avec les concentrations de phosphore total dans l'eau (modélisées à partir des carapaces d'algues diatomées trouvées dans les sédiments) et avec les profils d'acides gras de phospholipides montre clairement que les empreintes lipidiques peuvent caractériser un sédiment, permettre les comparaisons entre échantillons d'origines diverses et éclairer l'histoire récente d'un écosystème lacustre.

117

A COUPLED ANALYSIS OF C AND N CYCLING IN SOILS USING NATURAL ABUNDANCE ¹³C AND ENRICHED ¹⁵N

May BALABANE (1), Jérôme BALESSENT (2)

1. INRA, Unité de Science du Sol, RD 10, 78026 Versailles Cedex, France. 2. CNRS/CEA, Laboratoire d'Ecologie Microbienne de la Rhizosphère, DEVM, Centre de Cadarache, 13108 Saint-Paul les Durance Cedex, France.

In the nature, biogeochemical cycles of many elements are closely linked. In soils, cross links between N and C cycles are numerous, and mainly due to biologically-mediated joint fluxes of both elements. These are (i) plant biosynthesis (ii) deposit of plant matter (iii) microbial degradation and assimilation, and (iv) humification. Recently, the global increase in atmospheric C and temperature has raised the question of future ecosystem changes. A key-point of forecasting is the adjustment of the N cycle to the increased-C cycling, and the answers require appropriate coupled modelling.

A 4 years field experiment was designed to evaluate this aspect of modelling in a real-scale agrosystem of Ile-de-France. C inputs to the soil were traced using a C₄ plant (*Zea mays* L.) and the natural ¹³C labelling technique. N inputs (either vegetal or inorganic) were ¹⁵N-enriched on 64 m²-wide plots, leading to a maximum enrichment of soil by circa 100 d¹⁵N‰. The kinetics of both tracers was followed in various separable soil organic fractions. The simultaneous measurement of both C and N isotope ratios as well as C and N element composition on a unique sample by EA-IRMS provided a certain strength to the analysis. Double labelling throughout this field experiment provided some direct conclusions. For instance, the fine 0-50 µm soil fraction, which includes microbial and humified matter, exhibited a linear relationship between new C and new N, with the new N:new C ratio close to the total N:total C ratio. This result supports the hypothesis of compartments that function with a N:C ratio of input/output equalling that of the compartment itself. Multi-labelling approach and interpretation, exploiting both natural and artificial tracing, provides a powerful investigation of interacting biogeochemical cycles.

This study was performed with the participation of the Laboratoire de Biogéochimie Isotopique (INRA-CNRS-UPMC ; 4, place Jussieu 75005 Paris).

118

NITRATE DYNAMICS IN AN ALPINE FOREST SITE: O AND N STABLE ISOTOPE ANALYSIS IN NATURAL WATER SAMPLES

G. HABERHAUER, M. H. GERZABEK, A. KRENN

Department of Environmental Research, Austrian Research Centers, A-2444 Seibersdorf

Stable isotope analysis of ¹⁵N/¹⁴N and ¹⁸O/¹⁶O - nitrate was used to investigate the nitrate dynamic and potential groundwater pollution in an alpine forest stand in Tyrol/Austria. The investigated water samples were heavily loaded with other organic oxygen containing compounds. A special clean up technique was used to obtain non nitrate oxygen free samples for delta¹⁸O - nitrate analysis. High variations in delta¹⁵N - nitrate values in rainfall indicate that nitrate of different sources is deposited at that site. A significant correlation between the delta¹⁵N - nitrate values of the surface water and soil water was obtained, while no significant correlation between the delta¹⁵N - nitrate values of any precipitation sample with the surface water could be found. This suggests that the main source of nitrate in soil water originates from microbiological activity such as nitrification reactions and less from nitrate input by deposition. The delta¹⁸O measurements strongly supported these findings. In an additional lysimeter experiment ¹⁵N - labelled nitrate was applied to study nitrate transport in soil. After 130 days and the collection of 300 L leachate a total of 52 % of the applied nitrate was leached through the soil profile. The rest remained in the profile due to adsorption, immobilisation and biochemical reactions.

119

ION TRANSPORT AS A HUMUS FUNCTION

D.A. KNYAZEV (1), A.D. FOKIN (1), V.D. KNYAZEV (2)

1. Moscow Agriculture Academy of Timiryazev. 2. Catholic University of America, Washington

Shulten-Shnitzer molecular model to estimate ion transport through soil solutions and humus was applied to humic organic matter of C₃₄₉H₄₀₁N₂₆O₁₇₃S general elemental composition. The comparable estimates were done by using the mean values of soil characteristics. Humic matter was regarded as exchangeable highly swelled in water polyampholyte gel poorly cross-linked. Ion transport through soil solution found to be much lesser than through humus. It means that mineral nutrition of plants via roots mycorrhizae occurs mostly through humus, but

not through soil solutions. It is a result of essential difference of them: ion concentration in gel is much higher than in solution, whereas diffusion coefficient in gel is a little bit lesser than in solution.

120

DÉTERMINATION DES JONCTIONS EAU DE NAPPE / EAU DE RIVIÈRE DANS LES FORETS ALLUVIALES.

Luc LAMBS, Jean-Pierre LOUDES

CESAC-CNRS, 29 rue Marvig, 31055 Toulouse Cedex 04, France.

Les mélanges des eaux en milieu alluviale sont des phénomènes complexes du à la variabilité du débit de la rivière et des hauteurs d'eau qui en résultent. La biodiversité végétale riveraine est liée à cette dynamique fluviale. Et l'établissement de boisement riverains qui ont un rôle important dans le filtrage de la nappe, dépend de cette accessibilité à l'eau pendant la période végétative. Les techniques analytiques comme le traçage isotopique naturel avec l'Oxygène 18 permettent de suivre le parcours de ces différentes eau et calculer les mélanges. En extrayant le sève à partir de carottes de bois prélevé dans le bois d'aubier, il est aussi possible de connaître l'origine de l'eau absorbée par ces arbres. Deux exemples seront donnés sur le cours de la Garonne en aval de Toulouse. Le premier site se trouve dans un méandre ayant hydrographie complexe où toute la succession riveraine coexiste : du banc de galet en cours de colonisation, à la ripisylve âgée. Le deuxième site est dans une grande peupleraie, situé un peu plus haut et avec une nappe plus profonde, mais encore dans la plaine inondable.

121

GÉOCHIMIE DES EAUX LORRAINES : IMPLICATIONS HYDRODYNAMIQUES

Sarah DEWONCK, B. MARTY

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CRPG - CNRS; 15, rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 VANDOEUVRE-lès-NANCY

Dans le cadre de l'implantation d'un laboratoire souterrain de recherche dans la Meuse visant à définir les possibilités de stockage des déchets radioactifs, l'ANDRA a initié de nombreuses études, afin d'acquérir une meilleure connaissance des propriétés de confinement de la zone cible. Une approche originale couplant la géochimie des isotopes stables, δD et $\delta^{18}O$, des gaz rares et les activités ^{14}C dans les eaux souterraines de l'Est du Bassin Parisien permet de discuter des transferts hydrodynamiques à l'échelle du bassin et d'apporter de nouvelles contraintes à cette problématique.

Les aquifères étudiés, du plus superficiel au plus profond, sont le Tithonien, le Dogger et le Trias. Le Tithonien est caractérisé par des eaux d'origine météorique, jeunes et peu confinées. Un échantillon, voisin des précédents, représente des eaux plus anciennes (environ 30 000 ans). Un tel contraste peut être mis en corrélation avec le caractère karstique de cet aquifère.

