



**HAL**  
open science

## Utilisation de la coquille de gastéropode comme bioindicateur de la contamination métallique à l'aide de techniques d'imagerie par spectrométrie de masse

Maëva Marimoutou, Gilles Bareille, Baldoni-Andrey Patrick, Boullemant Amiel, Cecile Courreges, Gelber Clémentine, Sandra Mounicou, Hélène Tabouret, Séverine Le Faucheur

### ► To cite this version:

Maëva Marimoutou, Gilles Bareille, Baldoni-Andrey Patrick, Boullemant Amiel, Cecile Courreges, et al.. Utilisation de la coquille de gastéropode comme bioindicateur de la contamination métallique à l'aide de techniques d'imagerie par spectrométrie de masse. Spectr'Atom, May 2022, Pau (FRA), France. hal-03960390

**HAL Id: hal-03960390**

**<https://hal.science/hal-03960390v1>**

Submitted on 27 Jan 2023

**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.



# UTILISATION DE LA COQUILLE DE GASTÉROPODE COMME BIOINDICATEUR DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE À L'AIDE DE TECHNIQUES D'IMAGERIE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

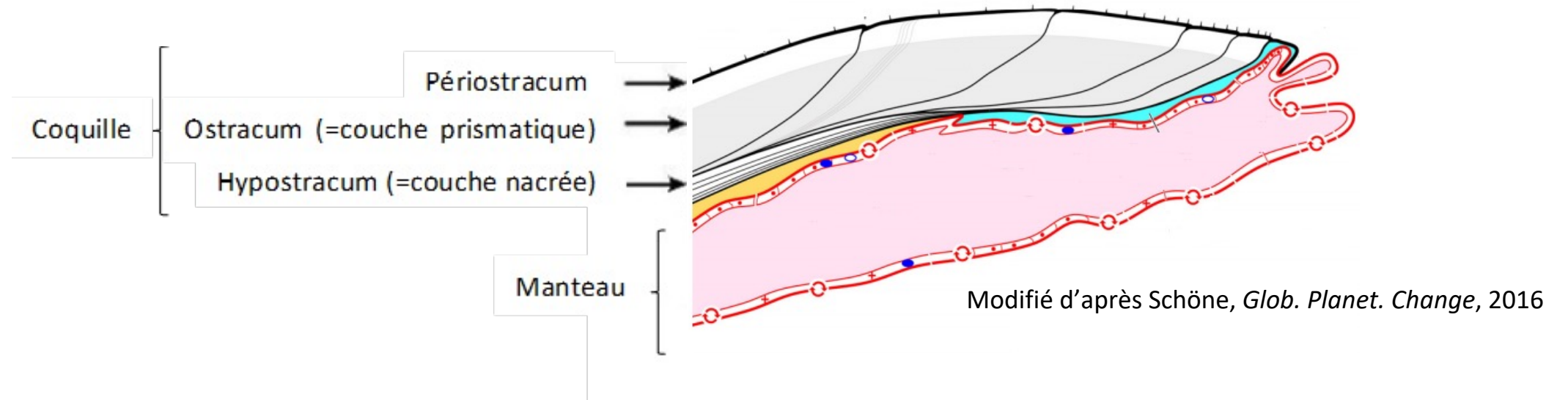
Congrès Spectratom

10 mai 2022

Maëva Marimoutou, P. Baldoni-Andrey, A. Boullemant, C. Gelber,  
H. Tabouret, C. Courrèges, S. Mounicou, G. Bareille, S. Le Faucheur

## Généralités sur la coquille

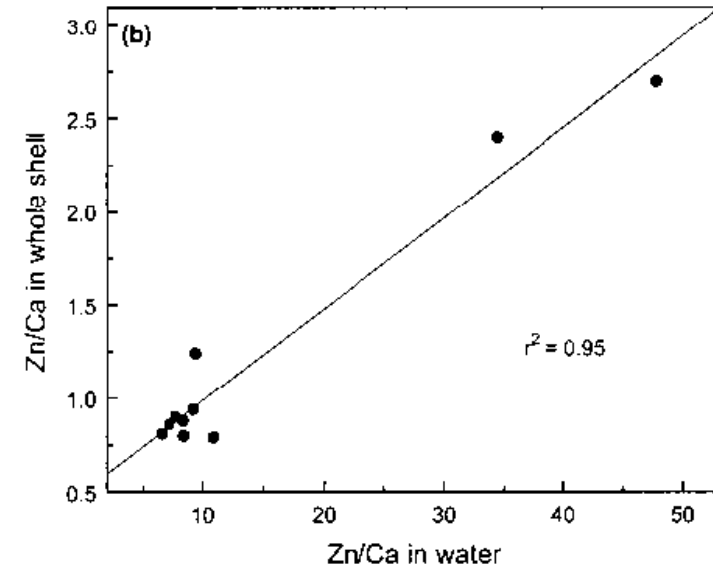
- Composée à 95-99 % de minéraux ( $\text{CaCO}_3$ ) et 0.1 - 5% d'une fraction organique (protéines, polysaccharides et chitine)
- Formée de plusieurs couches (2-5), de cristallisation et composition différente, avec accroissement tout au long de la vie du mollusque



- Accumule des éléments chimiques présents dans l'environnement

# INTRODUCTION

- Corrélation entre les concentrations en métaux dans l'eau et celles de la coquille entière MAIS des exceptions existent
- Approche limitée au vu de la complexité de la coquille  
Pas de dimension temporelle de la contamination

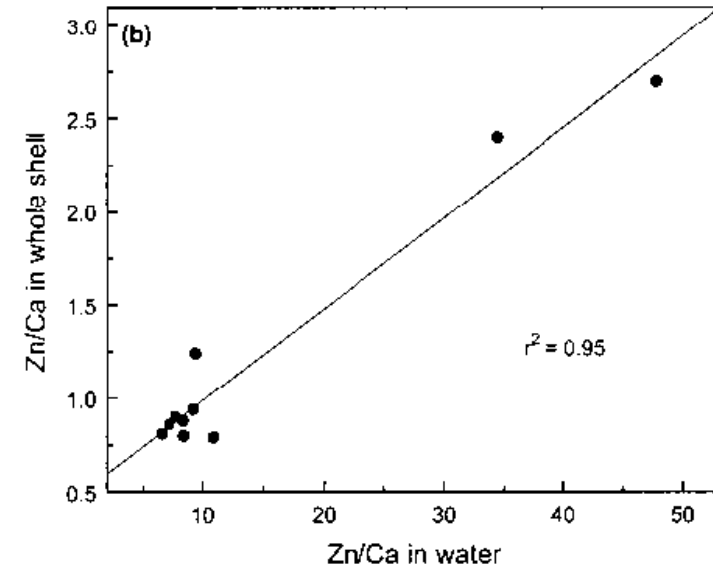


*Velesunio angasi*

(Markich *et al.*, 2002)

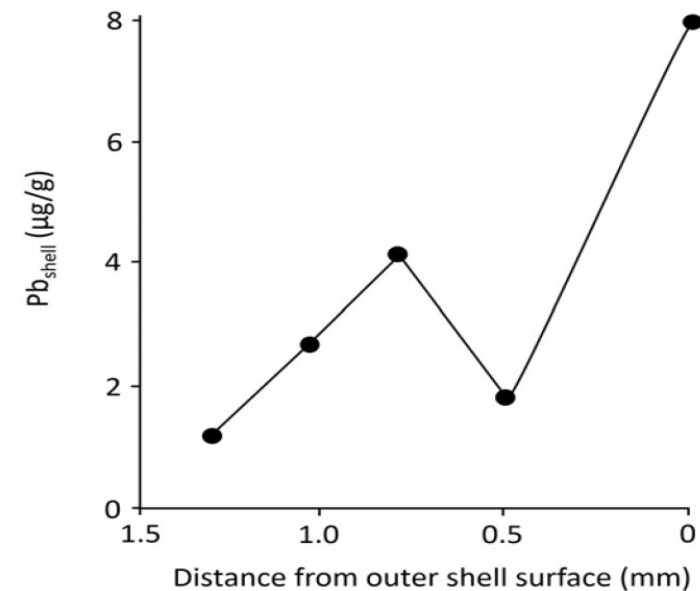
- Corrélation entre les concentrations en métaux dans l'eau et la coquille MAIS des exceptions existent
- Approche limitée au vu de la complexité de la coquille  
Pas de dimension temporelle de la contamination
- Distribution des métaux semble ne pas être homogène dans la coquille en fonction des couches
- Hypothèse: analyse de la distribution des métaux dans la coquille affinera les corrélations

Objectif : Évaluer l'utilisation des techniques de spectrométrie de masse pour déterminer la distribution des métaux dans la coquille de gastéropodes



*Velesunio angasi*

(Markich *et al.*, 2002)



*Pinctada radiata*

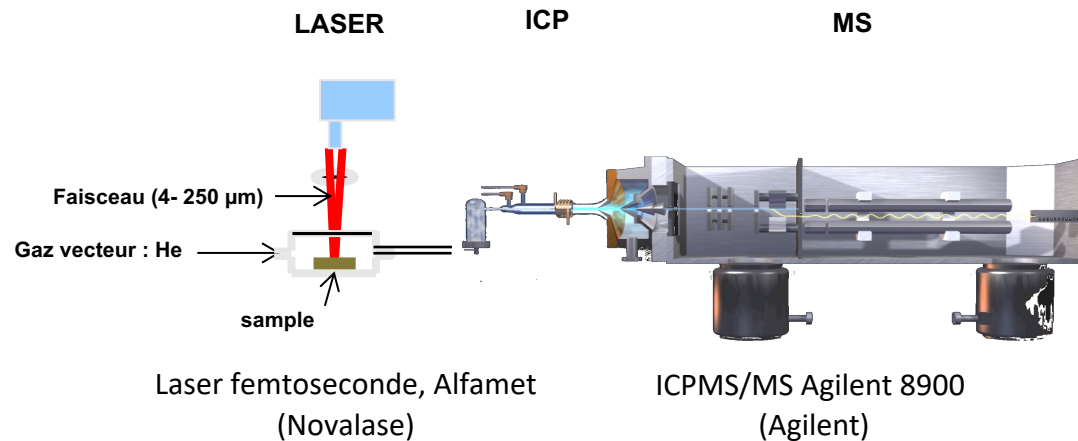
Schöne *et al.*, 2016)

## *Radix balthica*



### LA-ICP-MS

Ablation laser femtoseconde couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit



- Composition chimique **élémentaire**
- Analyse de la **surface** et **profondeur** ( $\sim 15 \mu\text{m}$ )
- Cartographie multi-élémentaire haute résolution
- Analyse quantitative

### ToF-SIMS

Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol



- Composition chimique **élémentaire et moléculaire**
- Analyse de l'**extrême surface** ( $\sim 1\text{-}2 \text{ nm}$ ) et **profondeur** ( $0.1$  to  $10 \mu\text{m}$ )
- Analyse semi-quantitative

## Application sur le terrain : Individus natifs d'un site sous influence d'une pollution urbaine

### 1 COLLECTE DES GASTEROPODES

12 natifs *R. balthica* au printemps 2021 dans un site sous influence d'apports de STEP : **Amont, effluent sous influence du rejet et aval**



### 2 ANALYSES DE L'EAU (n=3 par site)

Paramètres physico-chimiques (pH, O<sub>2</sub>, conductivité)  
Concentrations en métaux dissous, cations, anions et carbone organique dissous

