

Séminaire inter-estuaire
11 octobre 2018



MOSAIC:

Dynamique de la Matière Organique dans le bouchon vaSeux de l'estuAire de Seine en lien avec les nutrIments et les Contaminants organiques

Arnaud Huquet*, METIS, Paris

Edith Parlanti, Hélène Budzinski, EPOC-LPTC, Bordeaux

Anniet Laverman, ECOBIO, Rennes

Eric Viollier, LGE, UMR 7154, Paris

* arnaud.huquet@upmc.fr



EPOC

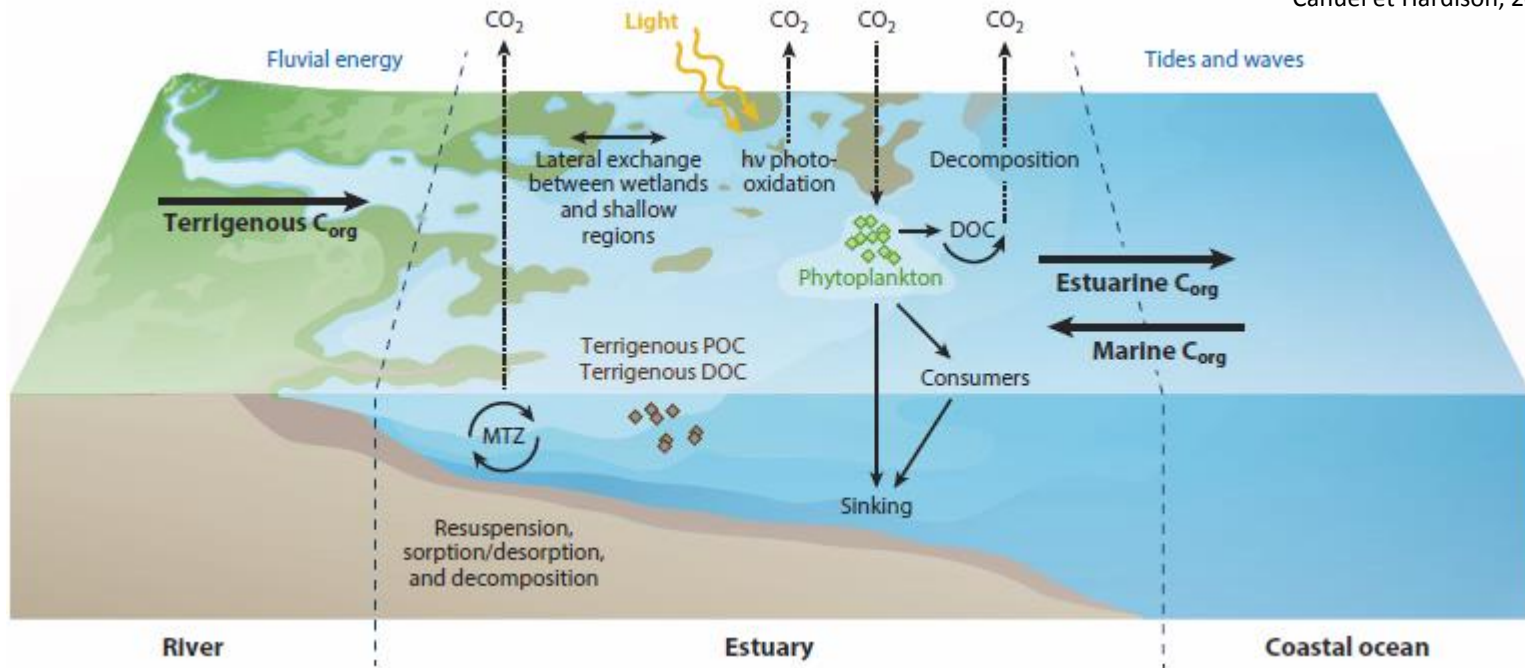


✳ **île de France**



Estuaires

Canuel et Hardison, 2016.



Zone hautement réactive pour les substances naturelles et anthropiques, en particulier la matière organique (MO)

Origine naturelle

Matière organique (MO)

=

Anthropique

+

Aquatique

+

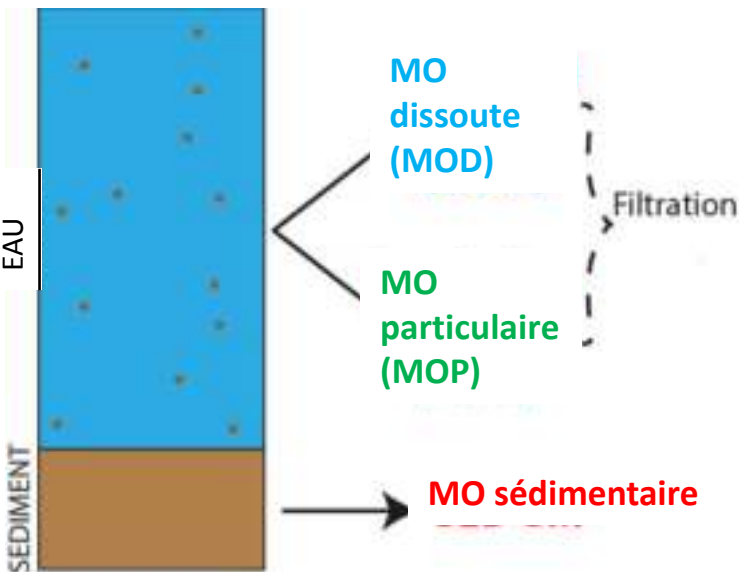
Terrigène

MO estuarienne

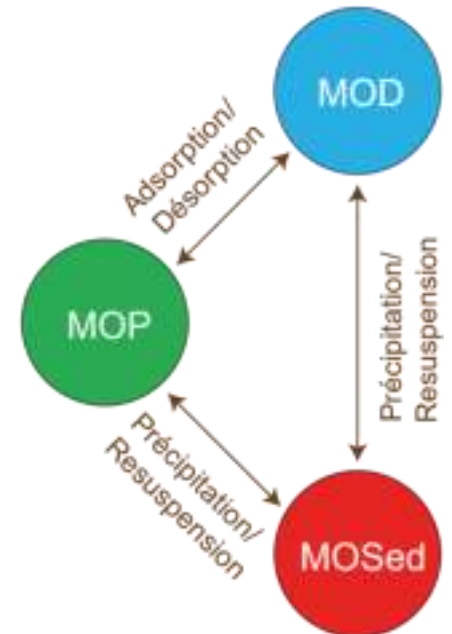
- Influence directe de la MO sur le transfert et la biodisponibilité des contaminants/nutriments
- Au cœur du réseau trophique: produit / dégradé par les organismes vivants

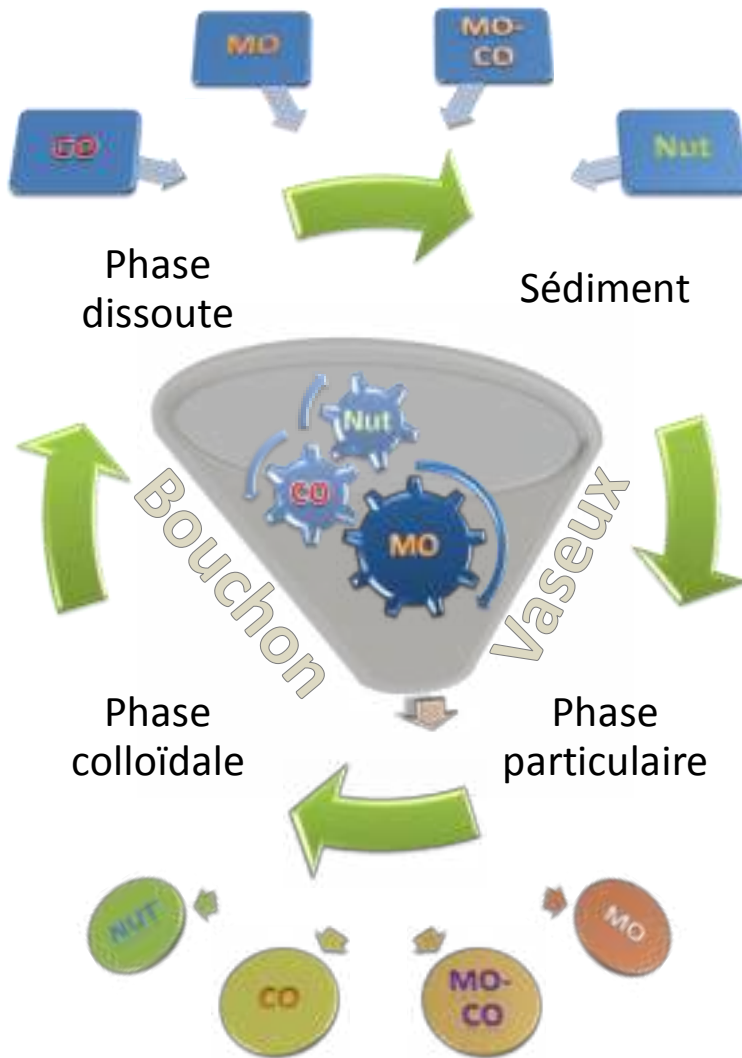


- Elucidation de la dynamique de la MO estuarienne → défi :
 - Matériel complexe
 - Variabilité des paramètres hydrologiques et environnementaux



3 compartiments en interaction permanente





- Déterminer:
 - ✓ les caractéristiques globales et structurales de la MO dans les compartiments dissous/colloïdal, particulaire et sédimentaire
 - ✓ la nature des interactions entre la MO et deux classes majeures de contaminants organiques (HAPs, substances pharmaceutiques)
 - ✓ l'influence des modifications qualitatives et quantitatives de la MO sur la dynamique des nutriments en estuaire de Seine
 - ✓ l'impact des variations saisonnières et des conditions environnementales sur la dynamique de la MO, celle des nutriments et les interactions MO-contaminants

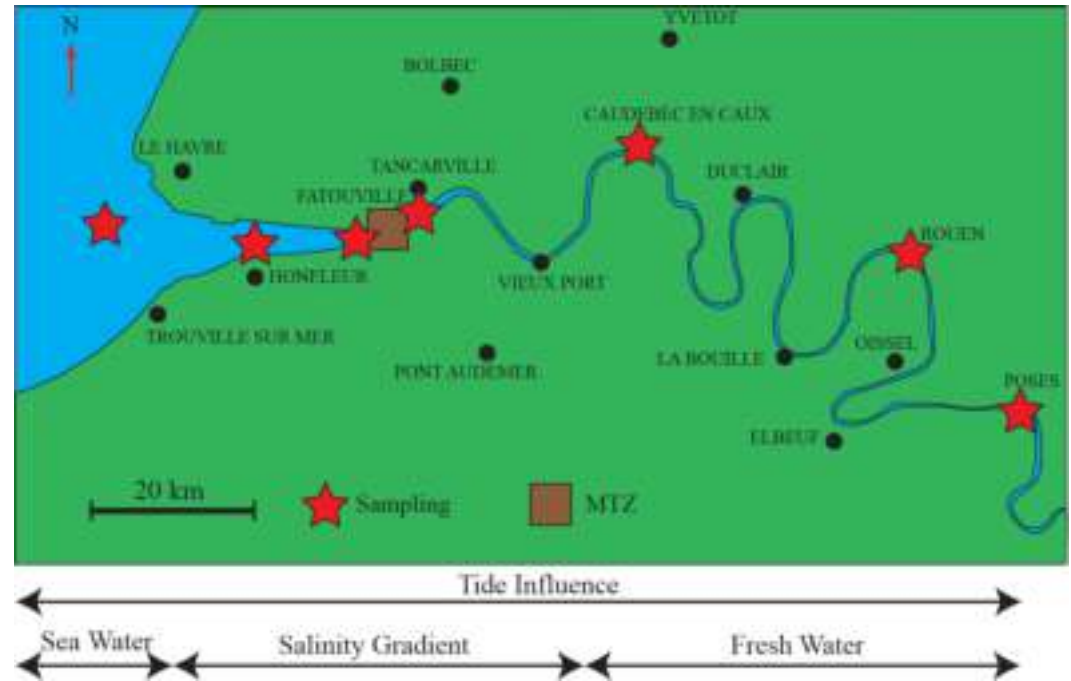
⇒ Lier dynamique de la MO dans l'estuaire de Seine à celle des contaminants et des nutriments