Le Dogger calcaire renferme des eaux météoriques enrichies en fluides en provenance des horizons argileux adjacents. Quant au Trias gréseux, en plus de ces deux composantes, il concentre des fluides d'origine mantellique dont la composition isotopique en hélium est similaire à celle détectée dans le Graben du Rhin. Consécutivement, il doit exister des transferts convectifs de grande ampleur à l'échelle de la croûte, qui dépassent largement l'expression de surface de la tectonique régionale constituée par le Graben du Rhin. Ainsi, la Lorraine que l'on supposait stable, est toujours soumise à un dégazage de magmas profonds.

L'absence de signal mantellique dans les eaux jurassiques laisse supposer des transferts d'éléments traces quantitativement restreints entre le Trias et le Dogger, ce qui implique des vitesses de circulation extrêmement lentes. Ainsi, les argiles du Lias formation semi-perméable adjacente à ces deux aquifères, constitueraient une barrière isolante efficace entre ces deux formations.

Les temps de résidence des eaux triasiques s'échelonnent entre 2 000 ans à proximité de la zone de recharge et 30 000 ans près de la région nacéenne, d'où des vitesses de circulation de l'ordre de 2.5 m/an. Les eaux du Dogger, au niveau du site de l'Est, circuleraient plus lentement (0.05 m/an) en supposant un âge d'1 Ma.

Contrairement aux idées reçues, les traceurs géochimiques démontrent une évolution en système ouvert pour les différents aquifères, des temps de résidence atteignant rapidement plusieurs dizaines de milliers d'années dans la zone saturée et des transferts verticaux non négligeables à l'échelle de la croûte.

122

ORIGINES DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS TRANSPORTÉ PAR LES FLEUVES: TRAÇAGE AU ^{13}C . APPLICATION AUX FLEUVES DE PATAGONIE (ARGENTINE).

J. L. PROBST (1), F. BRUNET (1), D. GAIERO (2,3), F. GAUTHIER LAFAYE (2), P. J. DEPETRIS (3)

1. Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie (LMTG), UMR 5563, CNRS/Université Paul Sabatier, 38 rue des 36 Ponts, 31400 Toulouse, France. 2. Centre de Géochimie de la Surface (CGS), UMR 7517 CNRS/Université Louis Pasteur, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France. 3. Centro de Investigaciones Geoquímicas y de Procesos de la Superficie (CIGeS), FCEFYN, Universidad Nacional de Cordoba, Avenida V. Sarsfield 299, 5000 Cordoba, Argentina.

Le carbone inorganique dissous (CID) transporté par les fleuves a trois sources principales. La première est la dissolution des minéraux carbonatés (éq. 1: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$) dont le $\delta^{13}\text{C}$ varie autour de 0‰. La deuxième est la matière organique des sols (MOS) dont l'oxydation libère du CO_2 (éq. 2: $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) qui participe ensuite sous forme d'acide carbonique (éq. 3: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$) à la dissolution des minéraux (éq.1 et 4: $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{SiO}_2$). La valeur du $\delta^{13}\text{C}$ des MOS va dépendre du type de végétation: -12‰ pour les plantes en C_4 et -26‰ pour les plantes en C_3 . La troisième source est le CO_2 atmosphérique dont la valeur du $\delta^{13}\text{C}$ est voisine de -8‰. Toutes ces sources ont un $\delta^{13}\text{C}$ très différent qui devrait permettre de les identifier et de quantifier leur contribution respective au flux de CID. On doit cependant tenir compte des fractionnements isotopiques qui existent entre les différentes espèces carbonées (CaCO_3 , CO_2 gaz, CO_2 aqueux, HCO_3^- , CO_3^{2-}).

Dans le cadre du projet PARAT (EC/INCO-DC), on a mesuré au cours de la période 1995-1998 la composition chimique et isotopique des eaux (notamment teneur en CID et $\delta^{13}\text{C}$), des fleuves de Patagonie (Colorado, Negro, Chubut, Deseado, Chico, Santa Cruz, Coyle et Gallegos). Les résultats montrent que les $\delta^{13}\text{C}$ sont moins négatifs que ceux connus pour les autres fleuves du monde, à l'exception du St Laurent. En allant des Andes vers l'exutoire des bassins, le $\delta^{13}\text{C}$ devient en général moins négatif, montrant ainsi le rôle des échanges avec l'atmosphère. Seuls le Coyle et le Deseado montrent la tendance inverse qui témoigne d'une forte oxydation des MO au sein des fleuves. Contrairement à ce qui a pu être observé pour d'autres fleuves, il n'y a pas de relation évidente entre le $\delta^{13}\text{C}$ et la pCO_2 . Par contre le $\delta^{13}\text{C}$ du CID est corrélé négativement à la teneur en carbone organique dissous, montrant ainsi que son oxydation (éq. 2) au sein des cours d'eau libère du CID dont le $\delta^{13}\text{C}$ est plus négatif. Enfin on a estimé le $\delta^{13}\text{C}$ moyen des apports de CID à l'Océan Atlantique Sud par l'ensemble des fleuves de Patagonie à -5,2‰, alors que les valeurs utilisées jusqu'à présent dans les modèles océaniques du carbone tournent autour de -12 à -10‰.

123

FERTILIZER AS NATURAL NITROGEN TRACER UNDER FIELD CONDITIONS

H. FÖRSTEL, M. BONER, A. FIGURA, H. PRAST

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH., IsoLab-Jülich (Geb. 05.3), D-52425 Jülich, Germany.

Nitrogen fertilisation of vineyards is considered as an environmental problem for the resulting excess of nitrate is easily leached off into the local groundwater. Vines start their growth and consequently their uptake of nitrogen from the soil about May and stop it completely after grape harvest. During winter, our season of long-lasting precipitations and of low evaporation, the soil pore volume is water-saturated and nitrate is leached downwards. Therefore nitrate concentration in the groundwater from wine growing areas tends towards nitrate levels above European community regulations. To minimize this effect the soil is covered with other plants to buffer the nitrogen and to protect the soil from the heavy harvesting machines. But this vegetation competes in nitrogen and water with the vines. Another input of nitrogen was tested by growing legumes, especially clover.

Clover, a nitrogen-fixing plant has an isotopic composition of nitrogen close to air (about 0‰). Usually the nitrogen pool of the soil, which is large compared to the standing crop and the annually added portion of the fertilizer added, is enriched in ^{15}N (about 7-10‰ related to air nitrogen, fertilizer in our case ammonia 1‰,

nitrate 4‰). The light nitrogen of clover will disappear quickly, by rapid turnover or (as we suppose) by dilution into the big soil nitrogen pool. For the roots of vines are mainly active at about 40 cm below the ground level freshly produced or added nitrogen to the soil surface will not be immediately available for them. Mostly a mixture of lime and ammonium nitrate ("Kalkammonsalpeter") is fertilized. The ammonium usually originates from the Haber-Bosch-procedure by fixing air nitrogen chemically without larger isotopic fractionation. In contrast the nitrate portion often originates from present or fossil organic material enriched in $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Both nitrogen fractions differ not only in their isotopic composition but in their physiological and ecological behaviour also. Ammonium is bound tightly to the soil matrix whereas nitrate remains mobile and is preferably taken up by plants.