## Application sur le terrain : Individus natifs d'un site sous influence d'une pollution urbaine

### 1 COLLECTE DES GASTEROPODES

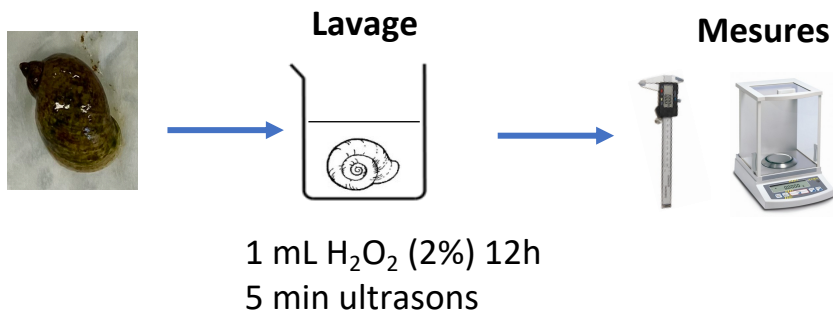
12 natifs *R. balthica* au printemps 2021 dans un site sous influence d'apports de STEP : **Amont, effluent sous influence du rejet et aval**



### 2 ANALYSES DE L'EAU (n=3 par site)

Paramètres physico-chimiques (pH, O<sub>2</sub>, conductivité)  
Concentrations en métaux dissous, cations, anions et carbone organique dissous

### 3 ANALYSES DES COQUILLES (n=3 par site)

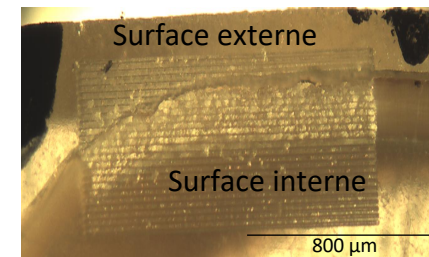


Minéralisation (HNO<sub>3</sub>) → Analyse globale par ICPMS

#### Inclusion en résine



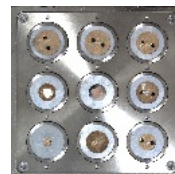
#### Imagerie par Fs-LA-ICP-MS



Cartographie focalisée sur les derniers dépôts de croissance

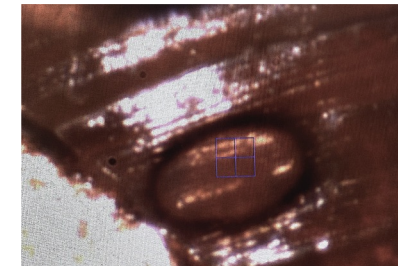
Taille du faisceau: 15 µm  
Vitesse ablation: 5 µm/s

#### Préparation d'échantillon



Face externe /Face interne

#### Analyse au ToF-SIMS

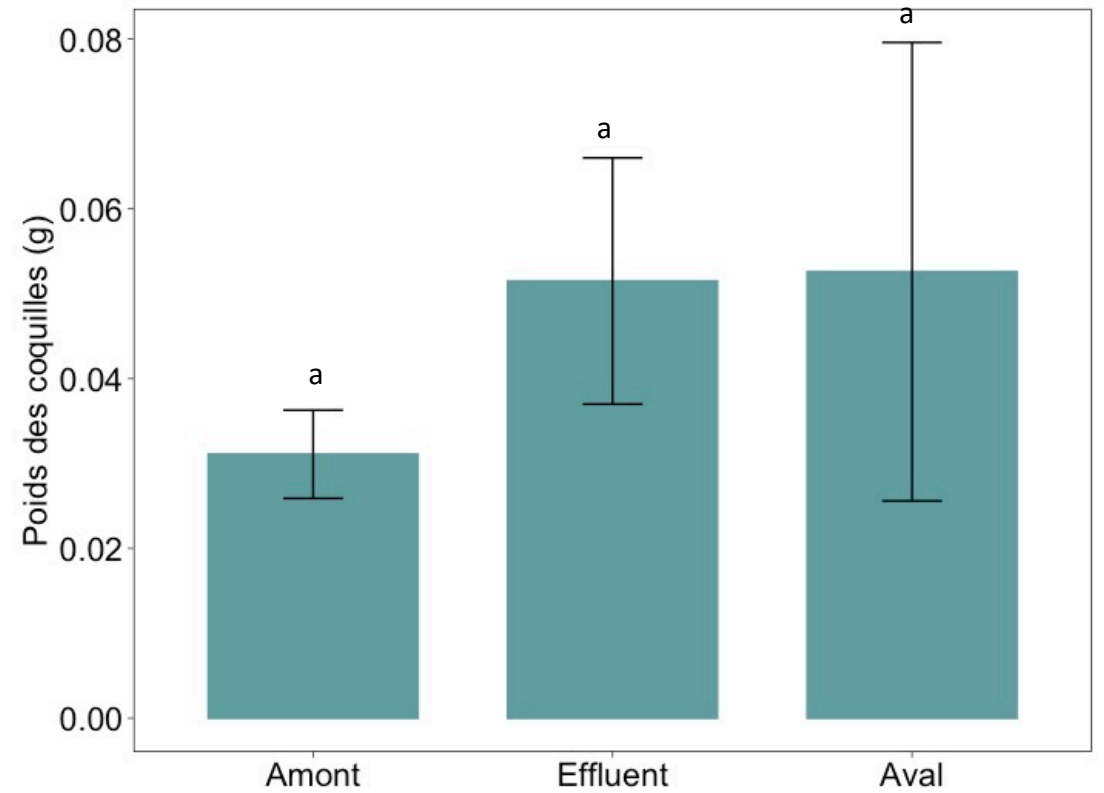
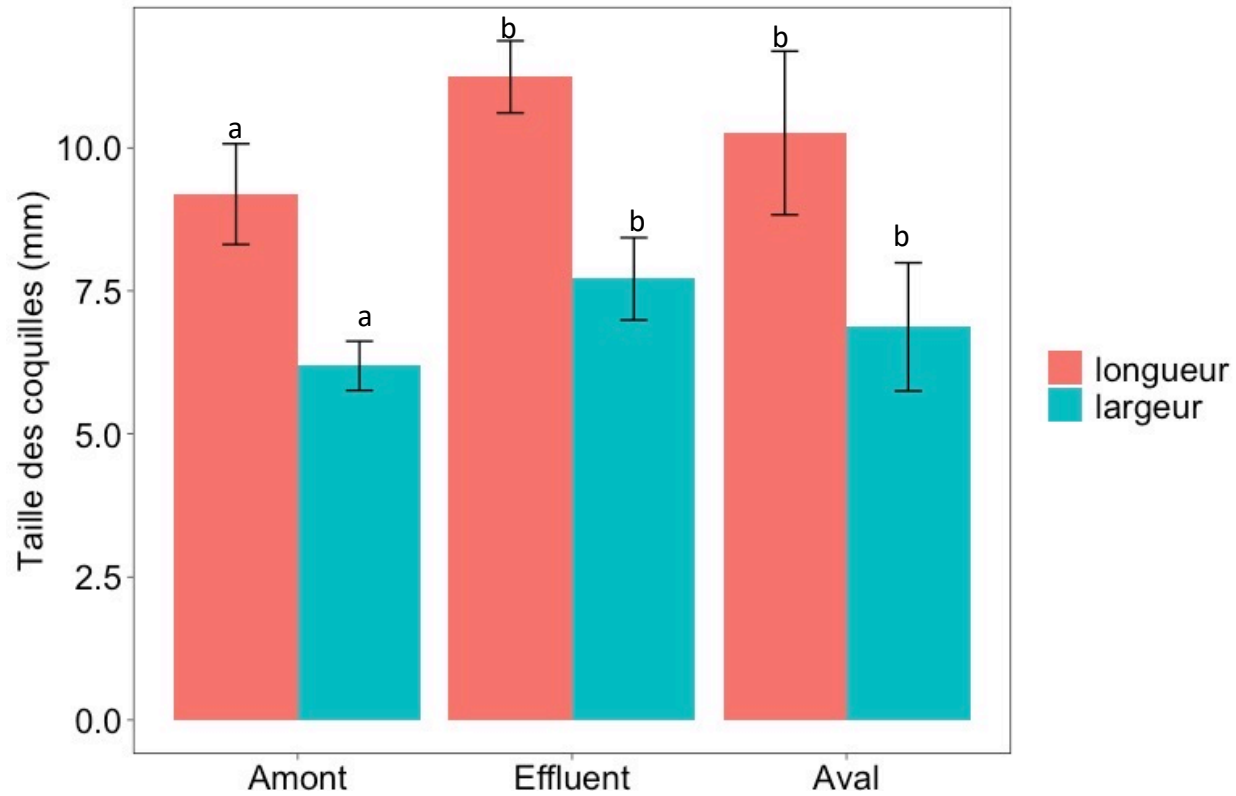


Décapage en polarité positive et négative sur les derniers dépôts de croissance

Surface de décapage : 50 µm<sup>2</sup>  
Temps de décapage : 1200 sec



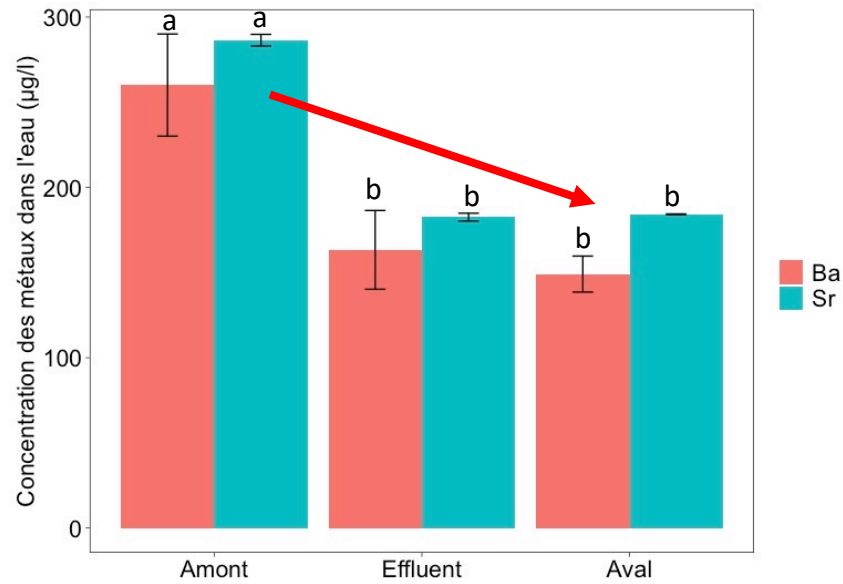
## Caractéristiques des coquilles



- Coquilles plus grandes dans l'effluent et l'aval ( $p < 0.05$ )