5 campagnes entre 2015 and 2016

7 sites d'échantillonnage



RV Côtes de la Manche (CNRS/INSU)



~500 petits volumes d'eau
→ 3 profondeurs, cycles de marée

16 gros volumes d'eau (100 L)
→ MOP and MOD

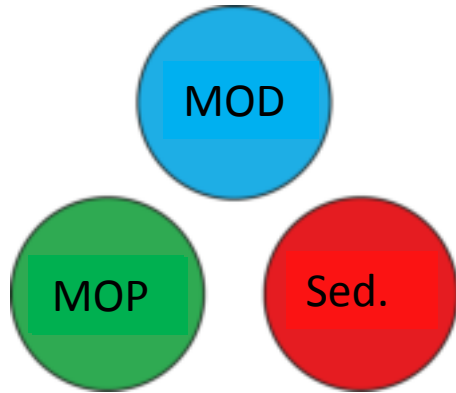


7 carottes de sédiment (10 cm)

Caractérisation de la MO

Techniques de caractérisation de la MO

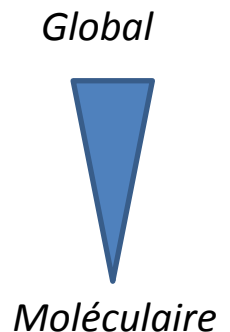
⇒ Cartographie quantitative/qualitative de la MO
au niveau global et moléculaire en lien avec la dynamique des contaminants
et nutriments



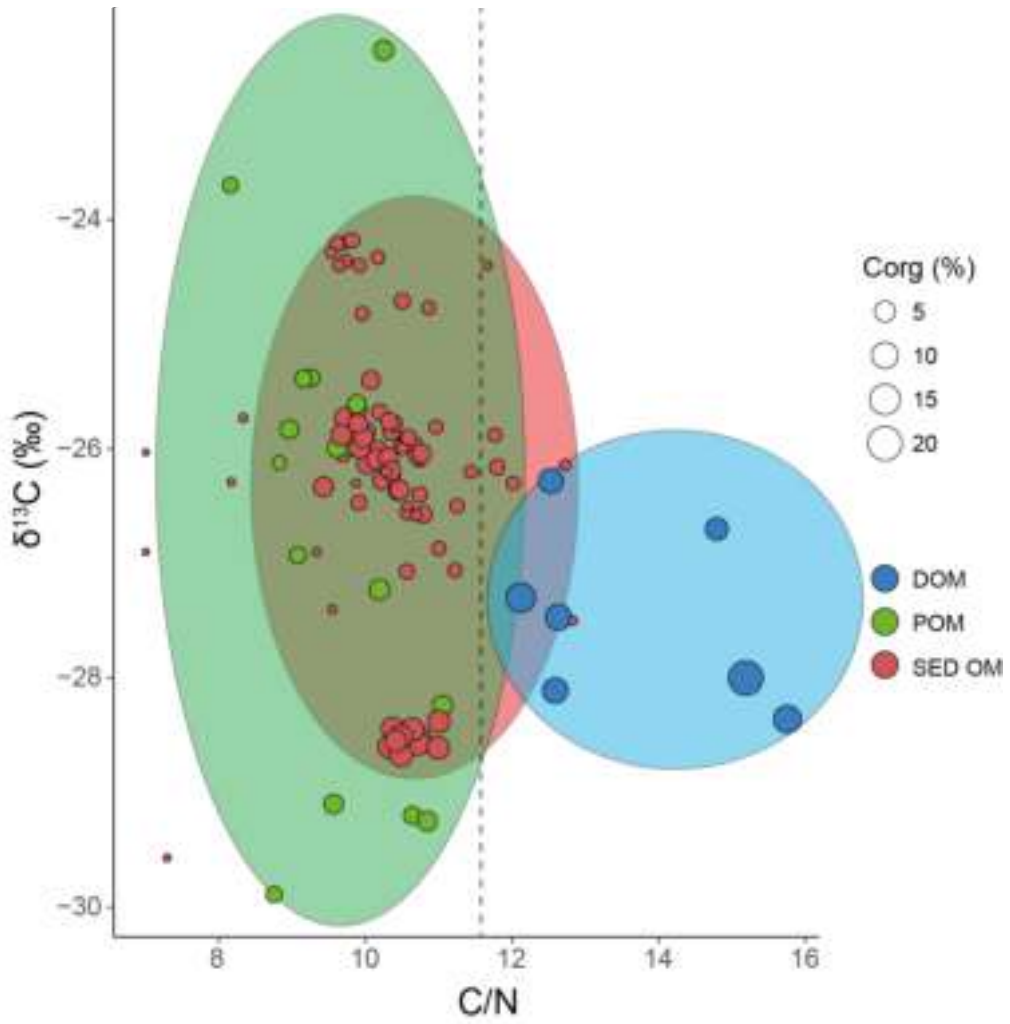
Composition élémentaire et isotopique (EA-irMS)
Datation ^{14}C (âge de la MO)
Squelette carboné de la MO (RMN ^{13}C)
Composition moléculaire (lipides)



Teneur en carbone organique dissous (COD)
Propriétés de la MO colorée (fluorescence 3D)
Taille de la MOD (fractionnement flux-force)
Composition moléculaire (spectrométrie de masse
haute résolution)



Traçage des sources de la MO



- $\text{C/N} < 16 \rightarrow$ Principalement d'origine **aquatique**

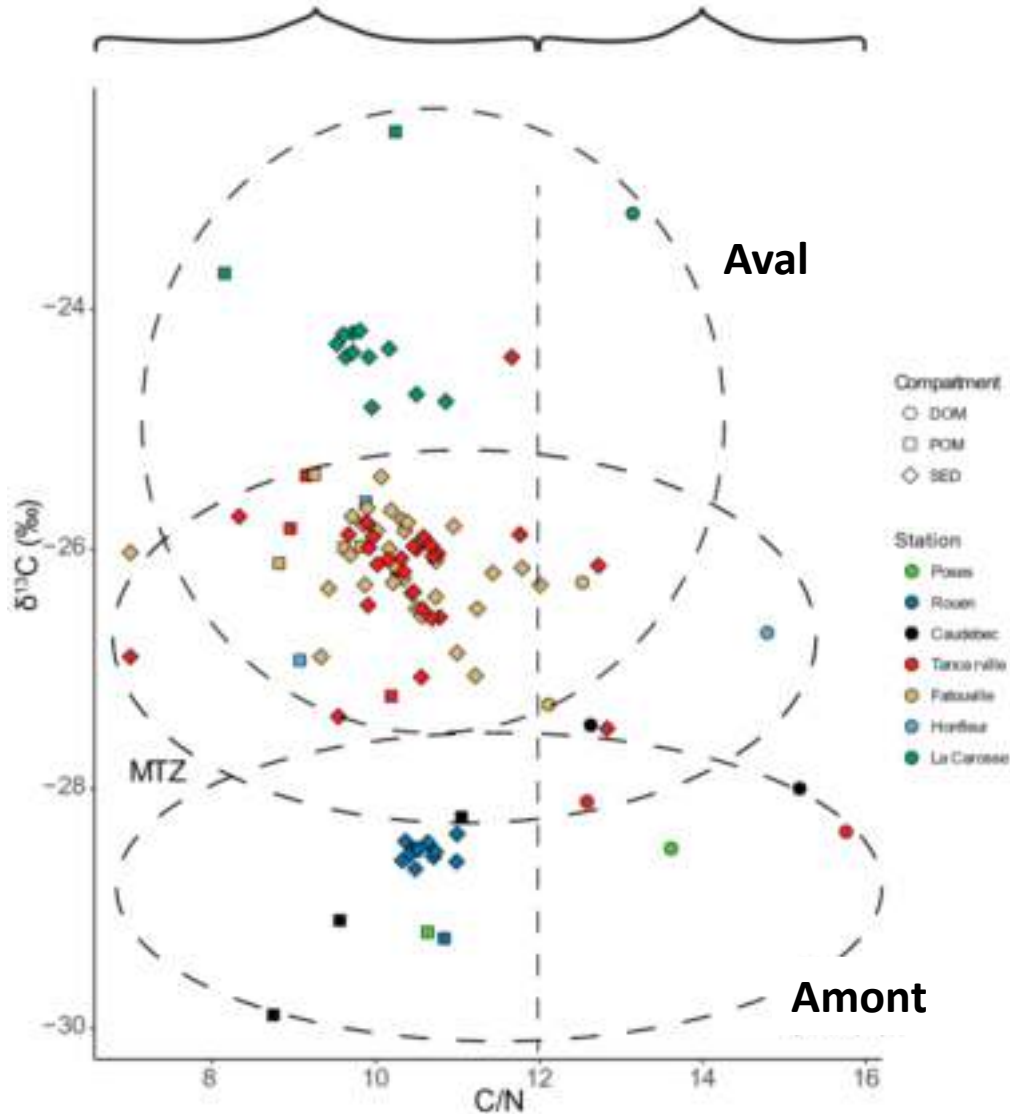
- C/N plus élevé pour **MOD**

\Rightarrow **MOD** enrichie en matériel terrigène et/ou

Contribution plus élevée de matériel dégradé dans le pool **dissous**?

MOP et sédiment

MOD



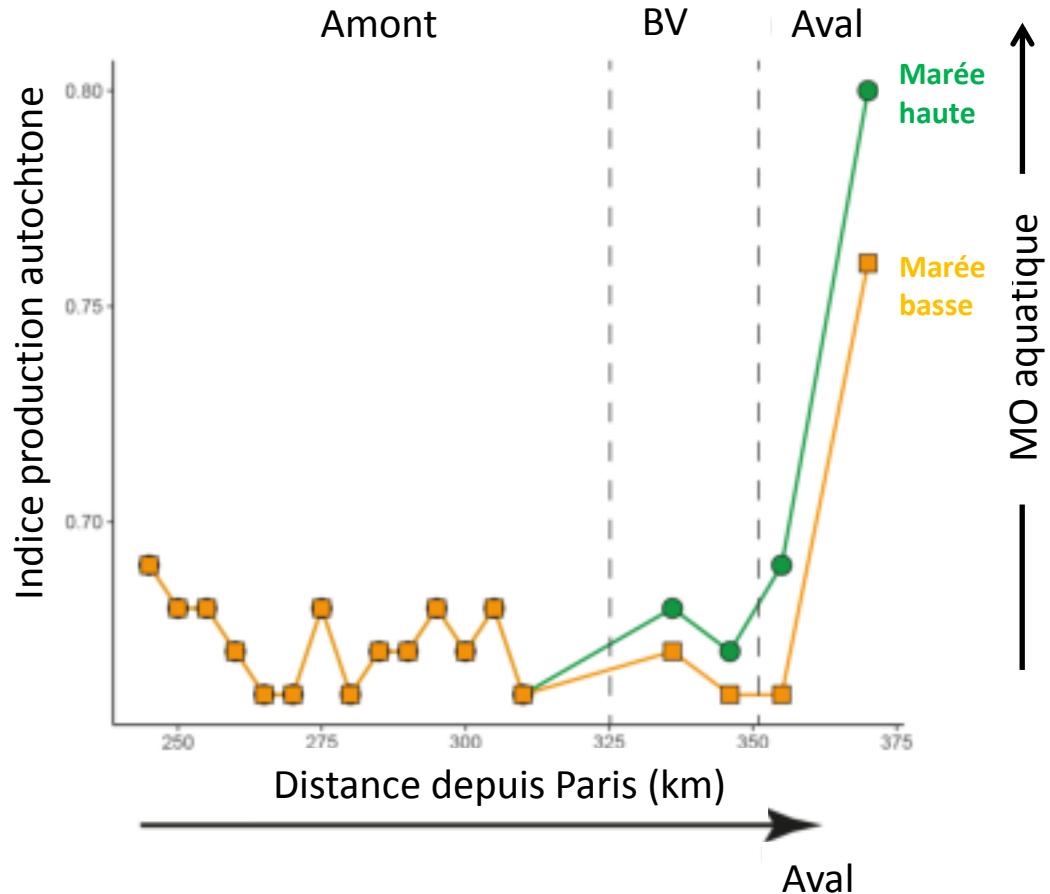
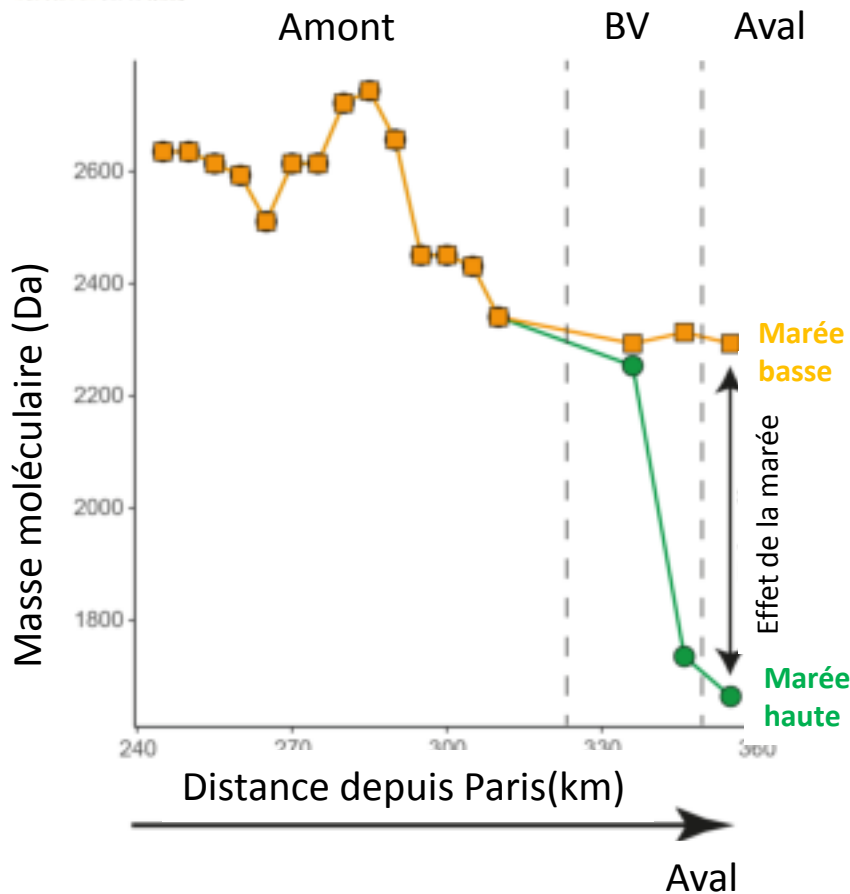
- $\delta^{13}\text{C}$: traceur du Corg dans les rivières et estuaires

- Augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ vers l'aval de l'estuaire

⇒ Reflète le mélange des masses d'eaux douces et marines

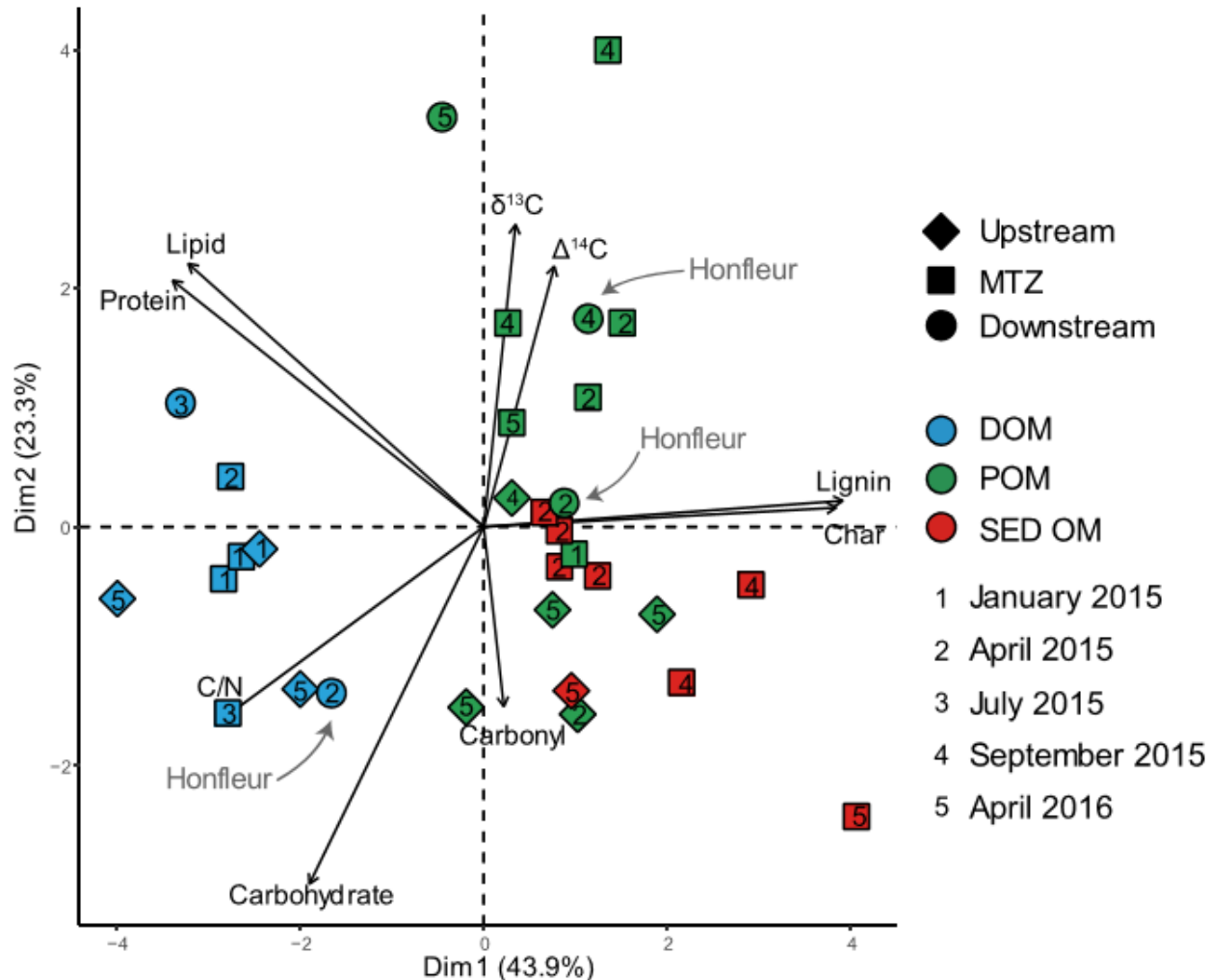
Changement de la composition de la MO le long de l'estuaire

Variations spatiales de la MOD



- Forte variabilité des propriétés (optique et taille) de la MOD:
 - le long de l'estuaire
 - au cours des cycles de marée

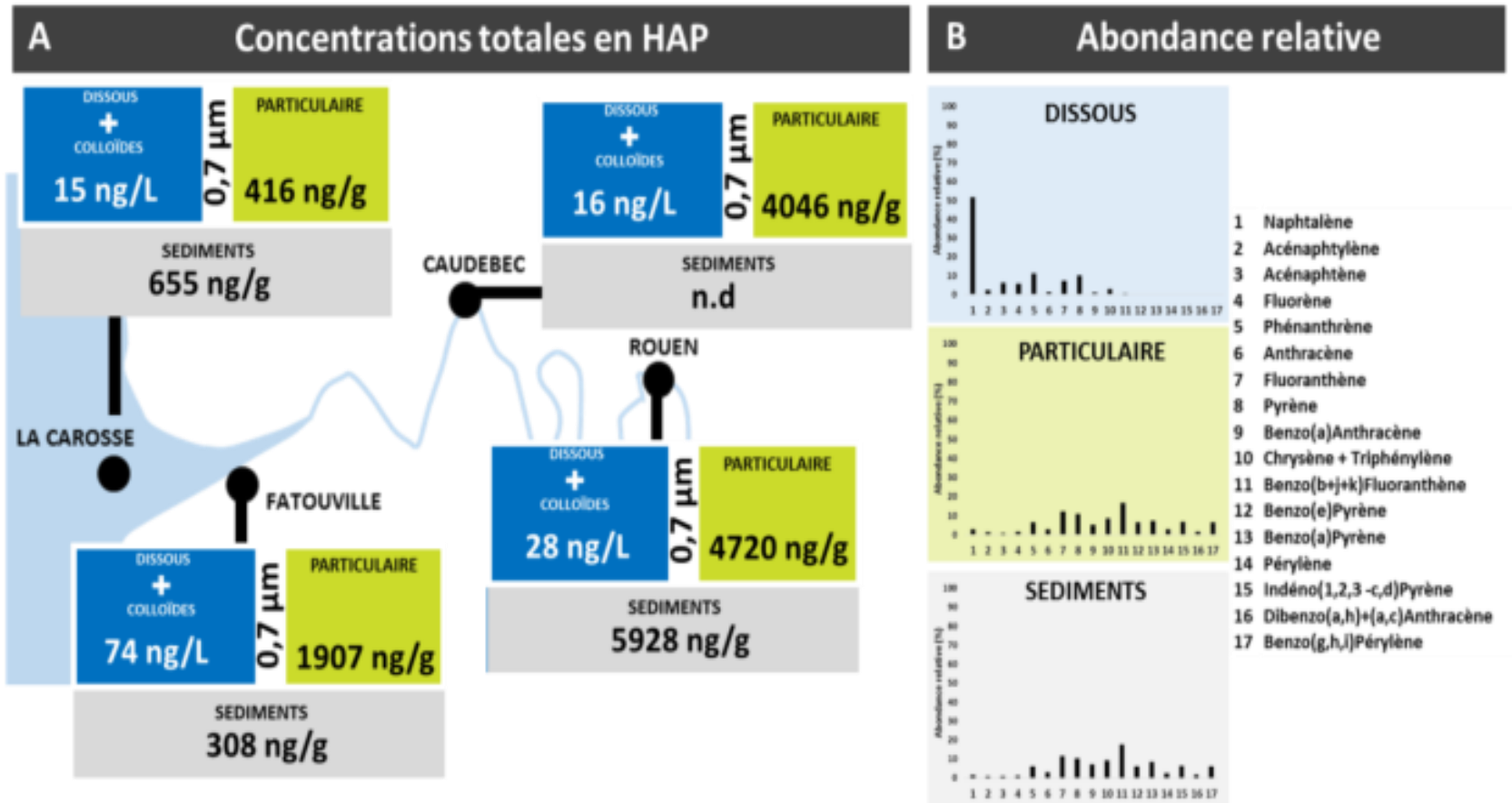
• Changement non linéaire de la nature et du type de MOD de l'amont vers l'aval
 ⇒ Hétérogénéité des constituants / sources de la MOD