For commercial vineyards around Neustadt/Palatinate we have shown that the vines preferentially use the nitrogen pool of the soil instead of the fertilizer added actually. Only during late season the fertilizer may also reach the root zone of the plants and may be taken up too. Combining the isotopic measurements and simple soil chemical results enables one to assess the effect of fertilizer nitrogen in the agroecosystem vineyard and to propose realistic measures for the application of nitrogen fertilizers. But the movement and storage of nitrogen from fertilizer into different pools necessitates some years of observation. Applying fertilizer of different isotopic composition offers an easy, non-invasive and cheap method to study the fate of nitrogen in the fertilizer-soil-plant-fruit-consumer chain under realistic conditions without artificial impacts. We offer cooperation, service and long-time experience in this kind of application.

124

TRANSFORMATION OF PHOSPHORUS IN SOILS TREATED WITH MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE

E. OTABBONG (1), O. IAKIMENKO (2)

1. Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, P.O. 7014, Uppsala, Sweden. 2. Soil Science Department, Moscow State University, 119899, Moscow, Russia.

Municipal sewage sludge (SS) is recently used as a nutrient source for plants but availability and forms of SS-borne nutrients are not conclusively examined. The objective of this study was to determine transformation pathways of P in soils treated with a number of different SS in incubation experiment. Two soils with contrast texture and carbon content were used for incubation with three different municipal aerobically digested SS, originated from Malmo (SSM), Uppsala (SSU)(Sweden) and Moscow (Russia) (SSR) cities. SS, containing 2.4-2.8% P (pH 6.7-7.7), were applied in rates equivalent to 5 and 10 t ha⁻¹ and incubated with soils during 15 days at 20°C and 60% of water holding capacity. After incubation P-fractionation by Hedley (1982) was performed. P-content was determined in following fractions after sequence extraction: resin-P (in HCO_3^- form); P-NaHCO₃ in organic and inorganic forms (extraction by 0.5 M NaHCO₃) and P-NaOH in organic and inorganic forms (extraction by 0.1 M NaOH).

Initial levels of inorganic P (Pi) pools increased after incubation both in clay and sandy loam soils. In sandy loam P-resin level was 36-127 mg kg⁻¹ depending on SS-rates, Pi-NaHCO₃ did not vary greatly and contained 100-140 mg kg⁻¹ P. The biggest increase of inorganic P pool occurred due to Pi-NaOH fraction (151-328 mg kg⁻¹) which probably comprised Fe oxides. The similar pattern was observed for clay soil, where Pi-NaOH varied from 521 in initial soil to 1088 mg kg⁻¹ in SS-treated samples. The highest values of P accumulation were found in SSR-treatment and the lowest in SSM treatments. Organic P pool varied greatly depending on kind and rate of SS and no general trend could be found. The most plant available labile P pool which is the sum of resin and NaHCO₃-P levels was found to increase in all treatments and in both SS-treated soils which proves that SS can be used as P-source for plants.

125

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF FORMATION OF CHEMICAL AND ISOTOPIC COMPOSITION OF ACID MINE WATER

Yu. A. FEDOROV

Hydrochemical Institute of Roshydromet, Stachki av. 198, Rostov-on-Don, 344090, Russian Federation

Mineralized sulphate mine waters with pH value from 2 to 9 are the component of industrial cycle comprising extraction, treatment and concentration of useful mineral in coal-mining areas of the world. These waters are

known to affect aquatic and terrestrial ecosystems. They are also quite aggressive towards metal and concrete constructions destroying them. So, one can understand the interest of investigators to the mechanism of formation of high concentrations of sulphate and low pH values in water of coal deposits with technogenic processes unbalanced by hydrogeological conditions. In East Donbass the acid waters are formed primarily in Gukov-Zverevsky and Shakhtinsko-Nesvetaevsky areas where antracite strata are mind. While mining coking coal and rich coal in Kamensk-Gundorovsky area the acid waters are not detected despite the high content of sulphur.

On the basis of the analysis of enormous water chemistry and isotopic investigations (oxygen and hydrogen of water, sulphur and oxygen of sulphate ions) of acid mine waters beginning from the place of their origin and further on the way of transit through underground productions setting ponds and stations for biological treatment the following conclusions are made:

- acidity and high concentrations of sulphate of mine water were formed, mainly, due to bacterial oxidation of coal seam pyrite;
- in the formation of chemical and isotopic composition of mine waters "the background" seam waters, waters of modern infiltration and pore solutions of coal seams and sediments take part;
- in spite of the existence of treatment plants intended for the elimination or for substantial reduction of the effect of acid mine water on surface waters, the last has place everywhere;
- the largest changes in chemical and isotopic composition of sulphur and oxygen of sulphates in mine water are observed during their transit through underground productions and station for biological treatment;
- isotope-chemical model is developed; with its help it is possible to assess a percentage content of sulphates in water entering from various sources and then being transformed under the action of bacterial processes;
- it is calculated that from 50 to 90 % of water oxygen took part in the process of sulphate formation according to mechanism of pyrit oxidation;
- it is established that during transit of river waters polluted by mine water through the stations for biological treatment the ratio $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ of residual sulphate varied within the limits 0,5-2,4;
- a regressive analysis which was made did not reveal close correlative connection between isotopic composition of sulphur and oxygen of sulphates and their content in mine water and also concentration of other basic ions, iron oxide, mineralization and pH values;
- in mine water a hyperbolic relationship between the content of sulphates of iron, on the one hand, and pH values, on the other hand, is observed.

The work has been done with the financial support of RFFI, project 00-15-98603.

126

S AND O ISOTOPE RATIOS IN SPRUCE NEEDLES AS A TRACER OF ATMOSPHERIC POLLUTION

Mariusz Orion JEDRYSEK (1,2), Adam KALUZNY (1), Jochen HOEFS (2)

1. Laboratory of Isotope Geology and Biogeochemistry, University of Wroclaw, Cybulskiego 30, 50-205 Wroclaw, Poland. 2. Institute of Geochemistry, University of Göttingen, Goldschmidtstr.1, D-37077 Göttingen, Germany.

The biospheric part of the anthropogenic sulphur cycle was investigated in a heavily polluted area at the Northern slope of Karkonosze Mts., SW Poland. Spruce needles, from a 900 m vertical transect (400 to 1300 m asl), were collected on two consecutive days of spring 1998 and one day of winter 1999. Concentrations (sulphate sulphur ($(\text{SO}_4^{2-})_n$) and organic sulphur ($(\text{S}_{\text{org}})_n$) and isotope ratios of organic sulphur and sulphate from spruce needles have been analysed.

During spring $(\text{SO}_4^{2-})_n$ contents were lower (mean 0.066 wt %) and S_{org} contents were higher (mean 0.0836 wt %) compared to the winter sampling (mean 0.0147 and 0.0663 wt % respectively). Both concentration values were rather constant with respect to altitude. However, $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_n$ values increased from 4.80 to 9.77 ‰ and $\delta^{34}\text{S} \text{S}_{\text{org}}$ from 0.03 to 7.19 ‰, with increasing altitude. This is attributed to an increase in atmospheric SO_2 concentration and light intensity which leads to an increased extraction from needles of ^{34}S -depleted H_2S . The spring $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_n$ value was on average about 1.9 ‰ higher than the winter value, but the $\delta^{34}\text{S} \text{S}_{\text{org}}$ values were similar in both seasons. This relationship argues for an intensive reduction of sulphate stored in needles, which is the source of organic sulphur and H_2S . The $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})_n$ decreases with altitude due to the altitudinal ^{18}O -depletion of atmospheric precipitation and increased formation of needle sulphate from atmospheric SO_2 . The

isotope effect related to a reduction process during spring can be also seen at higher altitudes by a negative correlation in the $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})_n - (\text{SO}_4^{2-})_n$ and $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_n - (\text{SO}_4^{2-})_n$ of spring needles. Winter needles show an opposite trend of potential oxidation of the SO_2 assimilated.