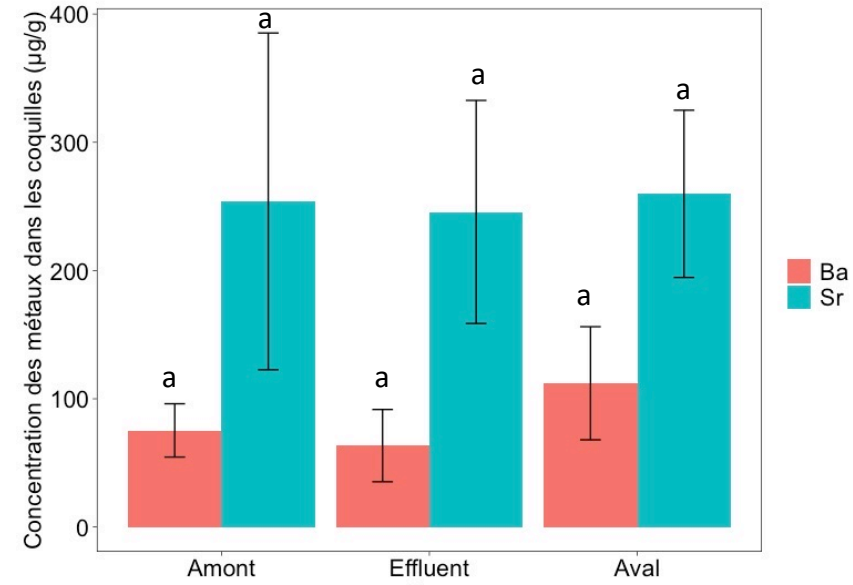
- Pas de différence significative ( $p = 0.09$ )

## Concentrations en métaux dans l'eau



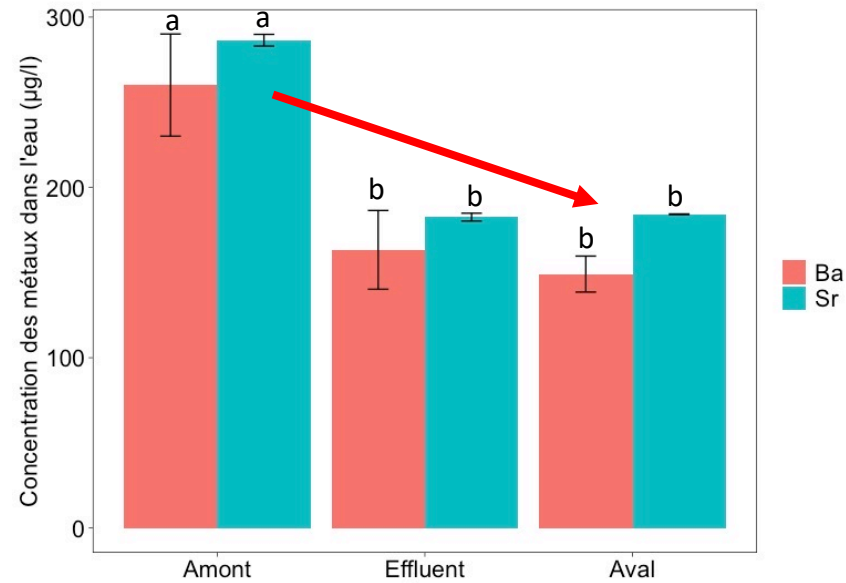
- [Sr] et [Ba] plus élevées en amont

## Concentrations totales en métaux de la coquille

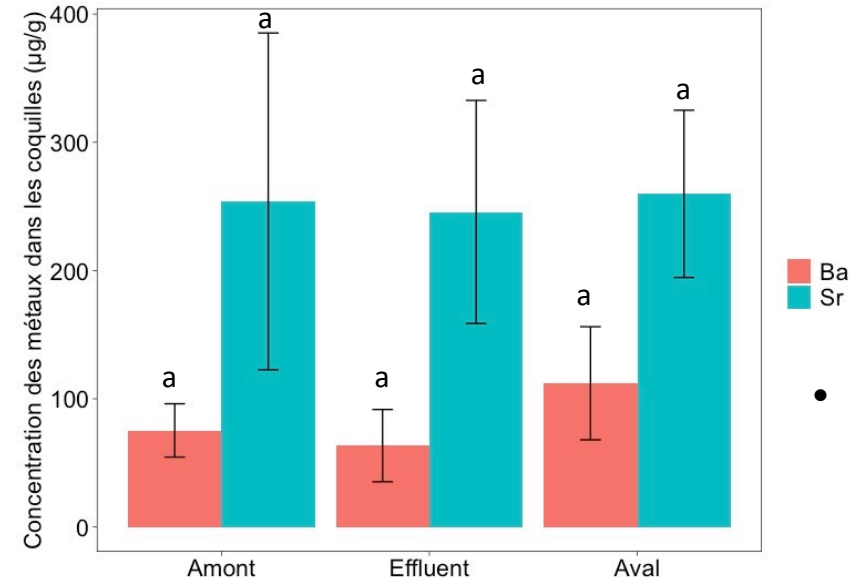


- [Sr] et [Ba] similaires entre les sites

## Concentrations en métaux dans l'eau



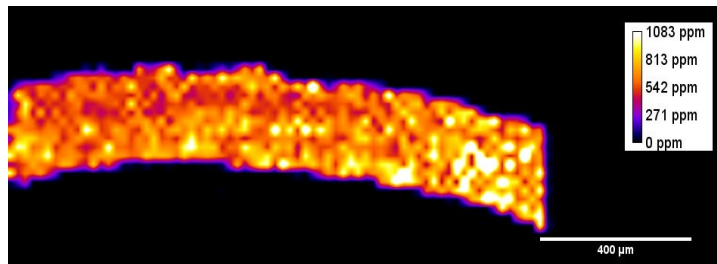
## Concentrations totales en métaux de la coquille



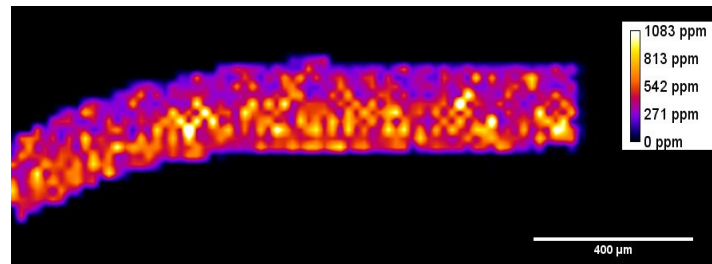
- [Sr] et [Ba] similaires entre les sites

## Strontium (Sr) : distribution dans la coquille par Fs-LA-ICP-MS

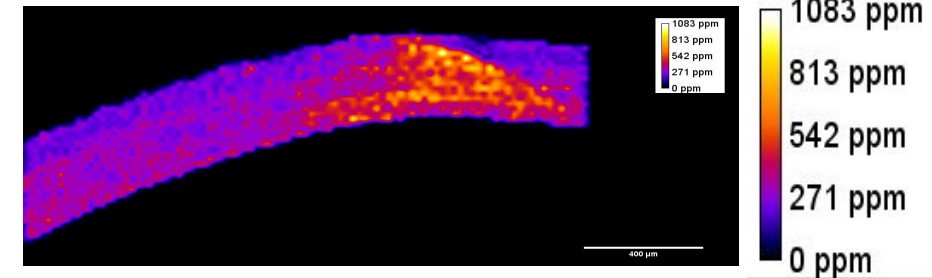
Amont



Effluent

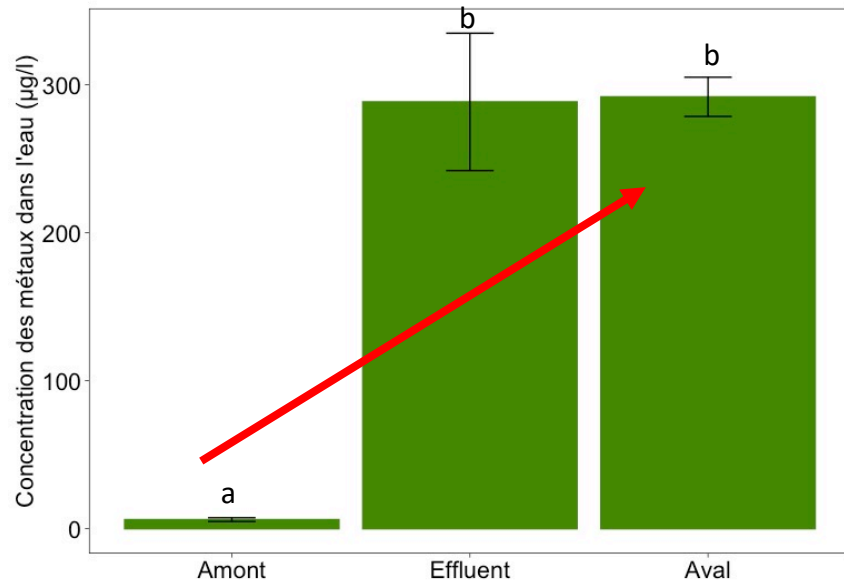


Aval



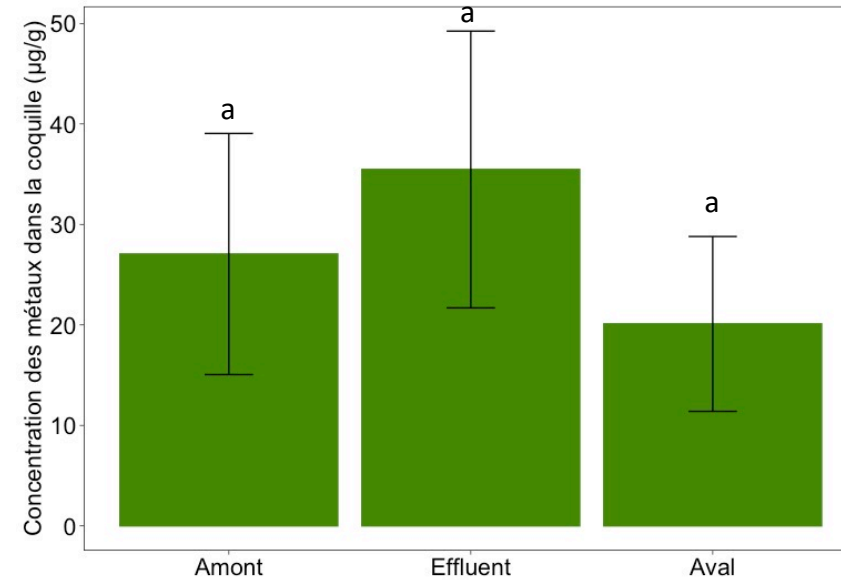
- Distribution homogène
- Concentration la plus élevée (1083 ppm) : Amont de la STEP
- Représentative du milieu ambiant

### Concentrations en Mn dans l'eau



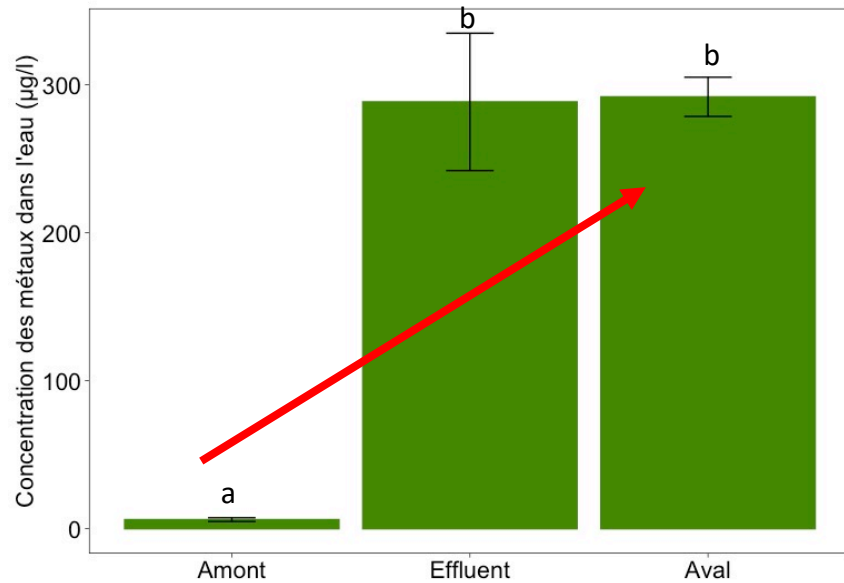
- [Mn] plus élevées dans l'effluent et l'aval