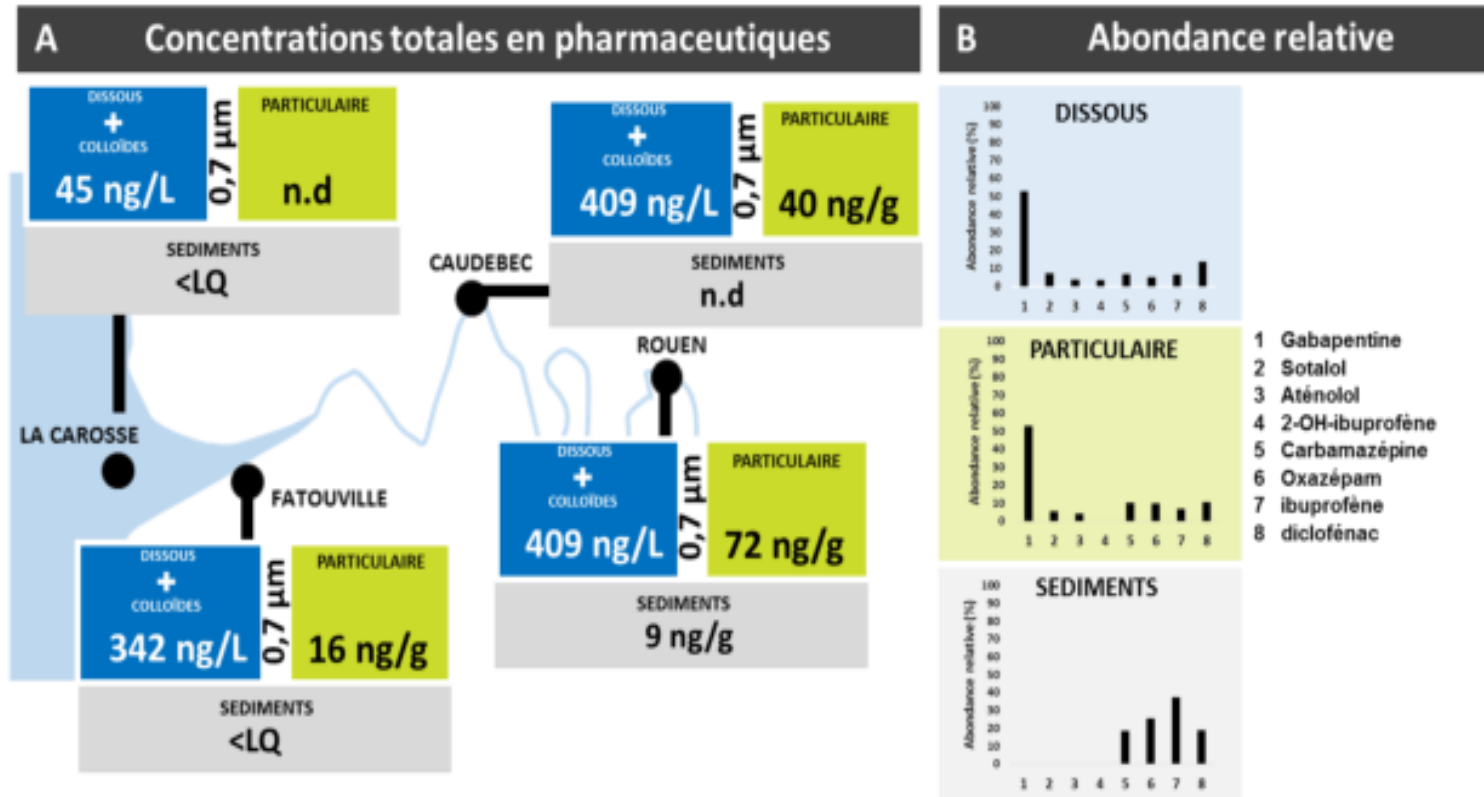
⇒ Différences de composition chimique entre **MOD**, **MOP** et **MO sédimentaire**

⇒ Pour **MOP** et **MOD**: changement de la composition = mélange des eaux douces et marines

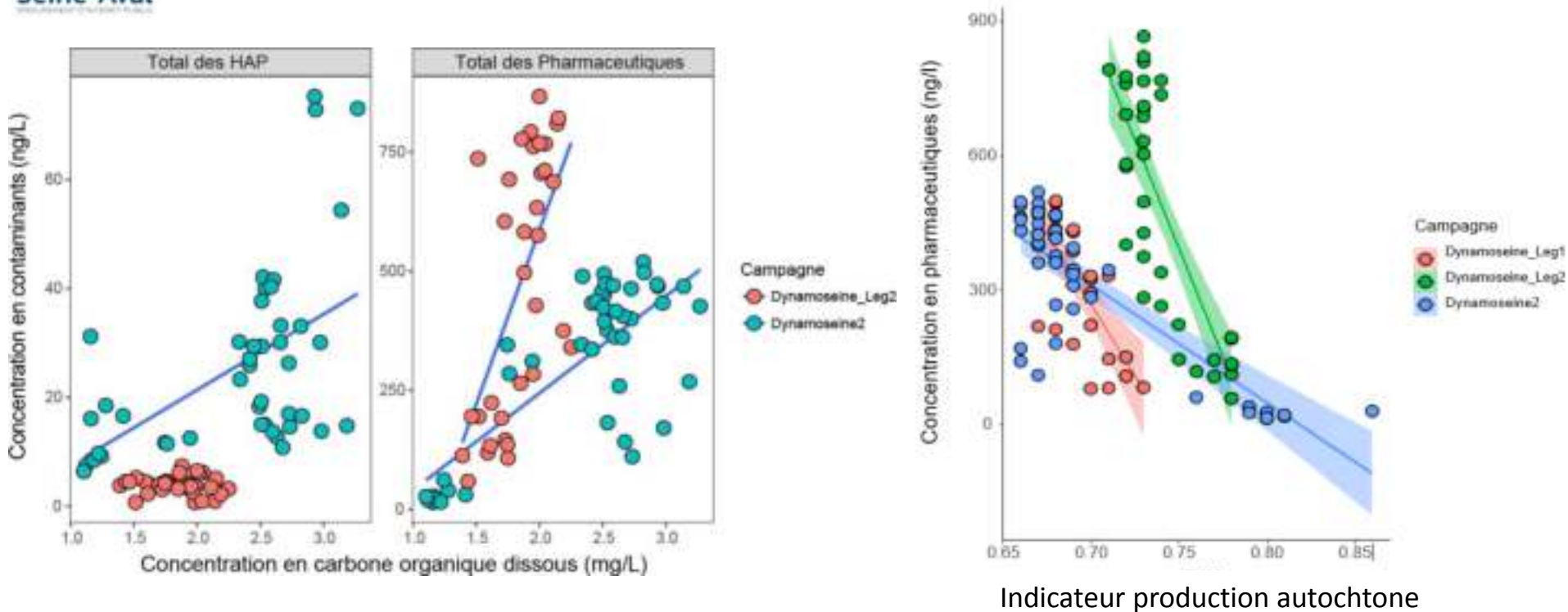
Contaminants organiques



- Teneurs en HAP divisées par 10 le long de l'estuaire dans la phase **particulaire** - pas de variations saisonnières nettes
 - Pas de gradient amont-aval net dans le **sédiment**, conc. max à Rouen
 - Fortes variations des concentrations en HAP dans la phase **dissoute**

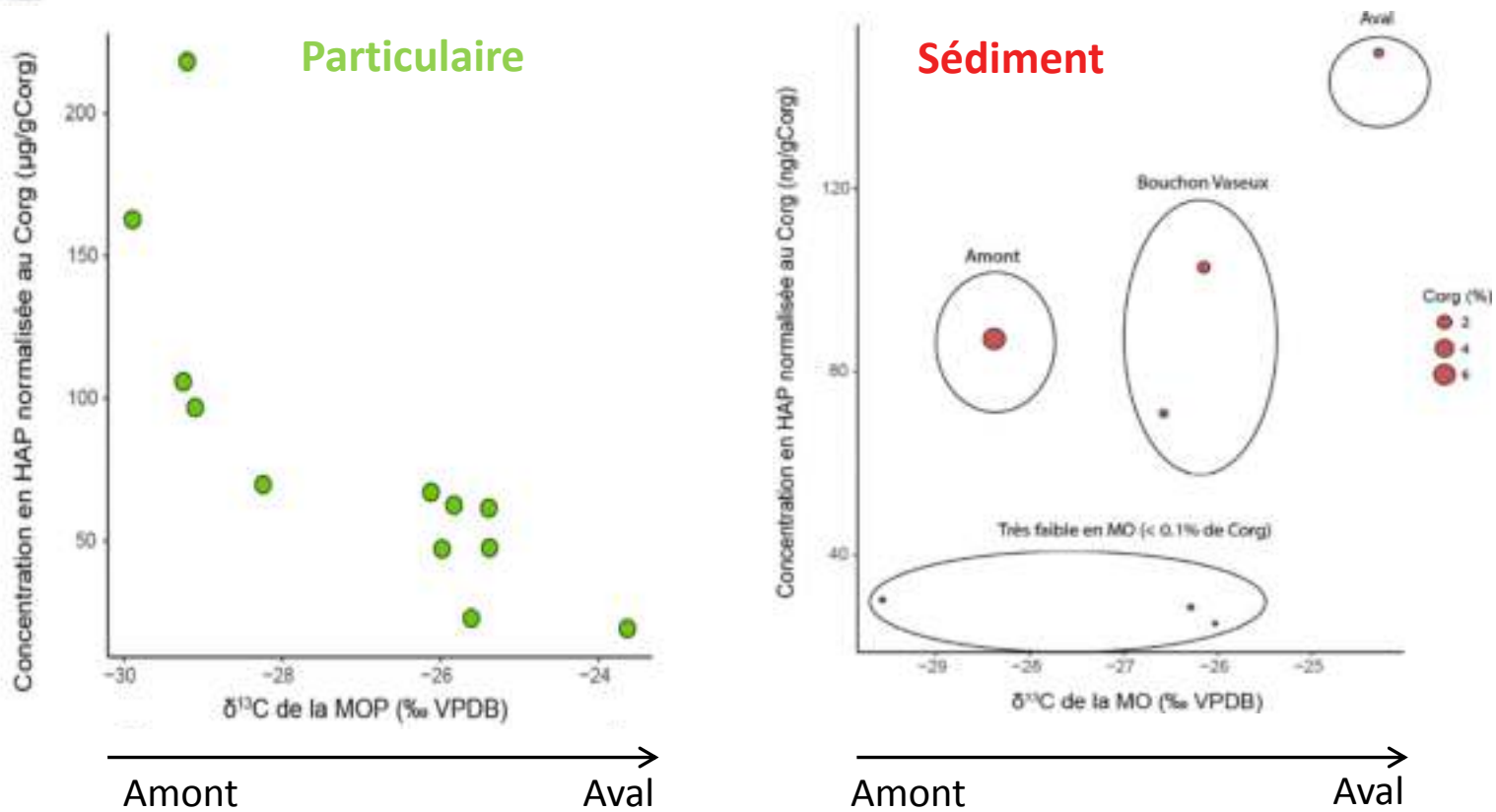


- Présence des 8 composés ciblés peu marquée dans les **sédiments**/**phase particulaire**
- Faible variation des concentrations dans la phase **dissoute** entre l'amont et l'aval
 - Forte variabilité quotidienne/saisonnnière



- Dans la phase **dissoute** teneurs en contaminants et COD liées
- Contaminants = part variable du COD en fonction de la saison
- Variations des concentrations en contaminants = $f(\text{qualité de la MO})$
- [pharmaceutiques] diminue quand proportion MO autochtone augmente

Interactions MO - HAPs



- Dans la phase **particulaire** [HAPs] diminue le long de l'estuaire
- Transfert des HAPs dans le **sédiment** et accumulation à l'embouchure de l'estuaire
- Plus fort taux de consommation par les microorganismes benthiques et transfert dans le reste du réseau trophique ?