The $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-} - \text{S}_{\text{org}})$ value varied from -0.80 to 7.57 ‰ and shows a very good correlation to the abundance of dust on needles. Higher abundances of dust may limit foliar ventilation and, thus, higher $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-} - \text{S}_{\text{org}})_n$ values reflect conditions which are closer to sulphur isotope equilibrium in the sulphate-organic sulphur system, whereas lower $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-} - \text{S}_{\text{org}})_n$ values characterise a higher ventilation rate and more dynamic conditions for the sulphur system in needles. H_2S extraction is the most likely mechanism to control variations in the observed δ -values, and dust abundance may control variations in the Δ -values.

127

ANALYSE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE (^{13}C , ^{18}O) DU PLANCHER STALAGMITIQUE DE LA GROTTÉ DU LAZARET À NICE

Louis ROUSSEAU (1), Jean-Jacques BAHAIN (2), Christophe FALGUERES (2), Vincent MASSON (2)

1. Laboratoire de préhistoire du Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR6569, Institut de Paléontologie Humaine, 1, rue René Panhard, 75013 Paris, France. 2. Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie, Faculté des Sciences, U.P.J.V., 33 rue St Leu, 80039 Amiens, France.

L'ensemble des résultats radiochronologique (méthodes U/Th, RPE et TIMS) conduisent à une conclusion convergente : la croissance du plancher stalagmitique E est continue au cours du stade isotopique 5. L'étude des variations isotopiques de l'oxygène a révélé que la calcite a bien enregistré les modifications climatiques survenues au cours du stade isotopique 5. Les données relatives au ^{13}C sont concordantes avec les résultats du ^{18}O . Les analyses ^{13}C montrent que la calcite a enregistré les modifications de la biomasse végétale qui se développait à cette période.

Au cours des refroidissements (^{13}C feuille) l'analyse palynologique montre qu'il existe un couvert végétal mosaïque caractérisé par une forêt (Pinus, Betula, Cupressaceae...) à caractère boréal dominant. L'abondance de ces végétaux de type C_3 , au cours des stades isotopiques 5.2 et 5.5, justifierait un rapport isotopique faible (^{13}C). L'ensemble des résultats permet de caler le remplissage archéologique dans l'échelle chronostratigraphique globale du Quaternaire ainsi que dans l'échelle stratigraphique utilisant les variations isotopiques de l'oxygène (^{18}O). Les analyses ^{18}O et ^{13}C , réalisées sur la calcite permettent d'appréhender les variations climatiques et de biomasse qui existaient lors de la précipitation de la calcite.

128

RADIOCHRONOLOGIE PAR LA MÉTHODE U/Th DES FORMATIONS CALCITIQUES DE LA RÉGION D'ERRACHIDIA

Lahcen KABIRI (1), Larbi BOUDAD (1), Jacques BEAUCHAMP (2), Louis ROUSSEAU (2), Christophe FALGUERES (3)

1. Laboratoire des Formations Superficielles, FST Errachidia, Univ. My Ismaïl, Maroc. 2. Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie, Faculté des Sciences, U.P.J.V., 33 rue St Leu, 80039 Amiens, France. 3. Laboratoire de préhistoire du Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR 6569 du CNRS, Institut de Paléontologie Humaine, 1, rue René Panhard, 75013 Paris, France.

Les carbonates continentaux récents sont fréquents dans la région d'Errachidia-Erfoud, aux pieds de la marge saharienne du Haut Atlas Marocain. Ces travertins présentent des traces d'exondation et des structures de déformation de type évaporitique, ce qui suggère un dépôt sous climat humide et chaud. En l'absence de datation paléontologique, ils ont été généralement attribués au Pliocène-Pléistocène. Une datation préliminaire au U/Th effectuée au laboratoire de Géochronologie de l'IPH a donné un âge de 18000 ans BP. Des études complémentaires sont en cours pour préciser les relations existant entre cette phase humide au Nord du Sahara et le dernier maximum glaciaire européen.

Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de Labeyrie (1984) selon laquelle, vers 18000 BP, le Gulf Stream était dévié au niveau du 42^{me} parallèle vers les côtes de l'Afrique du Nord, ce qui entraînait pour les régions concernées un climat chaud et humide.

STABLE CARBON ISOTOPE INVESTIGATIONS OF HYDROCARBONS IN NORTHWESTERN PANNONIAN BASIN-CROATIA

Irenka STANKOVIC, Veronika CULJAK

INA-Naftaplin, Laboratory Research Department, Geology & Geochemistry Section, 10000 Zagreb, Croatia

The stable carbon isotopes have a special significance among petroleum geochemistry methods which are used in hydrocarbon exploration processes. Primary application of results is to estimate origin of organic matter, depositional environment conditions, but also to define possible correlation between oils or oils and bitumens to source organic matter (Sofer,1984, Hoefs,1997).

The carbon isotope determinations are being performed on kerogens, bitumens, oils, as well as on oil and bitumen fractions from Mura, Sava, Bjelovar and Central Drava Depressions. The carbon isotopes of the 15 tested oils show the variations $\delta^{13}\text{C}$ from -23.72 to -27.94 ‰. The existing differences reflect the variety of their precursors and depositional environment conditions. Highly waxy Mihovljani and Vukanovac oils from Mura Depression show high negative isotopic values (-27.86 ; -27.94 ‰) resulting from their terrestrial precursor. Pavljani and Galovac oils from Bjelovar Depression are similar (-26.40 ; -26.79 ‰) and show small difference in relation to androvac-Letiani oils (-25.51 ; -25.60 ‰) from southern uplifted flank of Drava Depression. Preference of heavier carbon isotope ^{13}C is noted in oils from Sava Depression (-23.72 ; -24.33 ‰), what is the result of their carbonate rich source rocks containing algal kerogen, formed in anoxic environment.

The $\delta^{13}\text{C}$ values of 15 bitumens ranges between -23.74 to -28.05 ‰. Specially high aberration of 3.67 ‰ in 3 bitumens from Velika Ciglena well is referring to heterogeneous kerogen matter from several intercalations of sedimentary rocks. Differences in isotopic composition show two bitumens from Lukarie well (-24.48 ; -26.81 ‰), that indicates the different type of their precursors. The kerogen isolated from sediments on 2006-2010 m is positively correlated to the bitumen from the same interval, but is negatively correlated to the bitumen and oil from shallow interval. The results indicate that hydrocarbons in shallow intervals were resulted from secondary migration processes.

Carbon isotope results of kerogens, bitumens and oils (11 samples) demonstrate that hydrocarbons originate from source rocks sequences which were determined in certain wells. Carbon isotopic profiles of kerogens in relation to bitumens and oils are between 0.36 to 1.77 ‰ and indicate good genetic relationship between them. Oils and bitumens from Lukarie well are exception and show negative correlation. We have classified the investigated oils into three groups in Sofer's plot ($\delta^{13}\text{C}_{\text{sat}}$ vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{aro}}$). The Sava oils are significantly negative than the other oils. Oils from the Bjelovar and Drava Depression are clustered in almost equal isotope range and indicated similarity of their precursors. The carbon isotope shift of Mihovljani oil in negative region suggests that the oil belongs to the precursor with high terrestrial input.