### Concentrations totales en Mn de la coquille

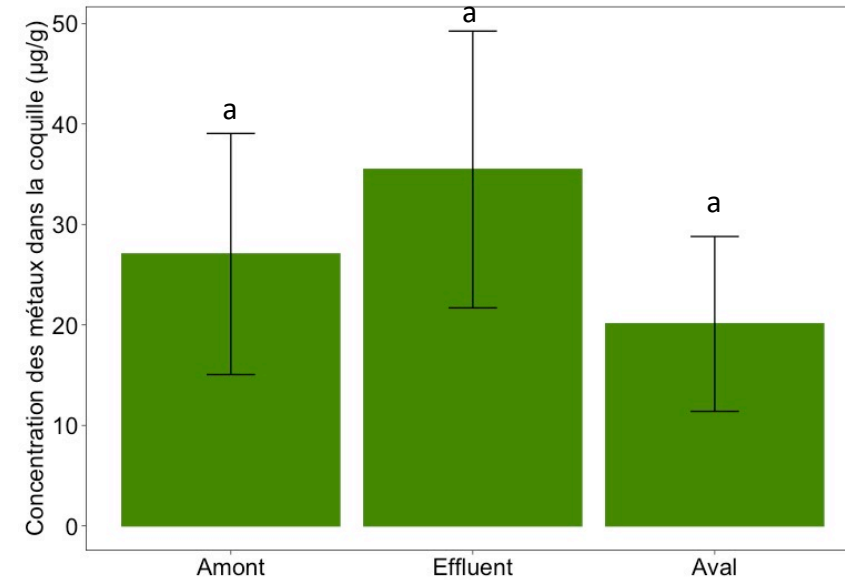


- [Mn] similaire entre les sites

### Concentrations en Mn dans l'eau



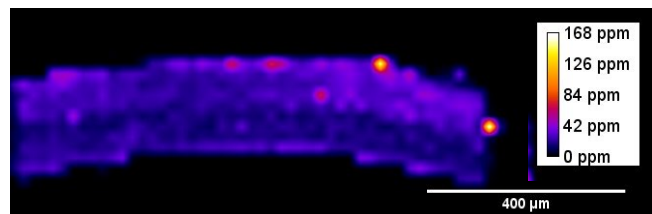
### Concentrations totales en Mn de la coquille



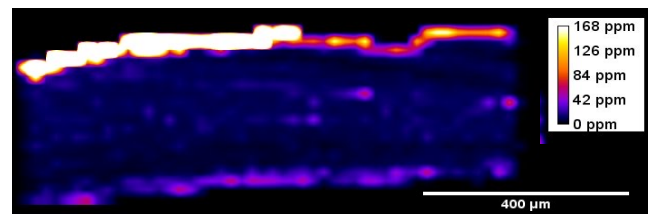
- [Mn] similaire entre les sites

### Manganèse (Mn): distribution dans la coquille par Fs-LA-ICP-MS

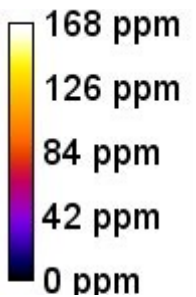
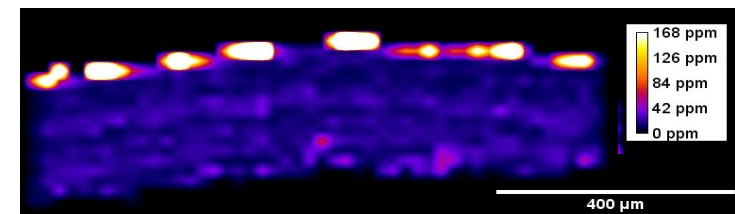
Amont



Effluent



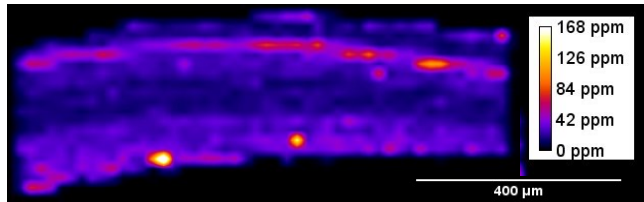
Aval



- Concentrations plus élevées en face externe dans l'effluent et à l'aval
- Représentative du milieu ambiant

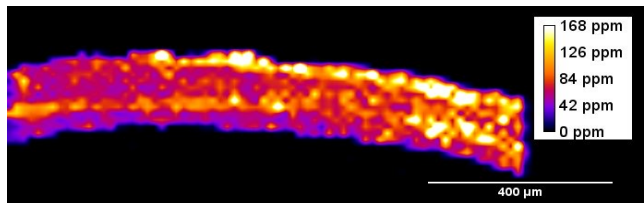
## Variabilité inter-individuelle dans la distribution du Mn dans la coquille

R1



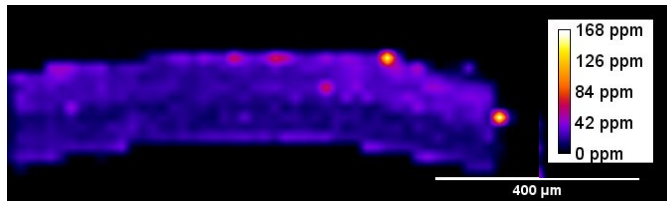
Cas de 3 individus du site amont

R2

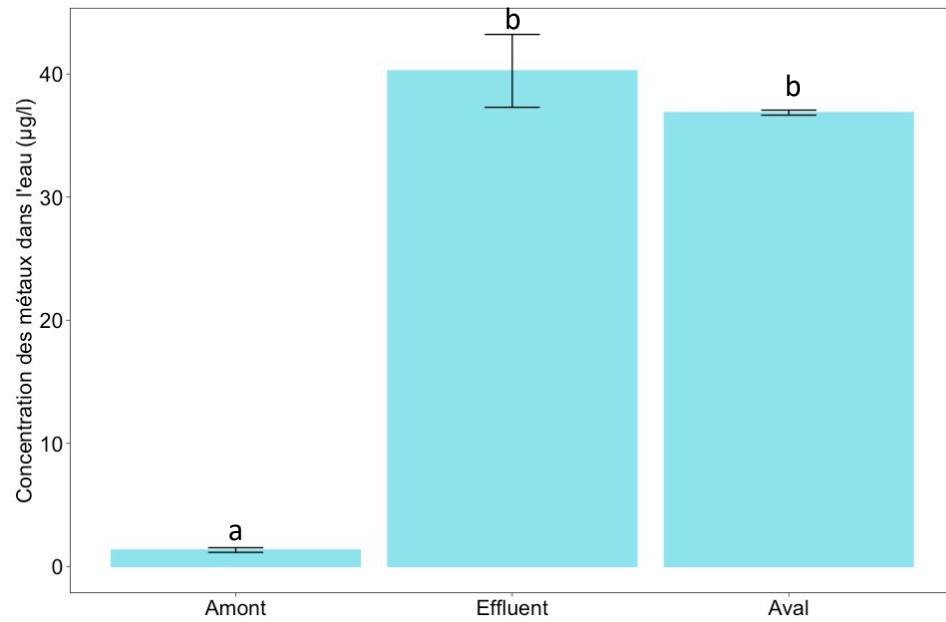


- Assez large variabilité entre les individus  
Influence de la physiologie ?

R3

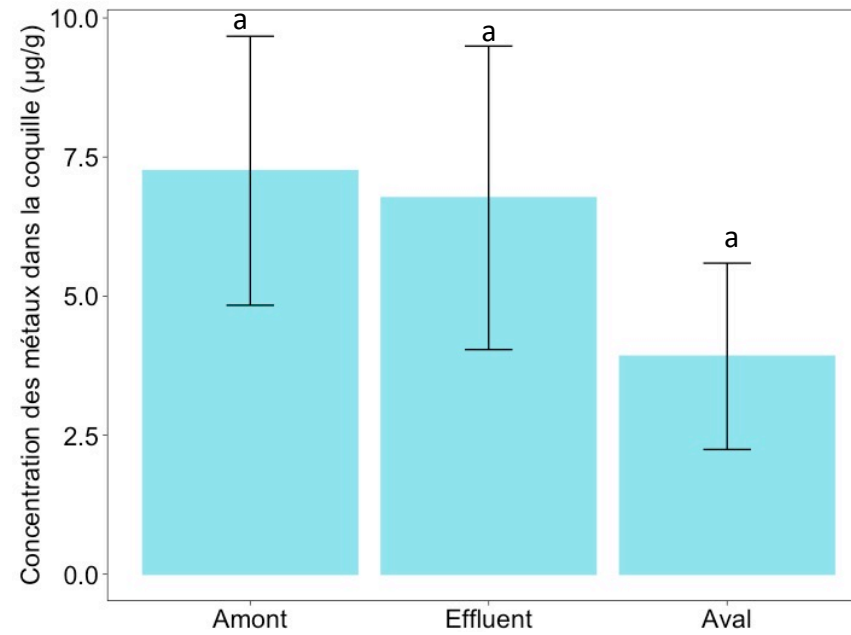


## Concentrations en Zn dans l'eau



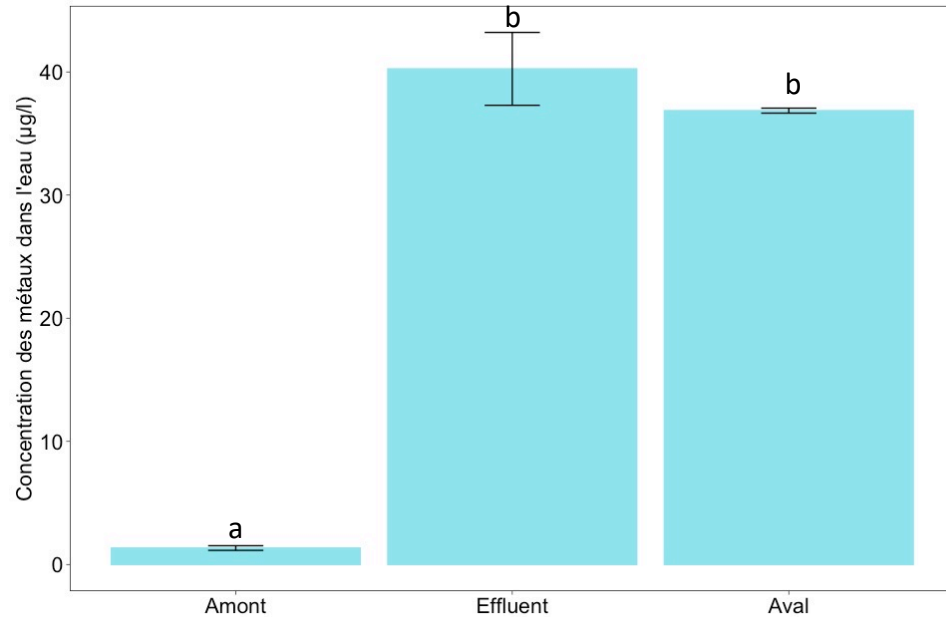
- [Zn] plus élevées dans l'effluent et l'aval