Conclusions

⇒ Qualité de la MO liée au **compartiment** et à la **zone d'échantillonnage**

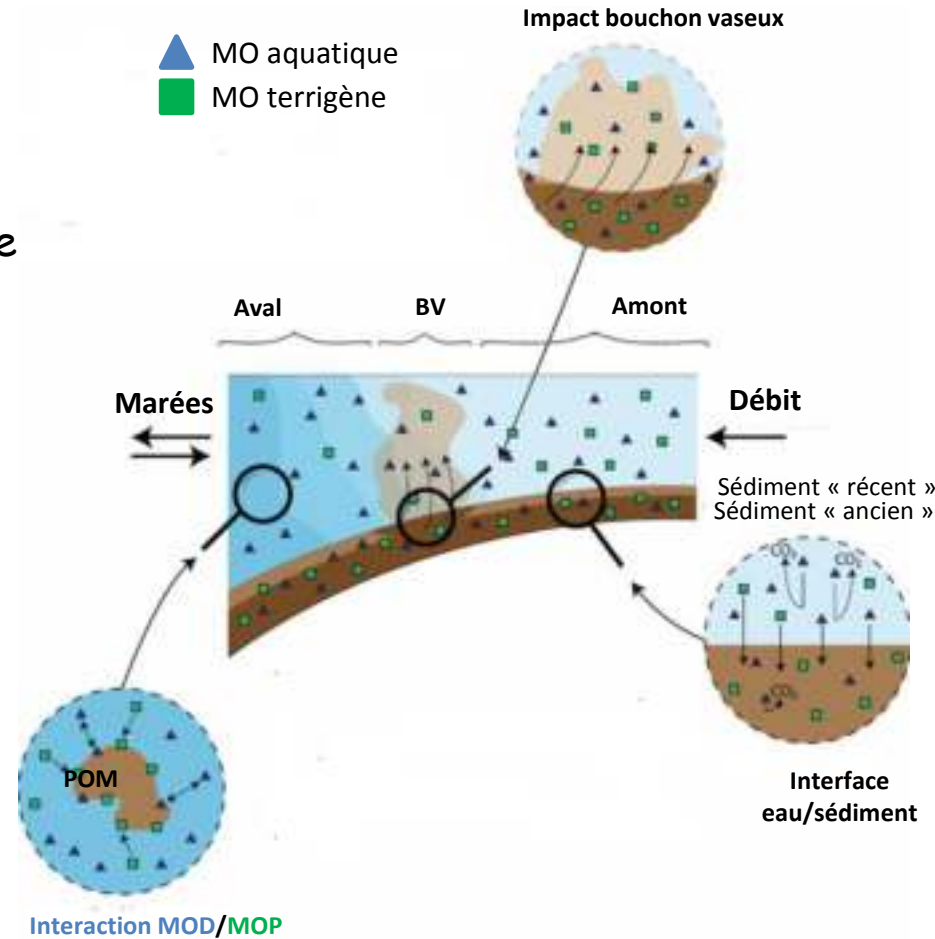
- **Sédiment** + **POM** enrichis en matériel terrigène

- **MOD** enrichie en matériel aquatique dégradée

⇒ **Dynamiques** de la MO, des contaminants et des nutriments **complexes** et **étroitement liées**

- Variations qualitatives et quantitatives de la MO influencent les concentrations en composés pharmaceutiques et HAPs

- Lien entre taux de réduction des NO_3^- et teneurs en MO: pouvoir épurant de l'estuaire

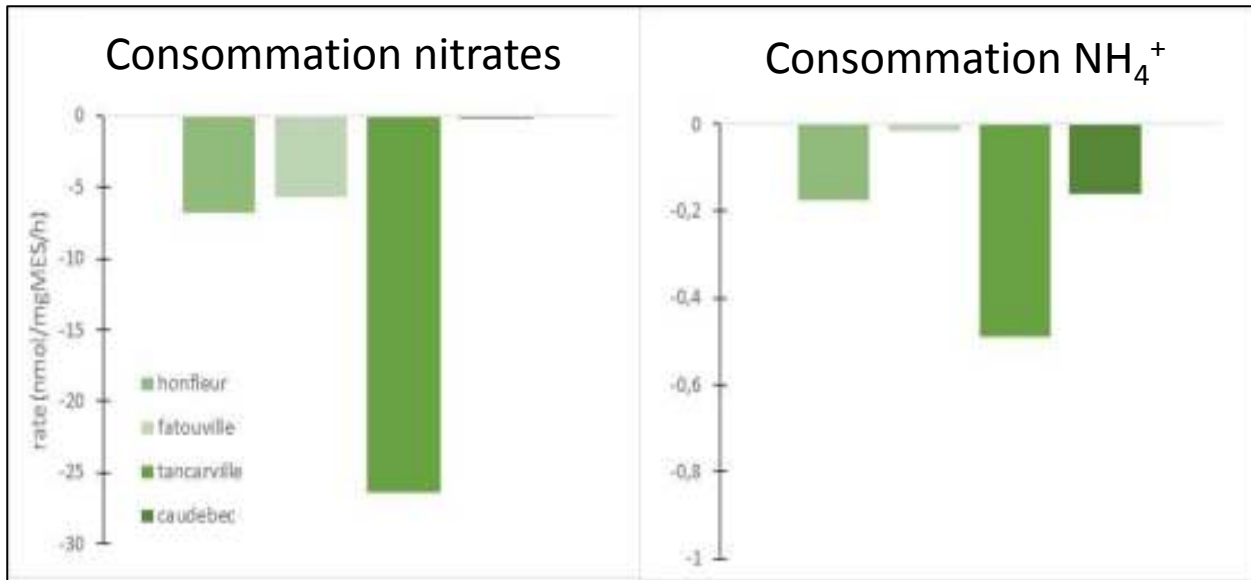


⇒ Approche **multi-compartiments fine** nécessaire pour **relier** l'ensemble des **dynamiques** et ensuite **modéliser** les processus biogéochimiques

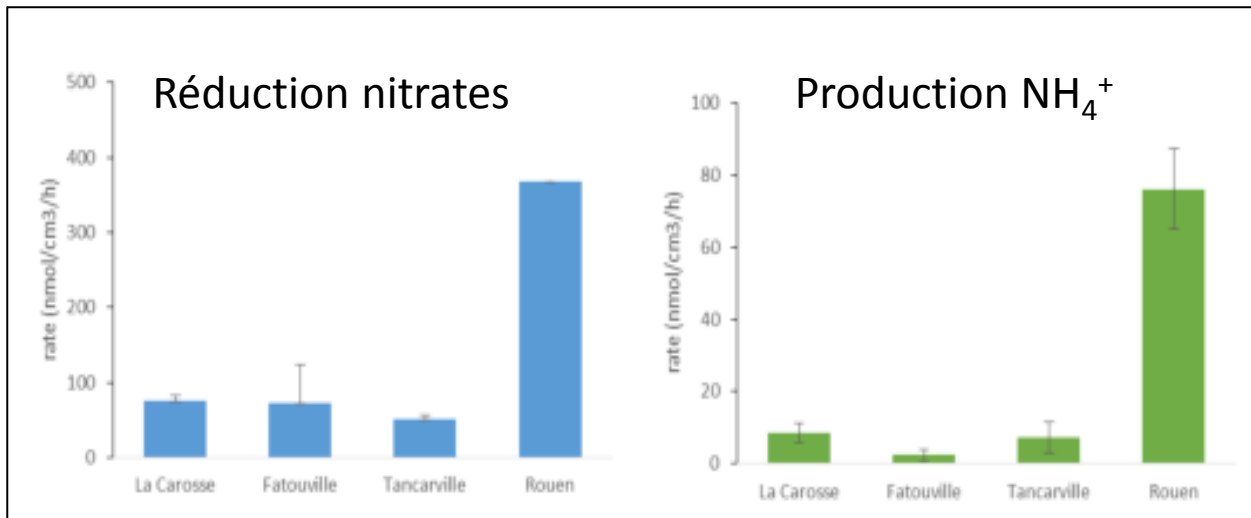
Merci pour votre attention !



Processus - cycles de l'azote



Colonne d'eau



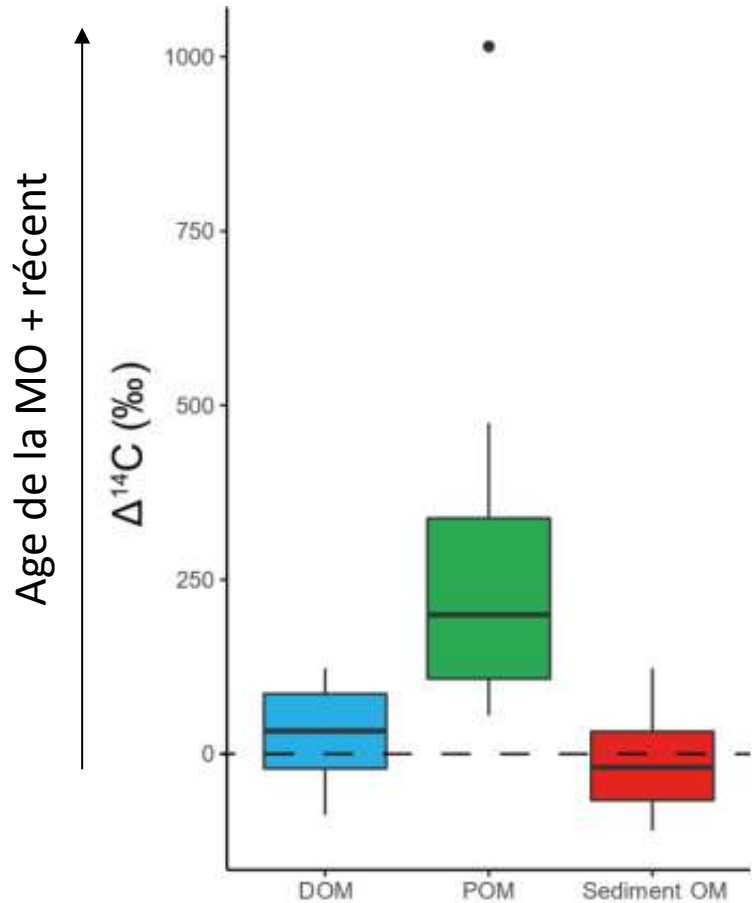
Sédiment

Aval ←

← Amont

Amont

- Taux de réduction des nitrates beaucoup plus élevés dans **sédiments** que dans **colonne d'eau**, conditions plus favorables

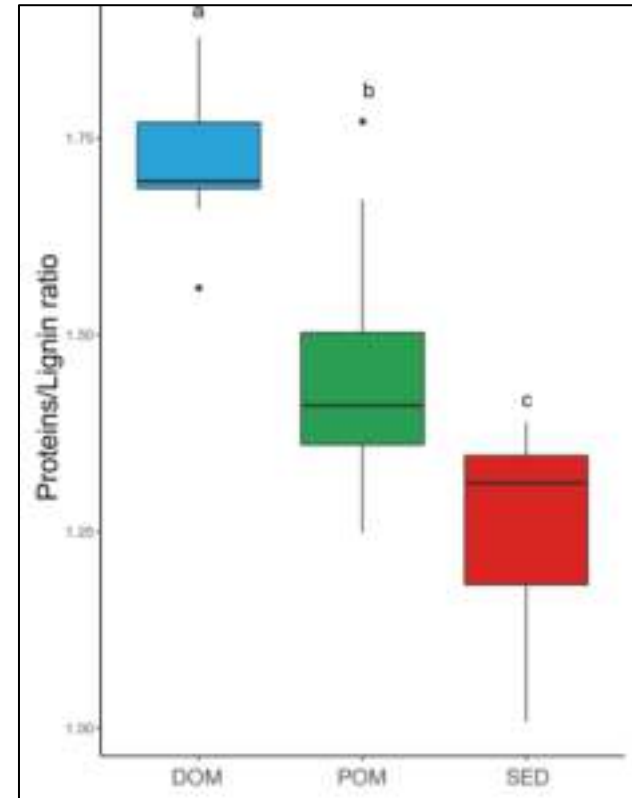
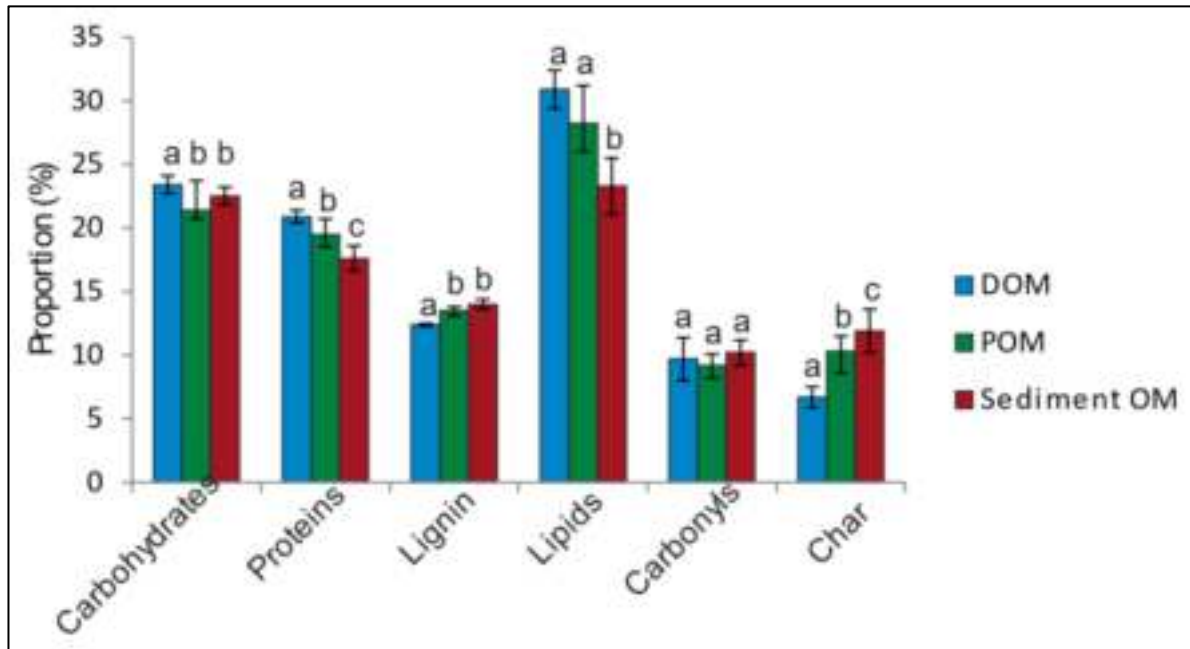