HOEFS, J. (1997): Stable Isotope Geochemistry, 4th completely revised, updated and enlarged edition -Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 168p. 73 figures, 22 tables.

HUNT I.M.,(1996): Petroleum geochemistry and Geology (2nd ed.) –Freeman, Holderness, N.H.,745pp.

SOFER, Z. (1984): Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to souce depositional anvironments and petroleum alteration., AAPG Bull., 68.31-49.

SPANGENBERG, J.E. & MACKO, S.A. (1998): Organic geochemistry of the San Vicente zinc-lead district, Eastern Pucara Basin, -Chem. Geol. Peru 146.1-23.

INA-Internal reports

SIMS ISOTOPIC DATA AND ITS APPLICATION TO ANALYSIS OF GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF GOLD AND SILVER DEPOSITS

P. DIDENKO, I. KOMOV

State scientific Center of environmental radiogeochemistry, Department of Non-metallic deposits, 03680, 34a, Palladin av., Kyiv, Ukraine.

Ion microprobe has various application in geology for examination of isotopic composition of different minerals. Because of the high spatial resolution this instrument allows in situ analysis of single minerals within the geochemical context of the sample of interest, including the investigation of individual grains down to sizes of less than 1 μ m. The Cameca IMS-4f ion microprobe has been used for investigations of silver from the Ducat (Far East, Russian) epithermal gold-silver deposit. It was found that native silver from different horizons of this deposit differs by the $^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$ ratio value, as well as by SIMS mass spectrum peculiarities, the depth profiles and secondary ion energy spectra of the Ag isotopes. The isotope ratios and secondary ion energy spectra of the ^{107}Ag and ^{109}Ag in native silver from low-temperature ores exhibit some difference from the standard ones. At the same time the displacement of the energy distribution maxima towards higher energies and its widening take place in the native silver from high-temperature ores. A computer modeling of energy spectra assuming that ions may be emitted both from metallic matrix and sulfur-containing inclusions shows a good accordance with experiment. The results of calculations allow us to conclude that in high temperature formed minerals some native isotope distribution is achieved due to predominant accumulation of heavier isotope in sulfur-containing inclusions. This factor can be a search indication for the mineralization prognosis on the depth and for the assessment of an ore body and to separate them by the degree of the erosional truncation, and in search of a blind ore bodies. Zones with the stable and high Au/Ag ratio are typical for objects with small vertical range of mineralization. Maximum Ag (sum) and ^{109}Ag isotope concentrations are determined in horizons making fluids.

131

ORIGINE DES CIMENTS DE FRACTURES ET GÉODES DE LA SÉRIE MÉSOZOÏQUE DE L'EST DU BASSIN DE PARIS: APPROCHES ISOTOPIQUES ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) ET ANALYSES PONCTUELLES ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, IMS1270)

Stéphane BUSCHAERT (1), Michel CATHELINÉAU (2), Serge FOURCADE (3), Etienne DELOULE (4)

1. UMR G2R 7566-CREGU, BP23, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France. 2. UMR G2R 7566-CREGU. 3. Géosciences Rennes CNRS. 4. CRPG-CNRS Nancy.

Dans les calcaires mésozoïques du site ANDRA de la Haute-Marne, des carbonates diagénétiques colmatent des fissures et tapissent des cavités de dissolution d'âge vraisemblablement ancien, mais inconnu.

L'objectif est d'identifier les mécanismes à l'origine de ces colmatages. Le couplage réalisé entre les études pétrographiques des ciments, les contraintes de paléothermicité (microthermométrie des inclusions fluides) et l'acquisition des données isotopiques étaient nécessaires pour évaluer la nature et la source des fluides à l'origine des cimentations de pores et fractures.

La fraction carbonatée globale des calcaires et argilites présente des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ relativement proches de celles qui sont attendues au cours d'une sédimentation en milieu marin (28-29 ‰ SMOW), bien qu'un peu plus faible (26 à 27 ‰ SMOW). Par contre, les données sur les calcites de géodes et fractures ($\delta^{18}\text{O}$ de 21 ± 1 ‰ SMOW) permettent de calculer, pour une température de précipitation de 35 à 40°C déterminée par l'étude des inclusions fluides, un $\delta^{18}\text{O}$ d'environ -4 à -6 ‰ SMOW pour l'eau correspondante. Par ailleurs, les données de $\delta^{13}\text{C}$ indiquent que la source vraisemblable en carbone des calcites de cavités et fractures est à trouver dans leur environnement immédiat. Ce fluide est interprété comme un mélange entre de l'eau d'origine marine et des eaux météoriques.

Des analyses ponctuelles en $\delta^{18}\text{O}$ (microsonde ionique IMS1270) ont permis d'évaluer l'hétérogénéité des ciments diagénétiques internes aux calcaires et notamment de montrer que les grandes sparites produites par un phase de recristallisation étaient tout à fait comparable en $\delta^{18}\text{O}$ (21-22 ‰ SMOW) aux ciments de géodes et de fractures. La percolation du fluide à l'origine des ciments les plus tardifs (géodes et fractures) a donc aussi produit une recristallisation partielle des roches calcaires, expliquant ainsi leurs valeurs globales un peu faibles pour une roche d'origine marine. Ces analyses ponctuelles ont été complétées par l'analyse du rapport isotopique du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), méthode de Deloule et al. (2000), qui permet la détermination de la composition isotopique ponctuelle du Sr sans biais instrumental avec une précision 0.8 à 1.5 ‰. Ce travail est soutenu par l'ANDRA et réalisé dans le cadre de l'action 98.III du GdR FORPRO.

132

BIOLOGICAL EFFECTS OF DEUTERIUM - DEPLETED WATER ON LIVING ORGANISMS

I. STEFANESCU, Gh. TITESCU, Dumitru STEFLEA

National Institute for Isotopic Technologies, P.O.Box 10, 1000-Rm.Valcea, Romania.

Deuterium-depleted water (DDW) is represented by water that has an isotopic content smaller than 145 ppm D/(D+H). DDW production technique consist in the separation of deuterium from water through an continuous distillation process under pressure of about 133,3 mbar. Water that is use as basic material has an isotopic content of 144 ppm D/(D+H) and can be demineralized water, distilled water or condensed-steam. DDW results as distillate with an isotopic deuterium content of 15-80 ppm, depending on the level we want to achieve.

Beginning with 1996 Institute of Cryogenics and Isotope Separation, DDW producer, co-operated with Romanian specialised institutes for biological effect's evaluation of DDW. These investigations lead to the next conclusions:

- DDW caused a tendency towards the increase of the basal tone, accompanied by the intensification of the vasoconstrictor effects of phenylefrine, noradrenalin and angiotensin; the increase of the basal tone and vascular reactivity produced by the DDW persist after the removal of the vascular endothelium .
- Animals treated with DDW showed an increase of the resistance both to sublethal and to lethal gamma radiation doses, suggesting a radioprotective action by the stimulation of non-specific immune defence mechanisms.
- DDW stimulate immune defence reactions, represented by the opsonic, bactericidal and phagocyte capacity of the immune system, together with increase in the numbers of polymorphonuclear neutrophils.
- Investigations regarding artificial reproduction of fish with DDW fecundated solutions confirmed favourable influence in embryo growth stage and resistance in next growth stages.
- It was studied germination, growth and quantitative character's variability at plants; one can remark the favourable influence of DDW on biological process at plants in various ontogenetic stages.