## Concentrations totales en Zn dans la coquille

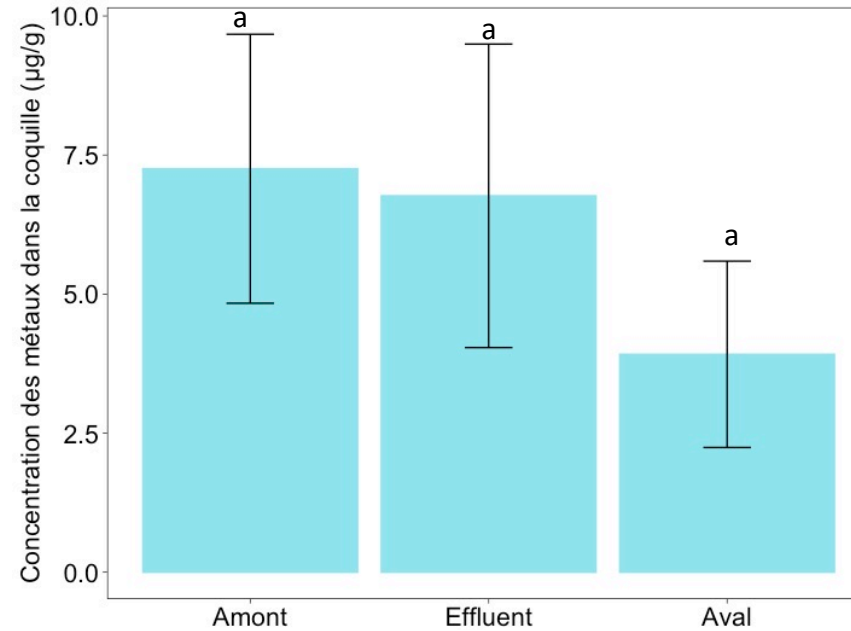


- [Zn] similaires entre les sites

Concentrations en Zn dans l'eau



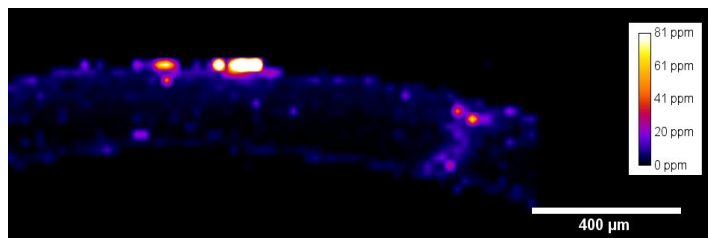
Concentrations totales en Zn dans la coquille



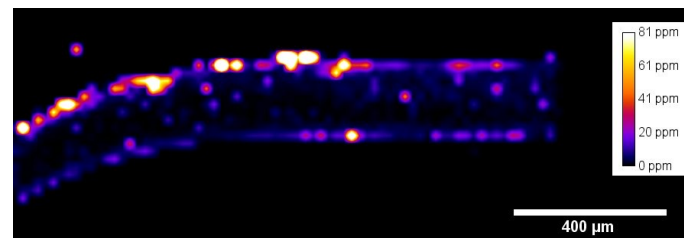
- [Zn] similaires entre les sites

Zinc (Zn): distribution dans la coquille par Fs-LA-ICP-MS

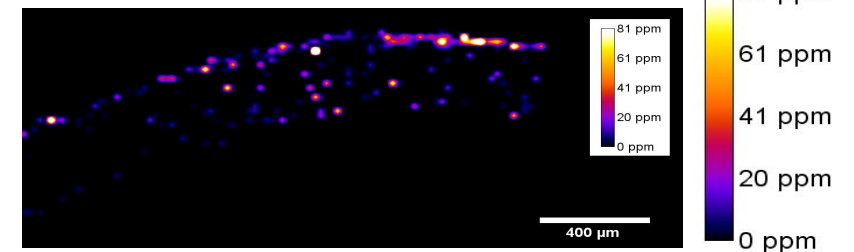
Amont



Effluent



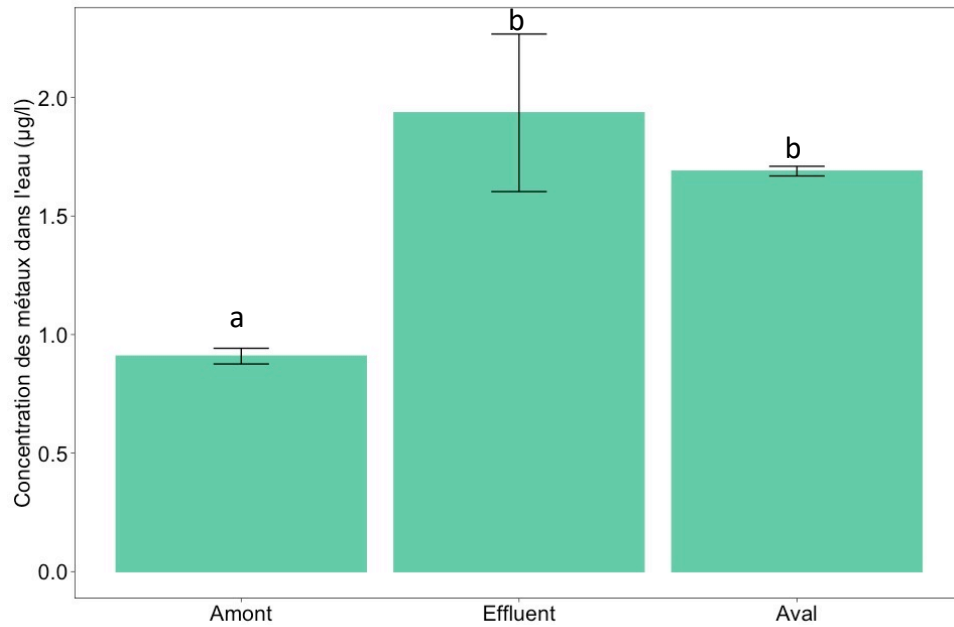
Aval



- Concentrations plus élevées en face externe (également présent en face interne) dans l'effluent
- Représentative du milieu ambiant

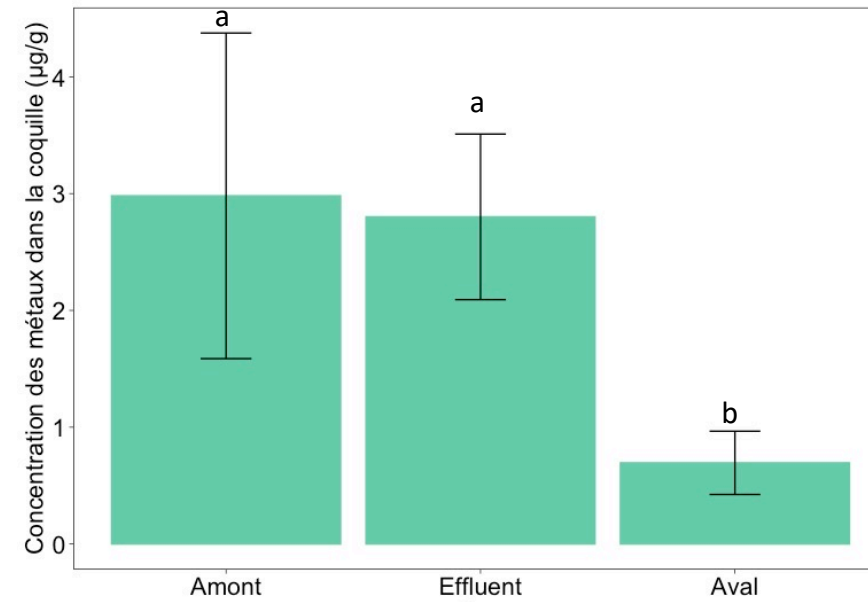


## Concentrations en Ni dans l'eau



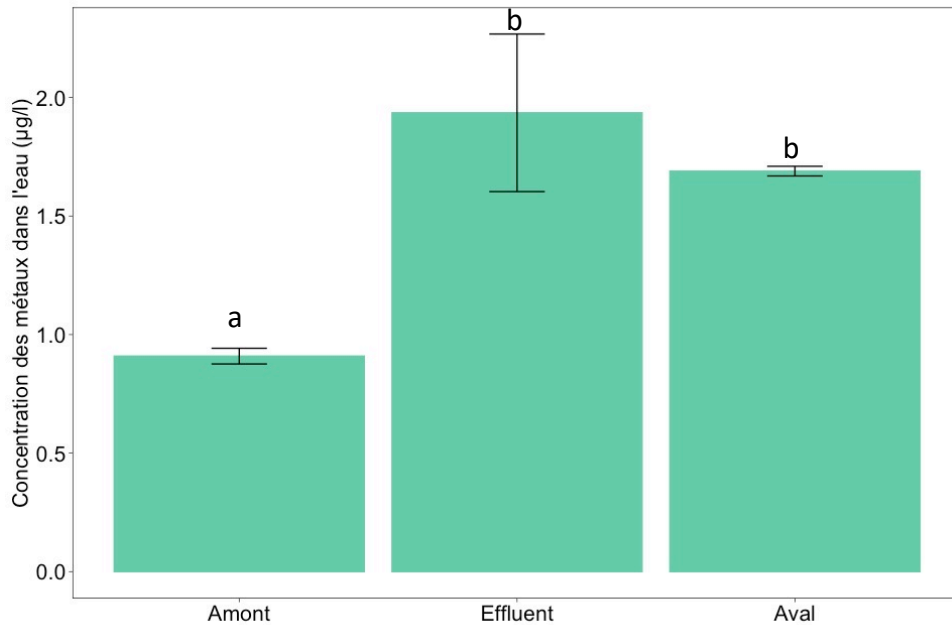
- [Ni] plus élevées dans l'effluent et l'aval

## Concentrations totales en Ni dans la coquille

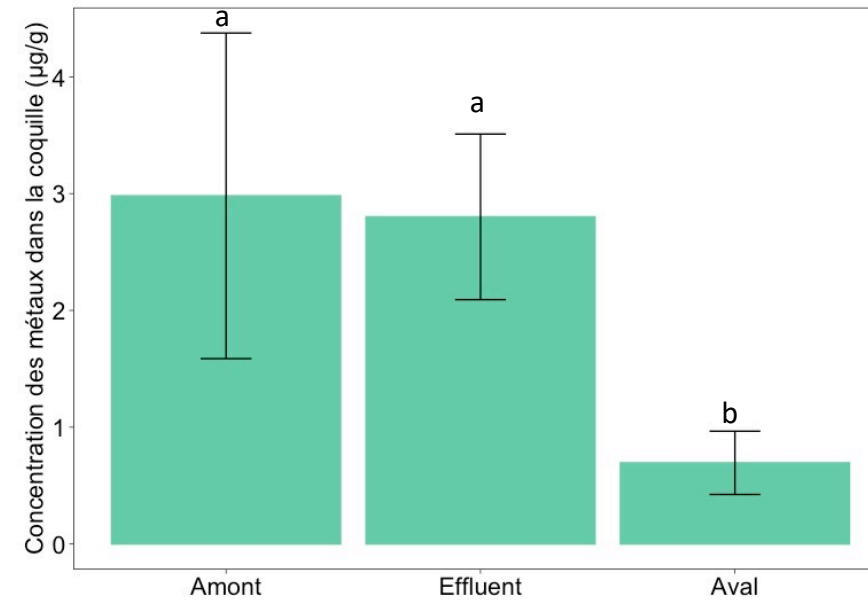


- [Ni] moins élevée en aval

### Concentrations en Ni dans l'eau



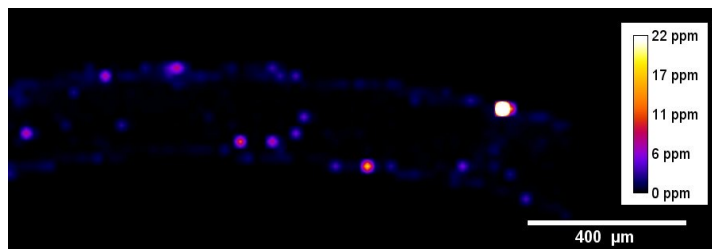
### Concentrations totales en Ni dans la coquille