- MOP enrichie en ^{14}C comparée à la MOD

⇒ En accord avec l'origine aquatique de la MO: même source de C récente pour MOP et MOD

- MO séd. plus âgée que MOP:
- décomposition rapide de la MO labile dans la colonne d'eau/sédiment
- Dépôt préférentiel de la MO terrigène dans le sédiment

Caractéristiques structurales



- Proportion de lignine/char (MO terrigène) plus élevée dans **sédiment** et **MOP**
- **MOD** enrichie en matériel frais (protéines; sucres)

⇒ **MOD**: proportion plus élevée de matériel aquatique, moins préservé/ plus dégradé que **MOP** et **MO sédimentaire**

Dynamique de la MOD

Projet MOSAIC – MOD



- Campagnes **SYNAPSES LEG1** (janvier 2015)
 - Cycles de marée : Fatouville / Tancarville
 - Gros volume : Tancarville
- Campagnes **SYNAPSES LEG2** (juillet 2015)
 - Cycles de marée : Fatouville / Tancarville / La Carosse
 - Gros volume : Tancarville / La Carosse

Nombre d'échantillons:

519 petits volumes

16 gros volumes

- Campagnes **DYNAMOSEINE LEG1** (avril 2015):
 - Cycles de marée : Fatouville / Tancarville
 - ½ cycles de marée : Honfleur / Caudebec
 - Gros Volume : 4 sites de prélèvements
- Campagnes **DYNAMOSEINE LEG2** (sept. 2015):
 - Cycles de marée : Fatouville / Tancarville
 - ½ cycles de marée : Honfleur / Caudebec
 - Gros Volume : 4 sites de prélèvements
- Campagnes **DYNAMOSEINE 2** (avril 2016):
 - Cycles de marée : Fatouville / Tancarville
 - ½ cycles de marée : Honfleur / La Carosse
 - Transect: Caudebec → Rouen
 - Gros Volume : 5 sites

Projet MOSAIC – analyses MOD

Objectifs : Déterminer et comparer les caractéristiques globales et structurales de la MO.

→ Obtenir en une mesure simple et rapide, des renseignements précis sur la composition, l'origine et le degré de maturation de la MO et fournir :

- des paramètres qualitatifs et quantitatifs caractérisant la MO
- des indicateurs de la variabilité chimique et de la dynamique de la MO

Analyses effectuées :

COD	Absorbance	Fluorescence	AF4
<ul style="list-style-type: none">• COD	<ul style="list-style-type: none">• a_{254}• $SUVA_{254}$• S_R	<ul style="list-style-type: none">• Bandes fluo.• HIX• BIX	<ul style="list-style-type: none">• MW

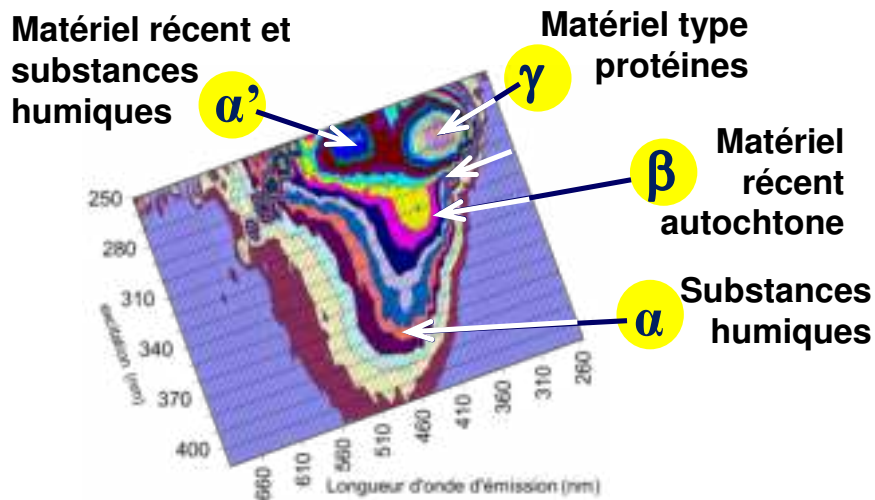
Projet MOSAIC – analyses MOD

Objectifs : Déterminer et comparer les caractéristiques globales et structurales de la MO.

→ Obtenir en une mesure simple et rapide, des renseignements précis sur la composition, l'origine et le degré de maturation de la MO et fournir :

- des paramètres qualitatifs et quantitatifs caractérisant la MO
- des indicateurs de la variabilité chimique et de la dynamique de la MO

Analyses effectuées :



Fluorescence

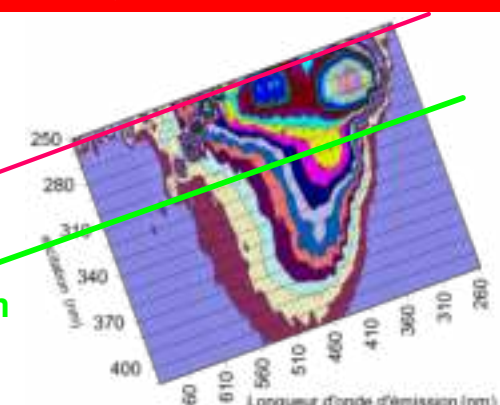
- Bandes fluo.
- HIX
- BIX

HIX: Indice d'humification
aromaticité, maturité de la MOD

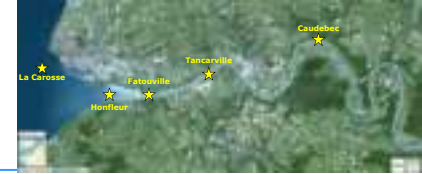
HIX
254 nm

BIX
310 nm

BIX: Production autochtone récente
MOD récente, activité biologique

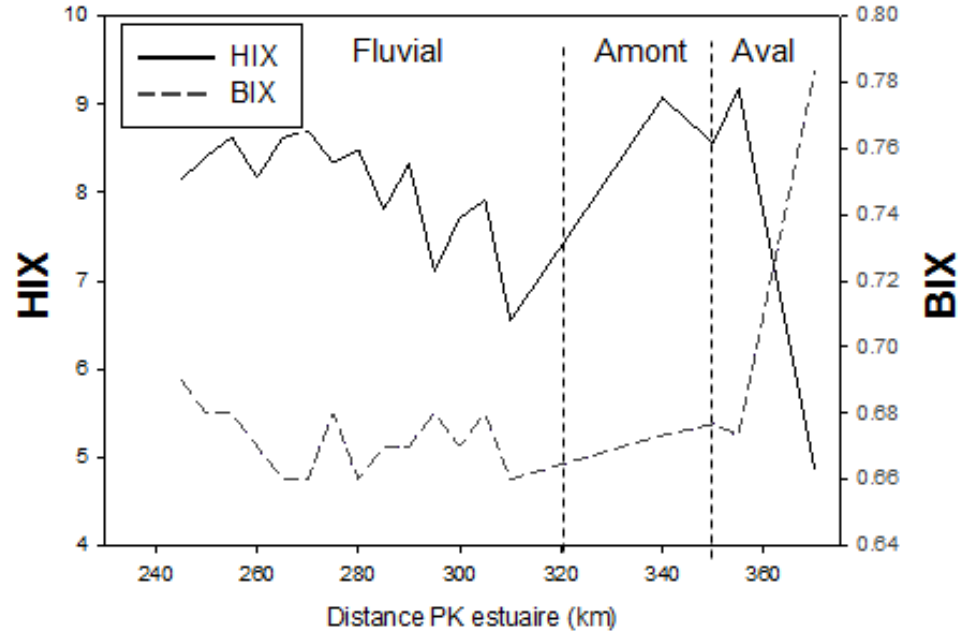
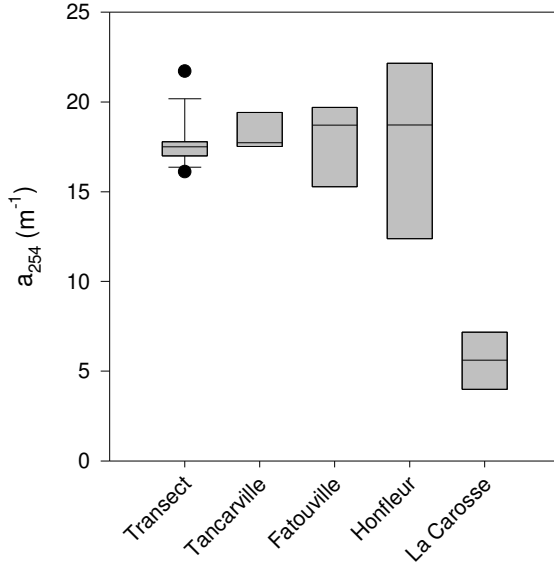


Intensité du signal = Concentration en MOD fluorescente
Type de bande = Type de matériel organique fluorescent
Indices de fluorescence = Source et maturation de la MOD
Indices d'absorbance = Aromaticité / taille / polarité