133

CONSIDERATIONS RELATED TO THE ISOTOPIC INVESTIGATION FOR NATURAL SPARKLING WATER SOURCES IN ROMANIA

Mihai VARLAM, Dumitru STEFLEA, Rodica IRIMESCU

National Research Institute for isotopic Technologies, 1000 Rm.Valcea, Romania

The protection barrier for natural sparkling water sources against other different water sources from neighboring area it is a major concern, affecting directly the quality of the water extracted. The isotopic concentration values of Hydrogen and Oxygen in water are well-known as providing a characteristic tool for investigating the provenance of water and its mixture level. Therefore, an extensive investigation of D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and Tritium concentration for water sampled from the neighboring area of various Romanian natural sparkling water sources have been made. During this study, various sources of impurification of natural sparkling water sources have been considered, and so, groundwater samples from the entire area investigated, precipitation and surface water samples have been measured. The sampling period has been extended at two years, in order to consider the entire meteoric cycle.

The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic concentration measurements have been made on a MAT 250 IRMS and Tritium has been measured with a QUANTULUS 1220 system. The d^2H and d^{18}O values have been measured versus VSMOW as reference. The water samples have been prepared on an equilibration system $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ for Oxygen Isotopic Composition determination and the Hydrogen preparation line with Zinc as reductor has been used. During this study, about 12 series of samples for each natural sparkling water source have been considered. Averaged estimate relationships between D/H values versus $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ values and between Tritium concentration and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ values have been statistically calculated. These relationships have been settled independently for different type of water sources—firstly for natural sparkling water, groundwater, precipitation and surface water source. Relative to the known Craig line some differences have been observed. Taking into account the correlation parameters between these obtained curves and its meteoric variations, a possible recharging rate of these natural sparkling water sources investigated has been determined. Also, an approximate calculus of the interference factors of groundwater and precipitation into the natural sparkling water source has been developed.

134

TENEURS EN AZOTE ET CARBONE ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) DANS LES TRONCS ET LES BRANCHES DE HÊTRE.

C LELARGE (1), C DAMESIN (2), E DUFRENE (2), J LIEBERT (2), E DELEENS (1)

Université Paris Sud, 1. Laboratoire de Structure et Métabolisme des Plantes de l'Institut de Biotechnologies des Plantes (IBP), Bât 630 ; 2. Laboratoire d'Ecophysiologie Végétale (2), Bât. 362, 91405 Orsay cedex, France.

Afin d'affiner les calculs de coûts de construction et de déterminer la localisation et l'origine des réserves azotées du compartiment ligneux des arbres, nous avons examiné la variabilité intra-individuelle des teneurs en carbone et azote et des compositions isotopiques au sein de 4 hêtres prélevés dans le massif de Fontainebleau. Les teneurs en azote se sont avérées souvent très faibles. Afin d'améliorer les mesures de teneur en azote et de composition isotopique en ^{15}N sur de tels échantillons, nous avons mis au point l'utilisation de standards dont la composition en azote et le rapport C/N sont voisins de ceux des échantillons à analyser. Dans le laboratoire Structure et Métabolisme des Plantes, qui possède un spectromètre de masse isotopique (VG Optima, Fisons, Villeurbanne, France) couplé à un analyseur élémentaire (Modèle NA-1500 Carlo Erba), le standard utilisé en routine pour les analyses est l'atropine à forte teneur en azote (4.91 % N). Nous avons testé de nouveaux standards, obtenus par mélange de glutamine et de saccharose en milieu liquide, dont l'avantage est de pouvoir facilement moduler la teneur en azote. L'ensemble des résultats montre des teneurs en carbone et $\delta^{13}\text{C}$ similaires entre les troncs et les branches. En revanche, les teneurs en azote sont plus fortes et le $\delta^{15}\text{N}$ plus faibles dans les branches que dans les troncs. Les branches les plus jeunes sont caractérisées par des fortes teneurs en carbone et azote, un faible $\delta^{13}\text{C}$. Il serait notamment intéressant maintenant de déterminer plus précisément les fractions biochimiques qui contiennent l'azote pour déterminer s'il s'agit de réserves ou, plus probablement dans le cas des faibles teneurs, d'un azote résiduel présent dans des polysaccharides comme la cellulose ou l'amidon.

135

VARIATIONS A L'ÉCHELLE MICROMÉTRIQUE DU $\delta^{18}\text{O}$ DU SQUELETTE CORALLIEN

Claire ROLLION-BARD, Christian FRANCE-LANORD, Marc CHAUSSIDON.

CRPG-CNRS, BP 20, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, 54 501 Vandoeuvre Cédex, France

Les coraux massifs fournissent de nombreuses indications sur l'environnement dans lequel ils poussent et notamment par l'intermédiaire du $\delta^{18}\text{O}$ de leur squelette, ils fournissent des indications sur la température des océans. Mais il est nécessaire de pleinement comprendre les processus par lesquels les coraux enregistrent les informations concernant leur environnement. En effet, il reste trop d'incertitudes concernant ces processus pour que le $\delta^{18}\text{O}$ du squelette des coraux soit un traceur précis et fiable des conditions paléoenvironnementales. Nous avons donc procédé à l'analyse à l'échelle micrométrique du $\delta^{18}\text{O}$ par microsonde ionique (Caméca ims 1270). Les trous de sonde font environ 30 μm de longueur, 10 μm de largeur et moins de 1 μm en profondeur, ce qui correspond à 6,4.10-10 g de matériel analysé. L'analyse des standards de carbonate nous donne une précision de $\pm 0,4$ ‰ sur nos mesures.

Le corail que nous avons étudié est un corail moderne de l'espèce *Porites lutea* (la plus communément utilisé dans les études paléoclimatologiques) provenant de Nouvelle-Calédonie. Les données de $\delta^{18}\text{O}$ sur cet échantillon nous donnent des variations de l'ordre de 10 ‰ (de 19,97 à 30,65 ‰), c'est-à-dire 10 fois l'amplitude enregistrée à l'échelle millimétrique (de 26,16 à 27,18 ‰). Les valeurs les plus hautes sont au niveau des valeurs de l'équilibre isotopique de l'aragonite inorganique (environ 30 ‰) et les plus basses sont donc 10 ‰ appauvries par rapport à cette valeur d'équilibre. La moyenne de nos données à l'échelle micrométrique (176 mesures) de 26,42 ‰ est dans la gamme de variations mesurées par méthode "classique" (attaque acide et spectromètre de masse). Cette variation de 10 ‰ révèle que "l'effet vital" (différence entre la valeur à l'équilibre isotopique et celle mesurée par méthode "classique") est hétérogène dans le squelette corallien. Cette hétérogénéité peut s'expliquer par (1) des variations des taux d'extension à cause d'effets cinétiques lors de la précipitation de l'aragonite du squelette (McConnaughey, 1989) ; (2) des changements dans l'activité des algues symbiotiques et/ou (3) des changements biologiques chez le corail.

McConnaughey T. (1989). ^{13}C and ^{18}O disequilibrium in biological carbonates : II. *In vitro* simulations of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 53, p. 163-171.

136

LES ISOTOPES DE L'OXYGÈNE DÉVOILENT LE SECRET DE L'ORIGINE DES ÉMERAUDES ANCIENNES

Gaston GIULIANI (1), Marc CHAUSSIDON (1), Henri-Jean SCHUBNEL (2), Claire ROLLION-BARD (1), Christian FRANCE-LANORD (1), Benjamin RONDEAU (2), Daniel de NARVAEZ (3)

1. C.R.P.G./C.N.R.S., BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France. 2. Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France. 3. Compania Mineira Rio Dulce Ltda., Carrera 11, N° 89-38, Oficio 207, Bogotá, Colombia.