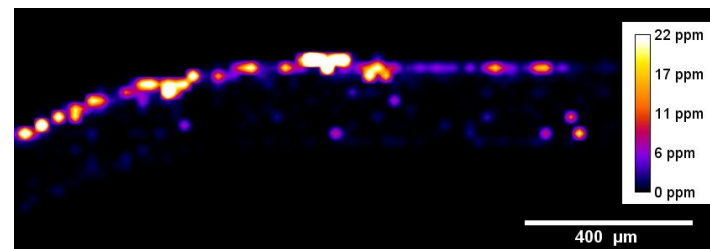
- [Ni] moins élevée en aval

### Nickel (Ni): Distribution dans la coquille par Fs-LA-ICP-MS

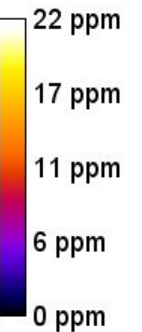
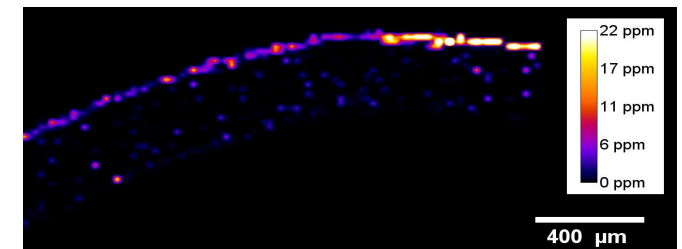
Amont



Effluent

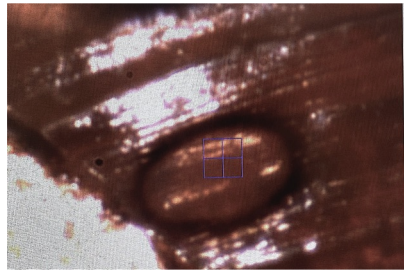


Aval

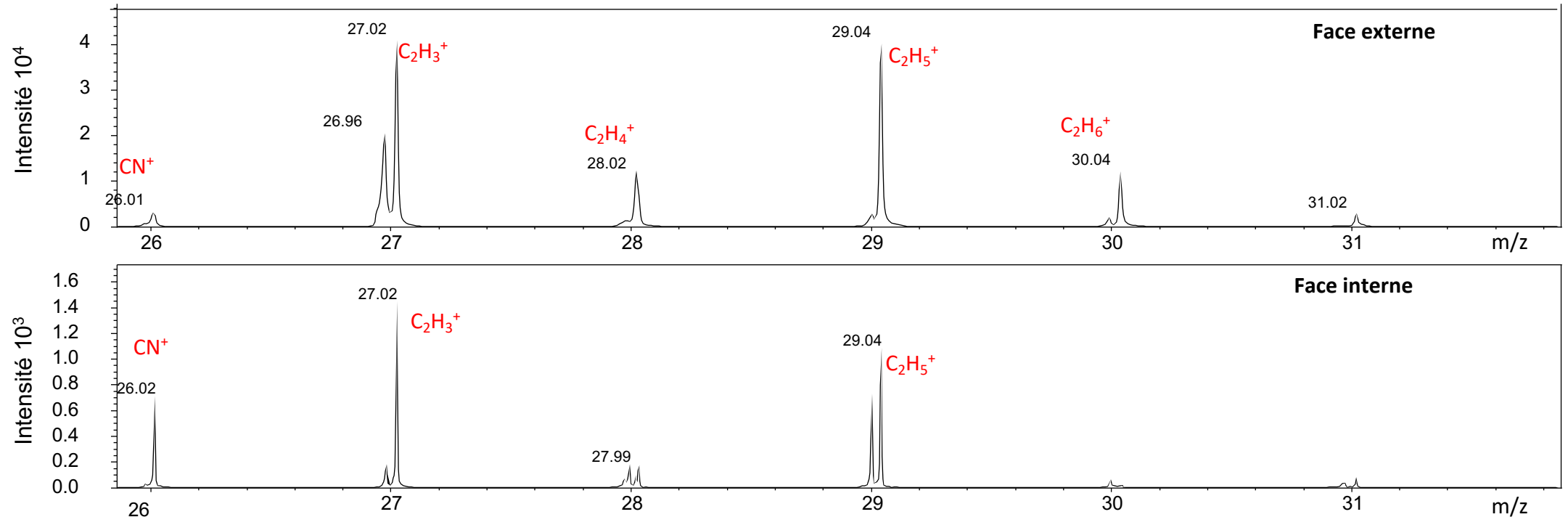


- Concentrations plus élevées en face externe dans l'effluent et à l'aval
- Représentative du milieu ambiant

## Composition moléculaire des faces interne (FI) et externe (FE) des coquilles (effluent)

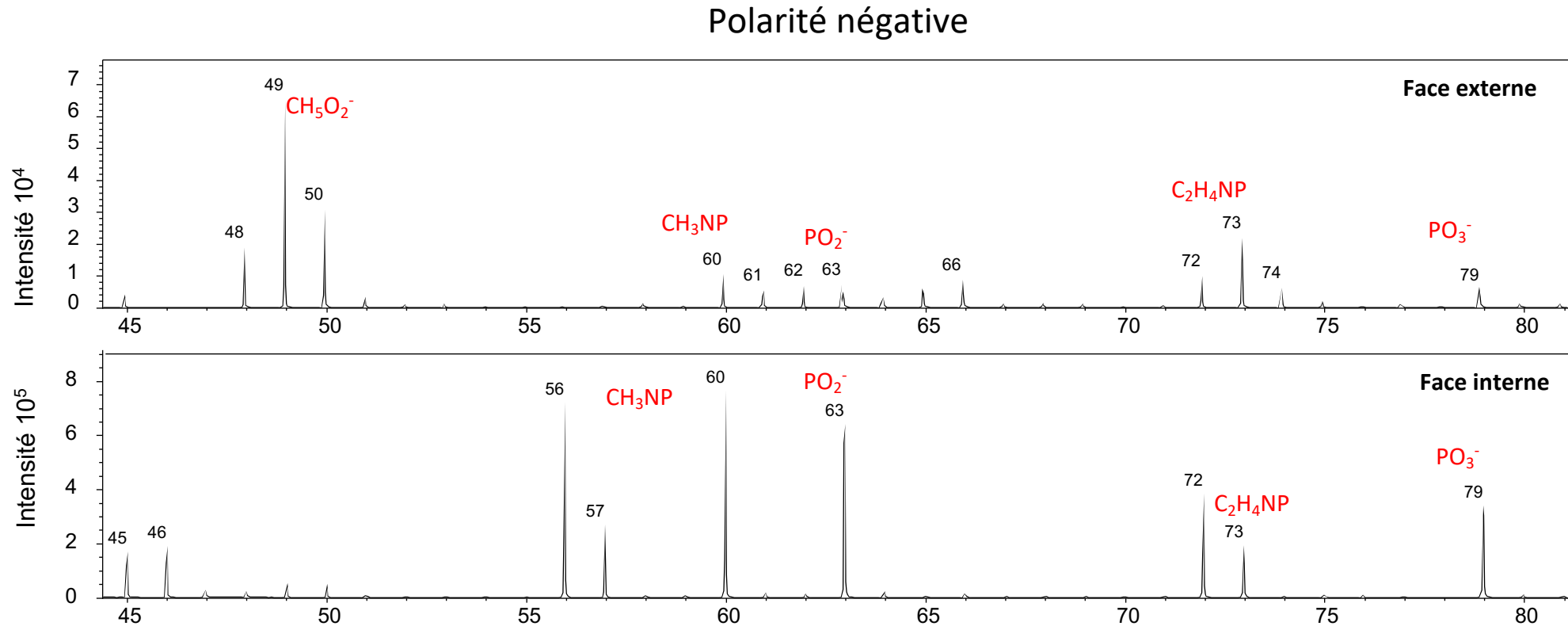


Polarité positive



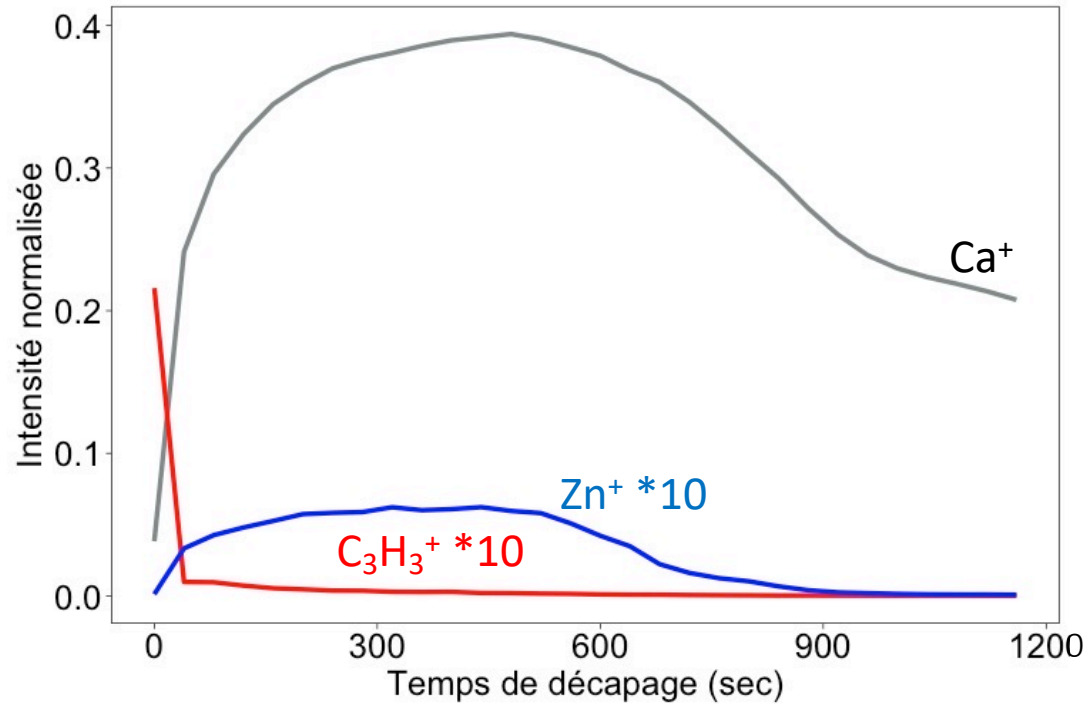
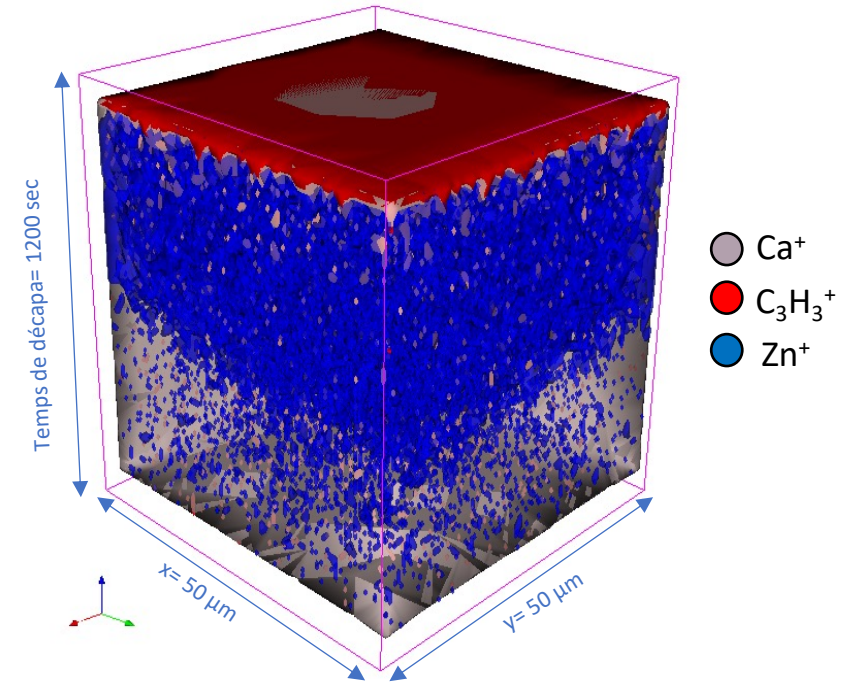
- Présence de fragments moléculaires caractéristiques de la matière organique
- Pics prédominants semblables en FE et FI mais intensité plus élevée en FE (x 10<sup>4</sup>) qu'en FI (x 10<sup>3</sup>)