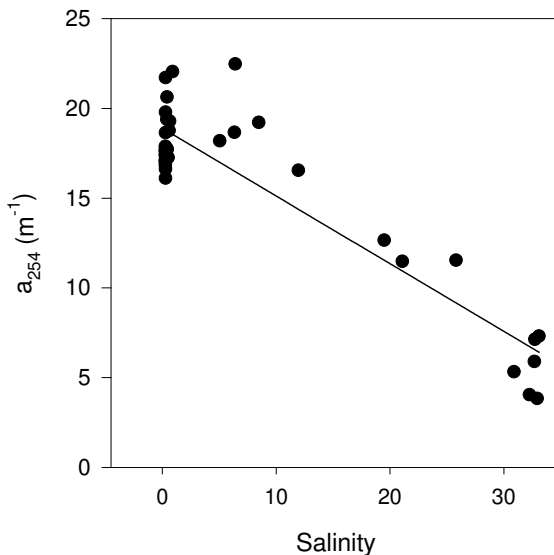


➤ *Analyses optiques (UV-Visible - Fluorescence)*

Avril 2016



Rouen → Baie de Seine

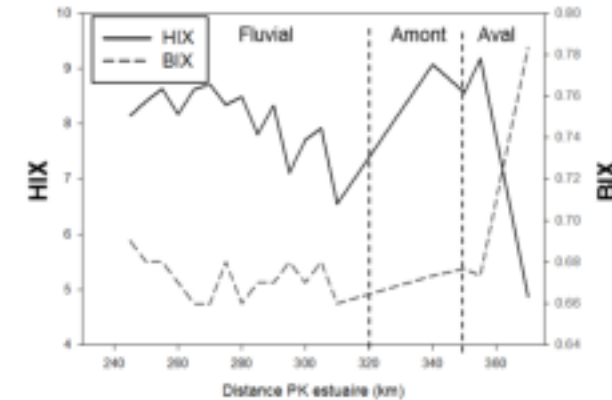
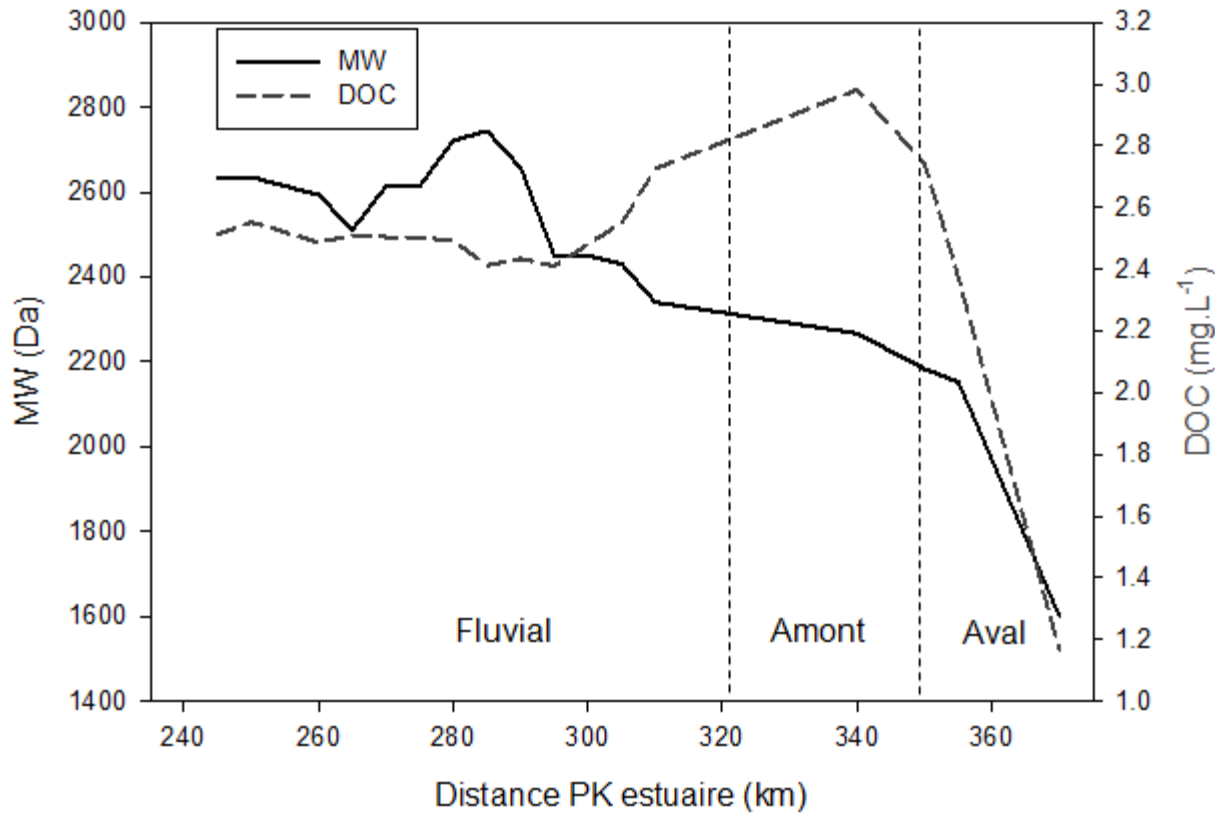


Caractérisation de la MOD
 => **Dynamique spatiale**
 => **Différences significatives le long de l'estuaire**



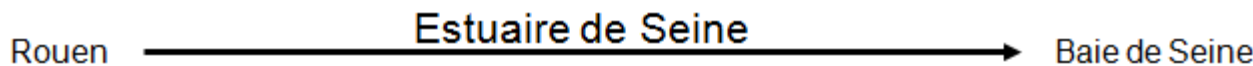
➤ *Analyses optiques (UV-Visible - Fluorescence), AF4 et mesures COD*

Avril 2016



Amont fluvial:

- peu de variations du COD
- fortes variations des caractéristiques de la MOD



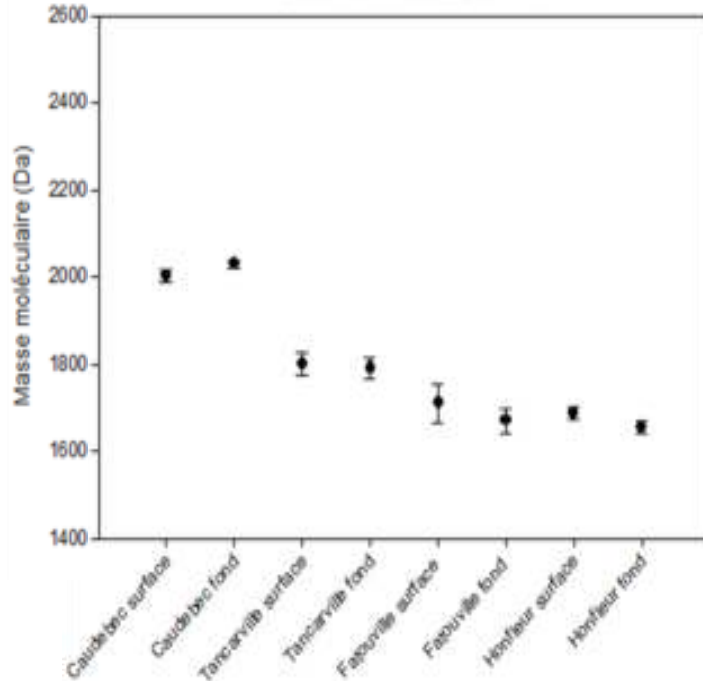
Taille des constituants de la MOD

➤ *Variations de la taille en fonction de la saison*



Septembre 2015

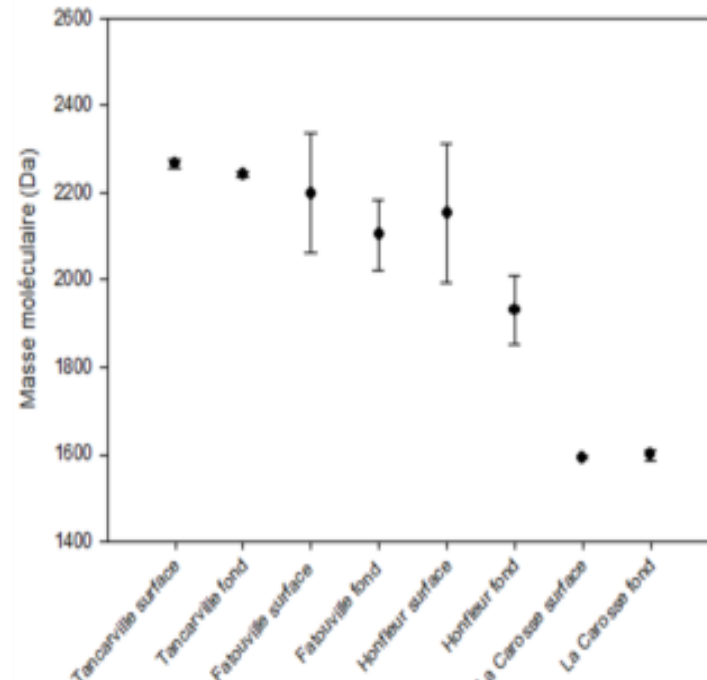
Coefficient de marée ~ 105



AVAL

Avril 2016

Coefficient de marée ~ 80



AVAL

=> Diminution de la taille des constituants de la MOD en allant vers l'aval
=> Masses moléculaires + élevées en avril 2016 qu'en septembre 2015