La mesure du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (donné en notation $\delta^{18}\text{O}$) des émeraudes de 62 gisements dans 19 pays a permis d'établir une «carte d'identité isotopique» de l'émeraude. La connaissance du $\delta^{18}\text{O}$ permet de définir l'origine géologique et géographique des émeraudes. Ce procédé d'authentification vient d'être appliqué à une sélection de neuf émeraudes couvrant une large période historique, depuis l'époque gallo-romaine jusqu'au XVIII^e siècle (Science 2000, 287, p 631-633). Les analyses réalisées sur la sonde ionique IMS 1270 ne nécessitent que 2.10-11 grammes d'émeraude. Les résultats obtenus remettent en question certaines idées reçues sur l'histoire de cette pierre précieuse.

Jusqu'à présent, on considérait que les mines d'Egypte, exploitées par les pharaons et celles d'Habatchal (Autriche), constituaient, dans l'Ancien Monde, les seules sources d'émeraudes jusqu'en 1545, date à laquelle les Conquistadors s'emparèrent des mines colombiennes. Ceci est confirmé par le rapport isotopique mesuré pour une émeraude sertie dans la couronne de France depuis 1226 (origine : Habatchal; $\delta^{18}\text{O}$: $7,5 \pm 0,5\%$) et pour deux autres (origine : Habatchal et Egypte; $\delta^{18}\text{O}$: $10,5 \pm 0,5\%$) étudiées en 1806 par l'Abbé Haüy, fondateur de la minéralogie. En revanche, l'analyse effectuée sur une boucle d'oreille gallo-romaine montre que cette émeraude a pour origine des mines situées dans la vallée de Swat (Pakistan, $\delta^{18}\text{O}$: $15,2 \pm 0,3 \%$) que l'on croyait n'avoir été découvertes qu'à la fin des années 1950.

Avec la découverte du Nouveau Monde, les émeraudes colombiennes, du fait de leurs qualités exceptionnelles, dominèrent, dès le début du XVI^e siècle, le marché de ces gemmes en Europe, au Moyen-Orient et en Inde. En attestent les analyses d'une émeraude découverte dans l'épave d'un galion englouti en Floride en 1622 ($\delta^{18}\text{O}$: $21 \pm 0,8\%$) et celles de trois des quatre pierres « dites de vieilles mines » taillées au XVIII^e siècle et bijoux du trésor du Nizam d'Hyderabad (Inde). Ces données remettent en cause l'origine supposée des émeraudes de « vieilles mines » que l'on disait provenir du Sud-Est asiatique. La quatrième pierre du trésor provient, au regard de son identité isotopique ($\delta^{18}\text{O}$: $13 \pm 0,6\%$), de mines afghanes (re)découvertes par les Soviétiques en 1976. Ceci montre que l'exploitation des gisements d'Afghanistan n'est pas récente et qu'elle pourrait avoir commencé dès le XVIII^e siècle. Ces résultats mettent fin au mystère de l'origine des émeraudes des « vieilles mines ».

137

ANTHROPOGENIC “LENIN ISOTOPE D-EFFECT” AND PALEOTEMPERATURE SCALE VERSUS $\delta^{13}\text{C}$ RECORDS IN TREE RINGS AND IN A PEAT CORE

Mariusz O. JEDRYSEK (1), Marek KRAPIEC (2), Grzegorz SKRZYPEK (1), Adam KALUZNY (1), Stanislaw HALAS (3), Anita WEBER-WELLER (1)

1. Laboratory of Isotope Geology and Biogeochemistry, University of Wrocław, Cybulskiego 30, 50-205 Wrocław, Poland. 2. Department of Stratigraphy and Regional Geology, University of Mining and Metallurgy, Mickiewicza 30, 30-059 Poland. 3. Mass Spectrometry Laboratory, M. Curie-Skłodowska University, 20-031 Lublin, Poland.

Carbon isotope analyses of peat profiles from the Karkonosze Mts. and tree-ring cellulose from the Kraków region have been carried out. The samples analyzed represent approximately the last 1,100 years. The $\delta^{13}\text{C}$ profile in peat from the Szrenica peat bog ranges from -26.74 to -21.81% and the $\delta^{13}\text{C}$ value of tree rings range from -27.82 to -21.94% . The observed variations in the $\delta^{13}\text{C}$ values of the peat samples and tree rings from Poland are well correlated with each other and also with variations in temperature reconstructed for England. This suggests that the $\delta^{13}\text{C}$ value of organic matter in terrestrial conditions is generally controlled by the same factors. On average, in the last millennium (X-XIX century), the $\delta^{13}\text{C}$ value of peat cellulose is 1.8% isotopically heavier compared to the corresponding tree ring cellulose value.

It is not possible to provide a universally precise calibration as the assimilation isotope effect depends mostly on local microclimatic conditions and specific species demands. In the region under study, temperature was the factor controlling $\delta^{13}\text{C}$ value of tree ring cellulose and peat-bog Sphagnum before the XIX century. It was estimated that the carbon isotope fractionation effect between living plants and atmospheric carbon dioxide ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{p-a}}$) for C3 plants is about 0.26 ‰ / 1°C. It corresponds to 2.1 ‰ / 1000 m of elevation. The primary role of humidity appeared in the Wis_a valley when the river was regulated, in the mid-XIX, and water deficit in the neighbouring areas became common. Since the 1950's, when the „Lenin” steelwork started operation, pollution became the dominant factor controlling assimilation isotope fractionation, hence the increased $\delta^{13}\text{C}$ value of tree ring cellulose. It has been observed that contamination of the atmosphere by fossil fuel burning from the “Lenin” steelwork increased the $\delta^{13}\text{C}$ value of tree ring cellulose by about 3 ‰. Probably this was caused by an increased concentration of atmospheric SO_x and dust, both limiting ventilation rates of the stomata. Moreover, elevated precipitation could be caused by an increased concentration of industrial dust. This alteration of the natural fractionation has been called here „Lenin isotope deffect”.

138

EFFECT OF QUINONES AND PHENOLS ON PROTEASE ACTIVITY

N.N REMMEL, E.N ESIMBEKOVA, N.S. KUDRYASHEVA, V.A. KRATASYUK

Institute of biophysics SB RAN, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Among other methods employed for ecological monitoring of natural water bodies a complex of enzyme assays measures activity of different enzymes by the bioluminescent technique. Polyenzyme assays are constructed employing different types of enzyme interaction with the bacterial luciferase: elongated enzyme coupling chain, competitive relations and proteolytic interactions. Effect of pollutants on polyenzyme bioluminescent systems is extremely important for evaluating pollutants in waste waters. The group of phenol compounds ranks first among organic pollutants in occurrence and noxious effect.

This work continues earlier study and deals with effects of several substances with different redox characteristics on trypsin activity. The bioluminescent method of evaluating trypsin activity, as well as other proteases and antiproteases is based on the capacity of these enzymes to hydrolyze peptide bonds of the luciferase and NADH: FMH-oxydoreductase. Variation of trypsin activity was evaluated by luminescence intensity decay constant in NADH: FMH-oxydoreductase-luciferase-trypsin triple enzyme system. Variations of kinetic bioluminescence parameters were observed in the presence of quinones. Quinones as oxidizers have been demonstrated to affect independently both the coupled enzyme system NADH: FMH-oxydoreductase-luciferase and the trypsin molecule. The system was not found to change its parameters with addition of phenols. This conclusion was confirmed by fluorescence anisotropy decay technique. Thus, kinetics of NADH: FMH-oxydoreductase-luciferase-trypsin bioluminescent system is shown to vary in the presence of redox-active compounds. Evaluation of protease activity should take into account oxidation-reduction characteristics of the medium.