## Composition moléculaire des faces interne (FI) et externe (FE) des coquilles (effluent)



- Présence de fragments moléculaires phospholipidiques –  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$  et peptidiques -CN-
- Intensités plus élevées en FI ( $\times 10^5$ ) qu'en FE ( $\times 10^4$ )

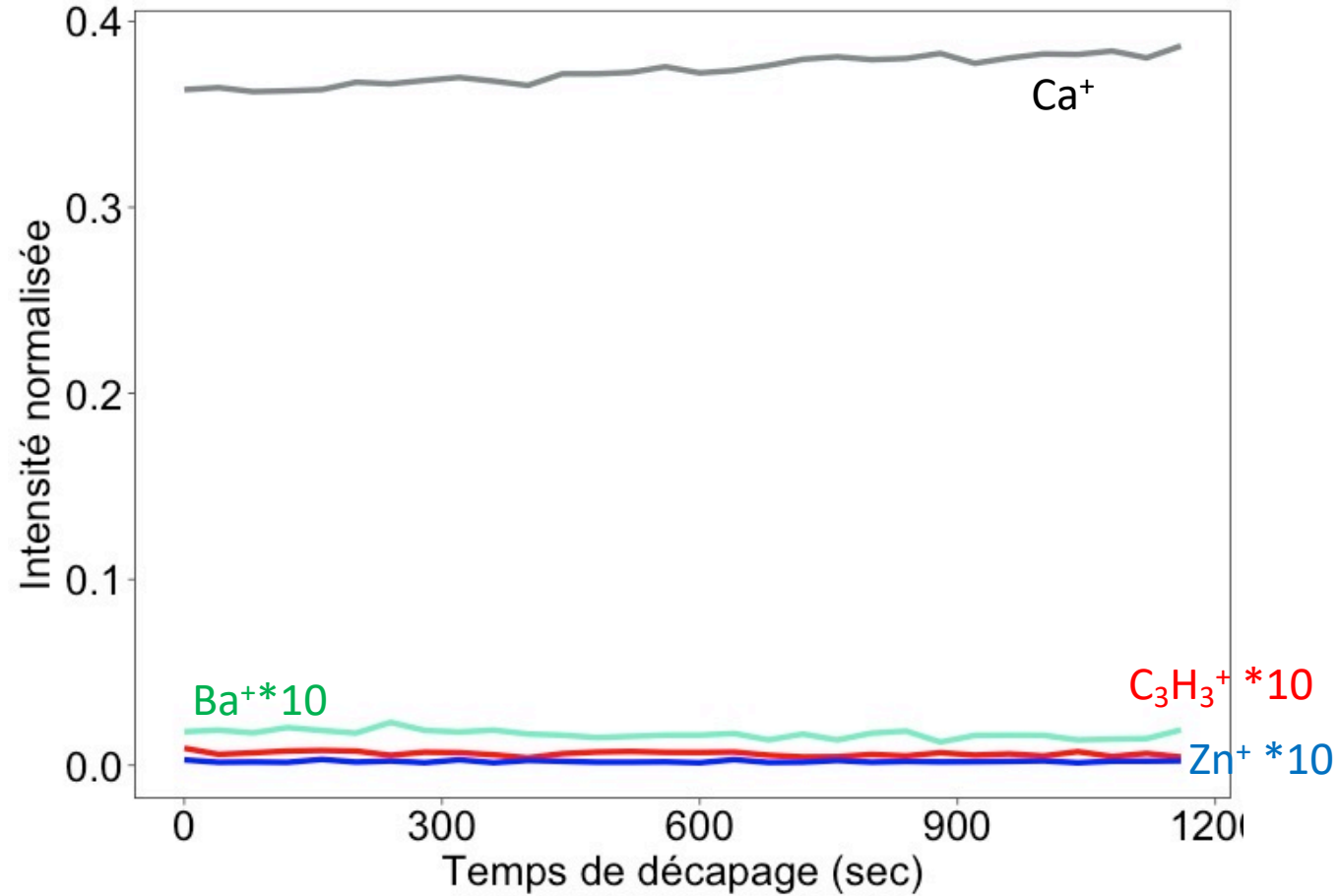
## Reconstruction 3D de la face externe (FE) de la coquille d'un individu collecté dans l'effluent

3D  
reconstruction

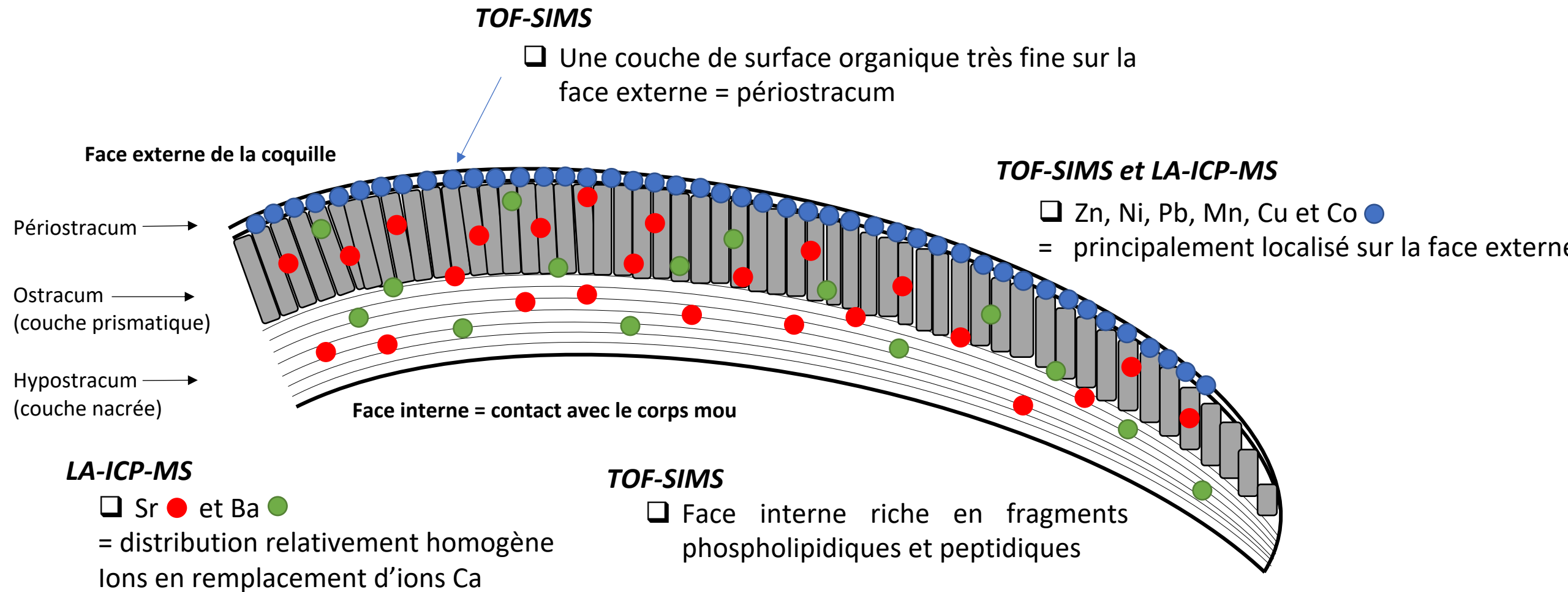
- Matière organique présente principalement en extrême surface
- $[\text{Zn}]$  diminue en profondeur
- Les métaux Sr, Ba, Mn et Ni ont également été détectés en FE

- Conforme aux observations par LA-ICPMS
- Zn localisé sous une couche organique: périostracum?

## Reconstruction 3D de la face interne (FI) de la coquille d'un individu collecté dans l'effluent



- Intensités très faibles pour la matière organique
- Intensités très faibles pour le Ba et Zn  
Comportement similaire pour le Sr, Mn et Ni
- Intensités trop faibles pour la reconstruction 3D
- Intensités plus faibles pour les métaux et la matière organique en FI qu'en FE



➤ Fs-LA-ICPMS et ToF-SIMS = plus représentatives de la distribution des métaux dans la coquille que la digestion totale

# MERCI DE VOTRE ATTENTION

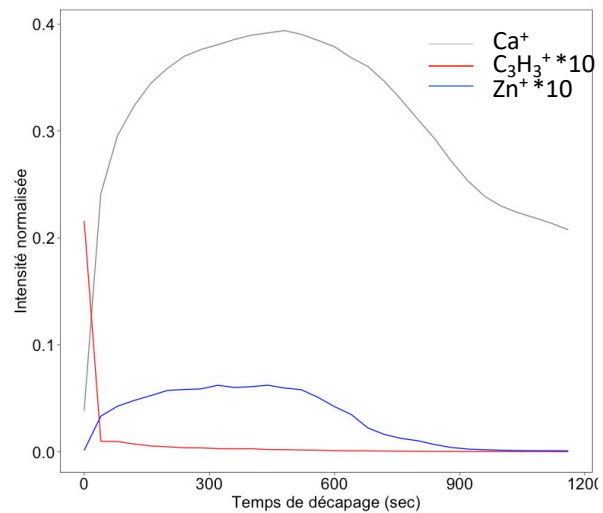




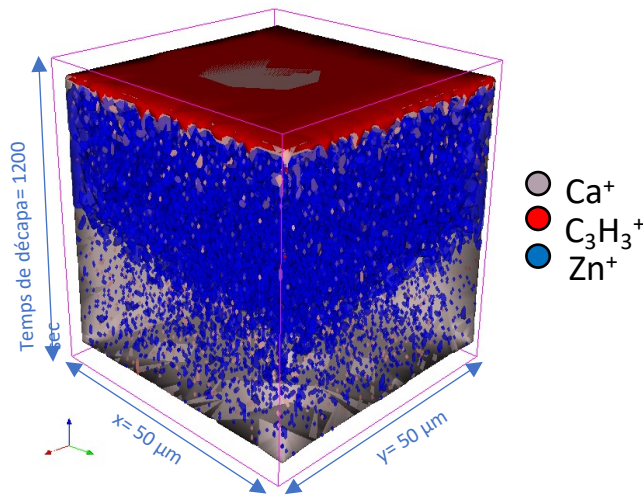
- Distribution dans la coquille dépend du métal étudié:
  - Relativement homogène : Sr, Ba
  - en face externe : Mn, Ni, Pb, Zn, Cu et Co
  - Pas de distribution spécifique : Li et Cd (Non montrés)
- Composition moléculaire dépend de la face étudiée
  - Face externe plus riche en métaux, sous une couche très fine de matière organique
  - Face interne moins riche en matière organique et en métaux, mais plus riche en fragments phospholipidiques et peptidiques que la face externe
- L'analyse microchimique de la coquille semble être un meilleur prédicteur de la concentration en métaux dans l'eau ambiante que la concentration totale en métaux dans la coquille



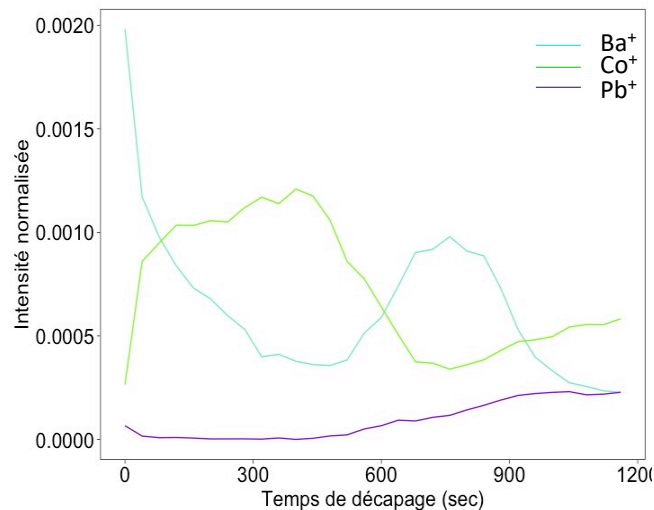
## Reconstruction 3D du décapage de la FE en polarité positive pour un individus de l'effluent



3D reconstruction

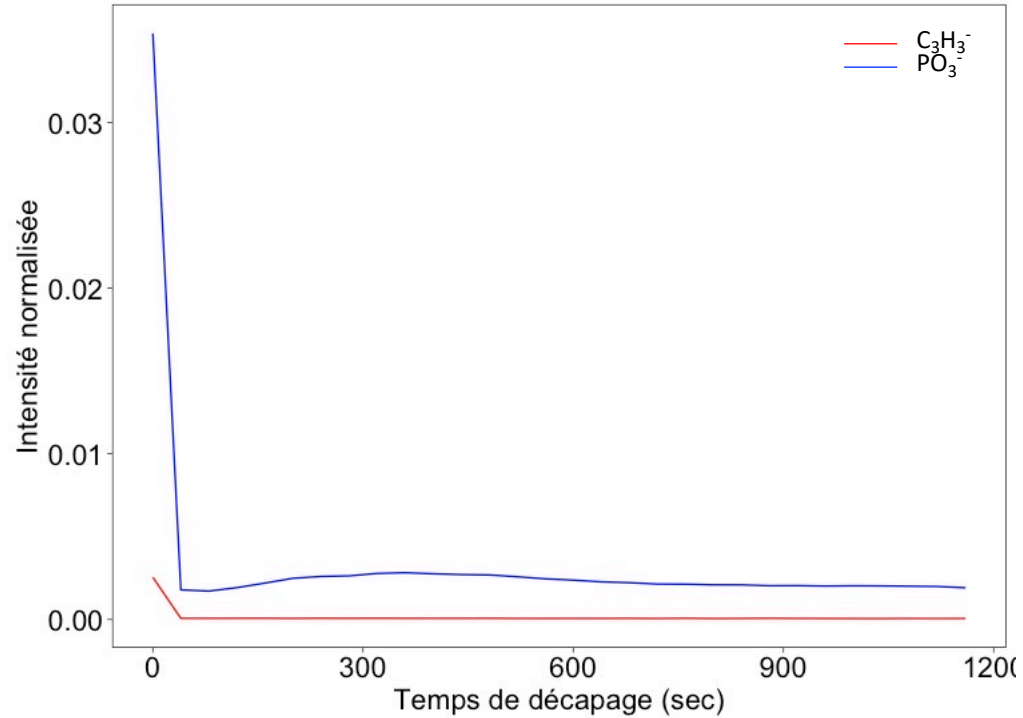


- Ca homogène dans la coquille
- MO présente principalement en extrême surface  
Même comportement pour le Mn
- Zn diminue au cours du décapage



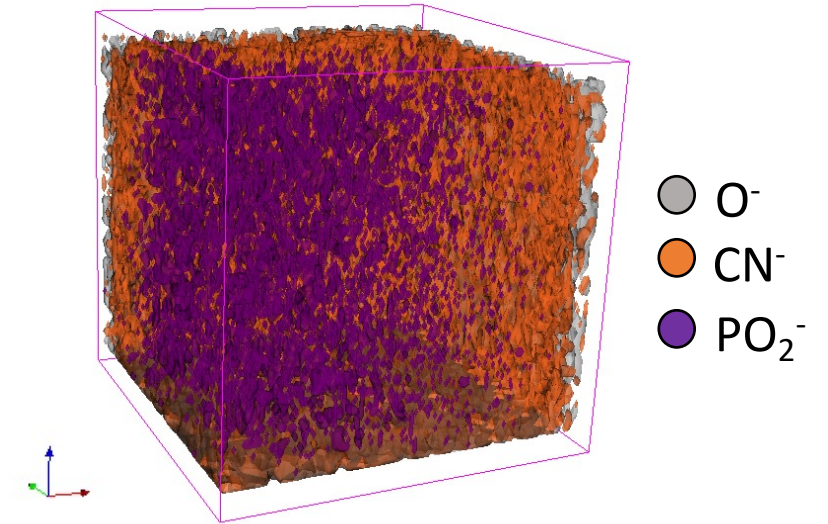
- Co augmente principalement au début du décapage  
Sr, Ni et Cd : Tendances similaires
- Pb augmente légèrement tout au long du décapage  
Cu: Tendance similaire

## Reconstruction 3D du décapage de la FE en négative pour un individus de l'effluent



- Présence Mo et  $PO_3^-$  principalement en extrême surface  
Puis  $PO_3^-$  stable dans la coquille

3D reconstruction



- $O^-$  et  $CN^-$  homogène dans la coquille
- Quantité moins importante mais présence  $PO_2^-$

# En résumé

## **TOF-SIMS**

- ☐ Une couche de surface organique très fine sur la face externe = périostracum

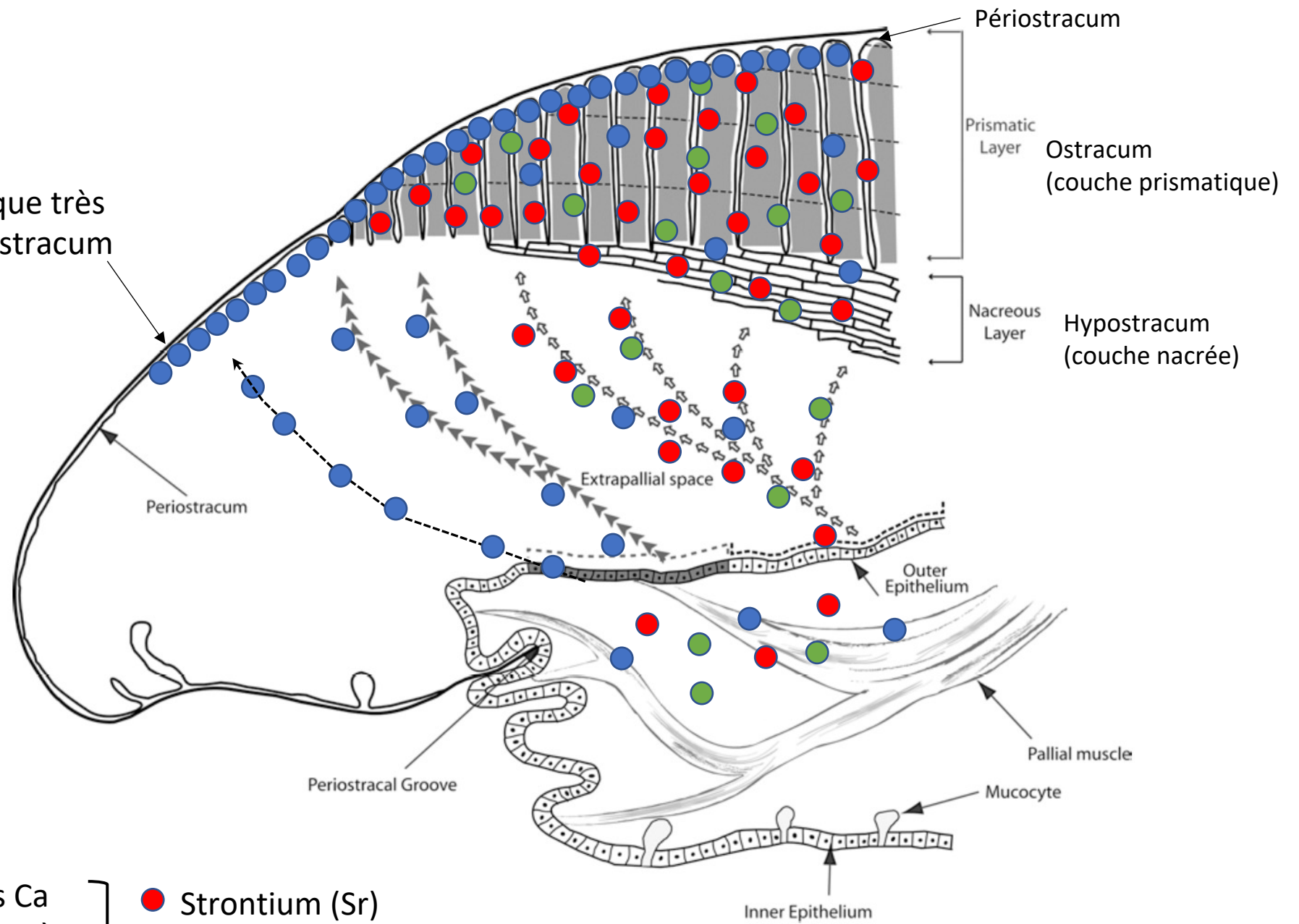
## **TOF-SIMS et LA-ICP-MS**

- ☐ Zn, Ni, Pb, Mn, Cu et Co = principalement localisé sur la face externe, sous la couche organique

→ Complexation avec les molécules du périostracum?

## **LA-ICP-MS**

- ☐ Ions en remplacement d'ions Ca = distribution relativement homogène sur toute la section de la coquille



- Strontium (Sr)
- Baryum (Ba)