139

PREDICTED TREND IN ENVIRONMENTAL AND ISOTOPE RESEARCH

Eric LICHTFOUSE

President of the Association of Chemistry and the Environment (ACE)

The mechanisms that govern the fate of natural and anthropogenic matter are still not well understood (Lichtfouse, 2000a). Understanding the pathways of molecular compounds in ecosystems could lead to many applications. Recent developments of a range of techniques for compound-specific isotope analysis, notably by John HAYES, Gérard MARTIN, and Timothy EGLINTON (for a review see Lichtfouse, 2000b) now makes it possible to follow molecular substances in complex systems. As the price of NMR and mass spectrometers continues to drop, scientists will increasingly use molecular tags and isotopomers (^{13}C , ^{14}C , ^2H , ^{15}N , ^{18}O , etc.) to follow substances in ecosystems.

LICHTFOUSE E. (2000a)

Fossiles moléculaires d'intérêt microbiologique, pétrolier, agronomique et environnemental.
L'Actualité Chimique pp. 5-19, avril 2000.

LICHTFOUSE E. (2000b)

Compound-specific isotope analysis (CSIA). Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport.

Rapid Communications in Mass Spectrometry **14**, 1337-1344.

140

BIOMASS THERMOCHEMICAL CONVERSION PROCESSES. EXAMPLE OF THE CYCLONE REACTOR

Jacques LEDE, F. BROUST, M. FERRER

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), CNRS-ENSIC-INPL, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 NANCY Cedex, France.

The negative environmental impact of the consumption of fossil fuels induces a growing interest in renewable energies. One of the option is that of biomass. Its main advantages are : availability, reduction of emissions and theoretical closed carbon dioxide cycle (no increase of the greenhouse effect). Apart from direct combustion (widely carried out since centuries for energy production), biomass can be upgraded according to several possible routes through bio-, physico- and thermochemical conversions. The present paper deals with the thermal processes based on the decomposition of biomass by means of heat. The reactions produce three phases : solids (charcoal), liquids (bio-oils) and gases (H₂, CO, light hydrocarbons). Their fractions depend on the operating conditions of the process.

Charcoal is usually prepared in batch reactors under moderate temperatures and long reaction times conditions. It is used for energy production, barbecues or as active carbon. Pyrolysis is performed in processes inside which biomass is heated in the absence of oxygen or air with the objective to optimize oils or gases production. Their fractions can be varied according to the residence times and severity of heating. They can be used for energy production or for the preparation of chemicals. Gasification is designed to produce non condensable gases (mainly CO and H₂) usually through the addition of various amounts of oxygen, air or steam. The gases can be used for energy and electricity generation or chemical synthesis.

An original project, supported by ADEME and CNRS, is now in development at the LSGC of Nancy. It relies on the use of a cyclone reactor feeded in steady state by biomass particles. Under the influence of centrifugal forces, the particles flow against the hot walls of the reactor where they rapidly pyrolyse. The charcoal is automatically separated at the bottom of the reactor (the cyclone is an efficient separator) while the gases and vapours escape at the top. The first originality of the process is that several operations are performed in an unique vessel (multifunctional reactor). The second one is that it is possible to adjust the natures of the products according to the operating conditions (multipurpose reactor).

The paper reports experimental data obtained in a small pilot plant showing how we can produce either gases or oils. Finally the results of a mathematical model explain the mechanisms by which gases are formed by oil thermal cracking.

141

SOLAR CHEMISTRY. EXAMPLE OF THE ZnO THERMOCHEMICAL CYCLE.

Jacques LEDE, Enrique ELORZA-RICART, Monique FERRER

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), CNRS-ENSIC-INPL, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 NANCY Cedex, France.

Only a very low fraction of the solar energy received by the earth would be theoretically sufficient for providing our energy needs. This quasi unlimited and very clean source of energy appears as an attractive candidate of substitution for fossil fuels. However the task is difficult because solar energy is very dilute, intermittent and unequally distributed. To overcome these drawbacks, it needs to be concentrated, stored and/or transported for further conversion.

Apart from several indirect utilizations (wind and hydraulic powers, biomass...), solar energy can be directly converted into heat (solar heated houses, water heaters, swimming pools, solar distillation...) and electricity (photovoltaic conversion, power towers).

Solar energy can be also used to carry out chemical reactions. Most of the activities performed in the world are the goals of the "Solar Chemistry" Annex within the IEA SolarPACES Programm. They can be classified into photochemical and thermochemical solar processes. In the first case, the photonic properties of a part of the solar spectrum are directly used by the reactants near room temperature. The main applications concern the treatment of polluted water and air (photocatalysis). In the second case, the solar radiation is concentrated with the help of suitable receivers in order to reach high temperatures for carrying out thermal reactions. The main applications concern the production of energy carriers, the processing of chemical commodities and the treatment of waste materials as well as the possibility of storage and transport of solar energy.

The LSGC of Nancy studies since several years, different types of highly endothermal reactions. At the present time, the activities concern the search of the optimal conditions of ZnO direct splitting. The paper describes a reactor and the key parameters that must be adjusted in order to perform in a same vessel : the heating of ZnO and the rapid cooling (quench) of the Zn + O₂ mixture. If this reaction can be recommended as a source of Zn, it could be also considered as the first step of a thermochemical cycle. In that case, Zn can further react with water and produce H₂ (for the feeding of a fuel cell for example), the re-formed ZnO being recycled towards the high temperature solar reactor.

These experiments are performed at LSGC with an image furnace (a high power xenon lamp associated with two elliptical mirrors). It is hence possible, in Lorraine, to reproduce similar conditions as those reached with solar furnaces in more sunny areas.

142

LIQUID CHROMATOGRAPHY-ION TRAP MASS SPECTROMETRY FOR THE ANALYSIS OF HIGH-MOLECULAR PAHs

Josef CASLAVSKY (1), Pavla KOTLARIKOVA (2)

(1) Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Veveri 97, 611 42 Brno, Czech Republic.

(2) Chemical Faculty, Technical University of Brno, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic.

Polycyclic aromatic hydrocarbons with molecular masses higher than 278 are analysed quite rarely till now in spite of the fact that they are quite common in various matrices (e.g. urban air particulates, soot, tar and asphalt). These compounds have significant toxicological effect [1].

The DEZA chemical plant (Valasske Mezirici, Czech Republic) is a well-known producer of lower PAHs (e.g. naphthalene, anthracene), black pitch and some other chemicals. The area of the factory, as well as its vicinity, is heavily contaminated. PAHs with molecular mass up to 278 u are regularly monitored, but there is a complete lack of information about the levels of heavier PAHs till now.

The LC-atmospheric pressure chemical ionisation-ion trap mass spectrometry was employed for the identification and quantification of high-molecular PAHs in various environmental samples from this area.

Acknowledgement: This work was supported by the grant No. 205/98/1265 by the Grant Agency of the Czech Republic.

1. Marvin, C., Smith, R. W., Bryant, D. W., McCarry, B. E., J. Chromatogr. 863 (1999), 13-24.