Taille des constituants de la MOD

- *Analyses AF4 (Fractionnement par couplage Flux/Force avec Flux asymétrique)*

Caractérisation de la MOD en taille

=> Forte dynamique spatiale

=> Différences significatives le long de l'estuaire

=> Différences significatives en fonction de la période de la marée

⇒ Différences entre les dynamiques du COD et des caractéristiques de la MOD

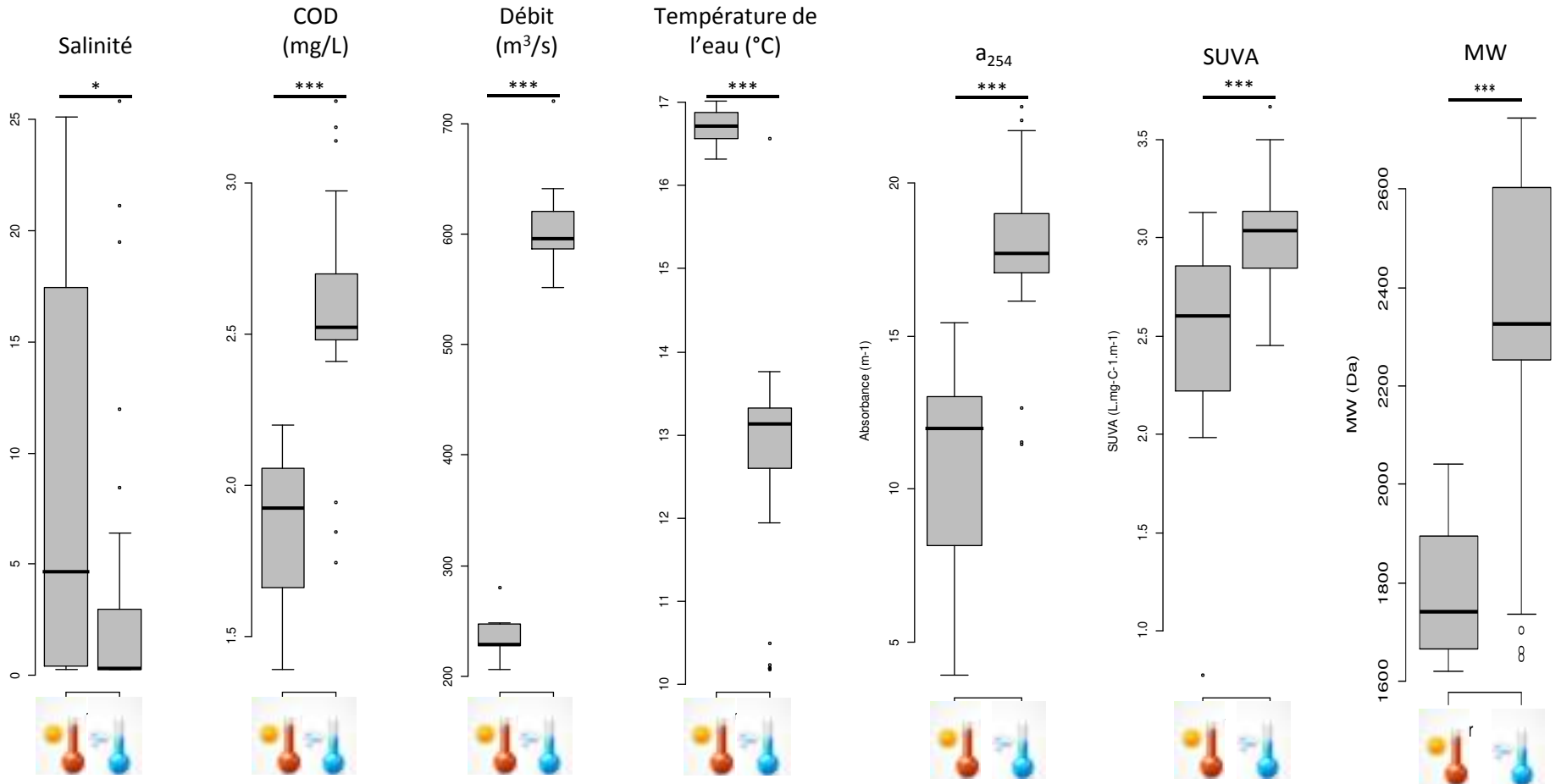


Septembre 2015



➤ *Variations en fonction de la saison*

Avril 2016



=> Différences significatives entre les deux saisons

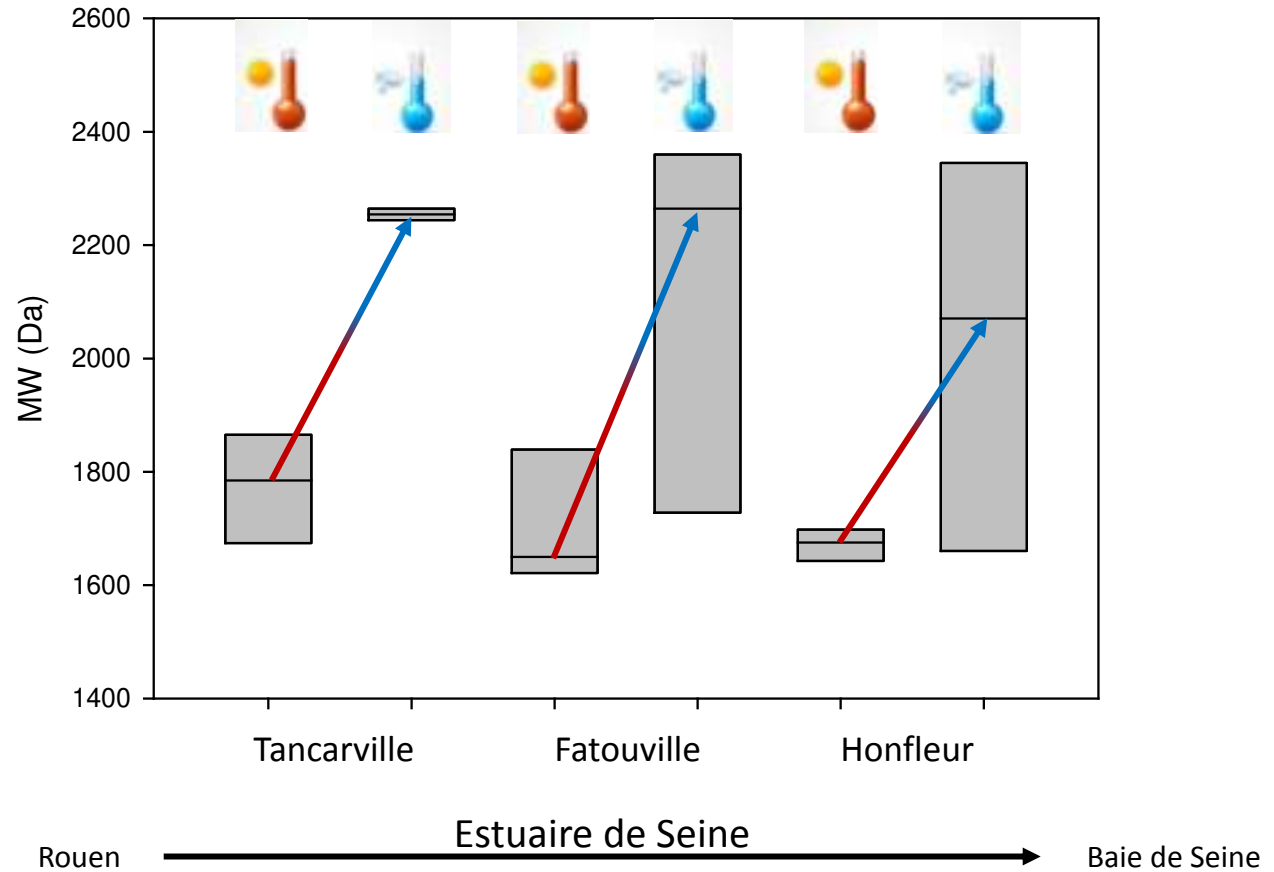
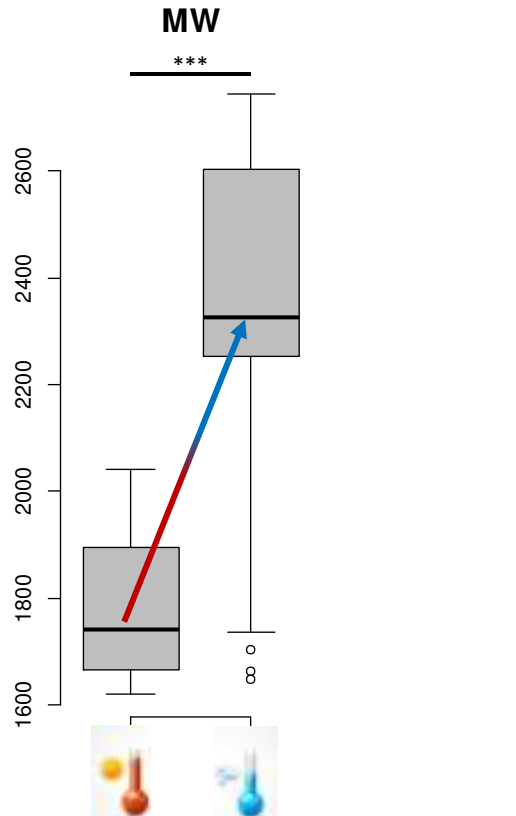


Septembre 2015



➤ *Variations en fonction de la saison*

Avril 2016



⇒ **Grande variabilité spatiale et temporelle de la taille de la MOD**

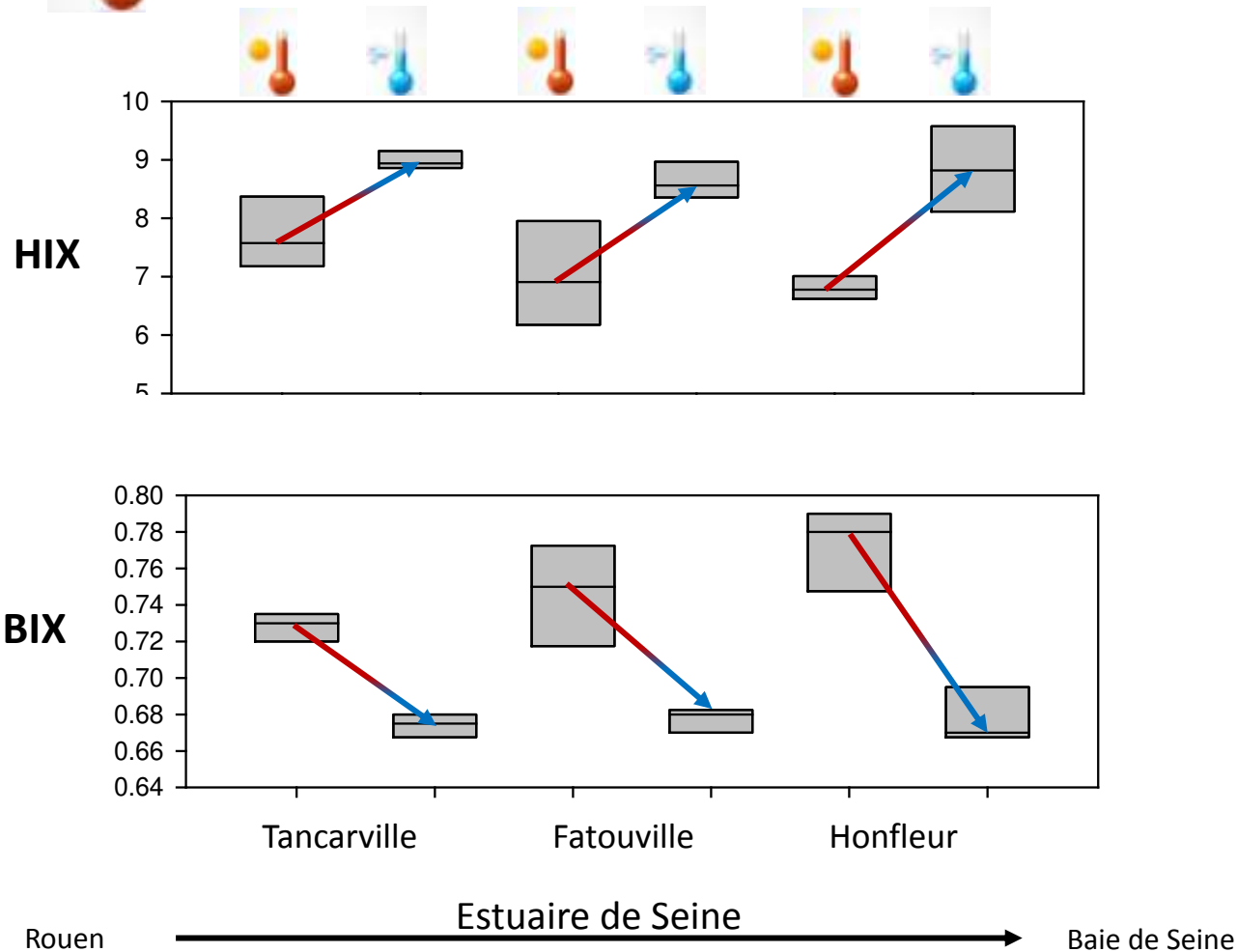


Septembre 2015



➤ *Variations en fonction de la saison*

Avril 2016



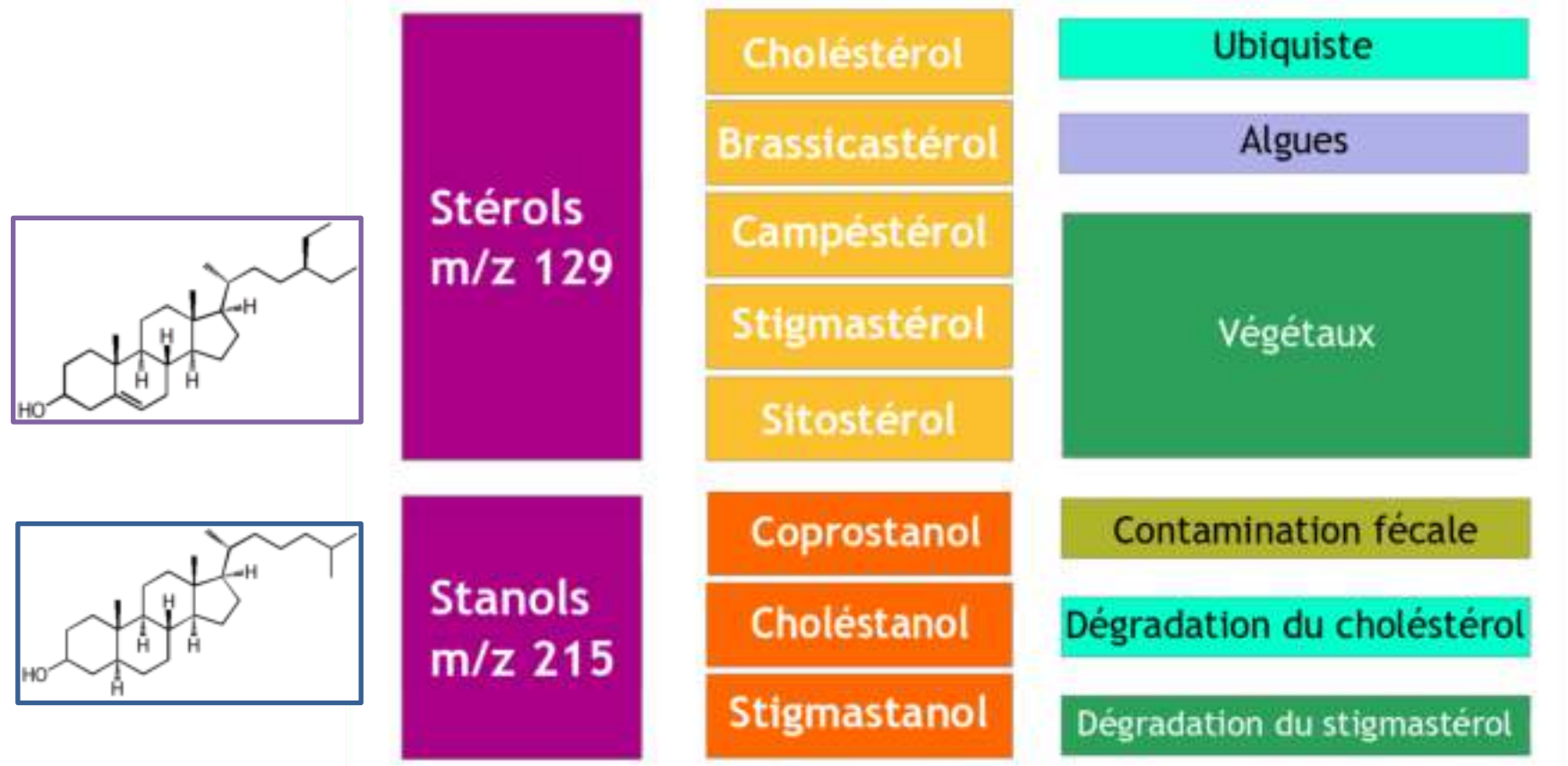
⇒ *Grande variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques de la MOD*

Sources de la MOP/MO sédimentaire

- Biomarqueurs lipidiques :

Molécules résistantes qui sont préservées et s'altèrent peu (pertes de groupements fonctionnels type -OH ou double liaison par exemple). Permettent d'identifier les organismes sources dont ils sont issus.

- Exemple: stérols/stanols

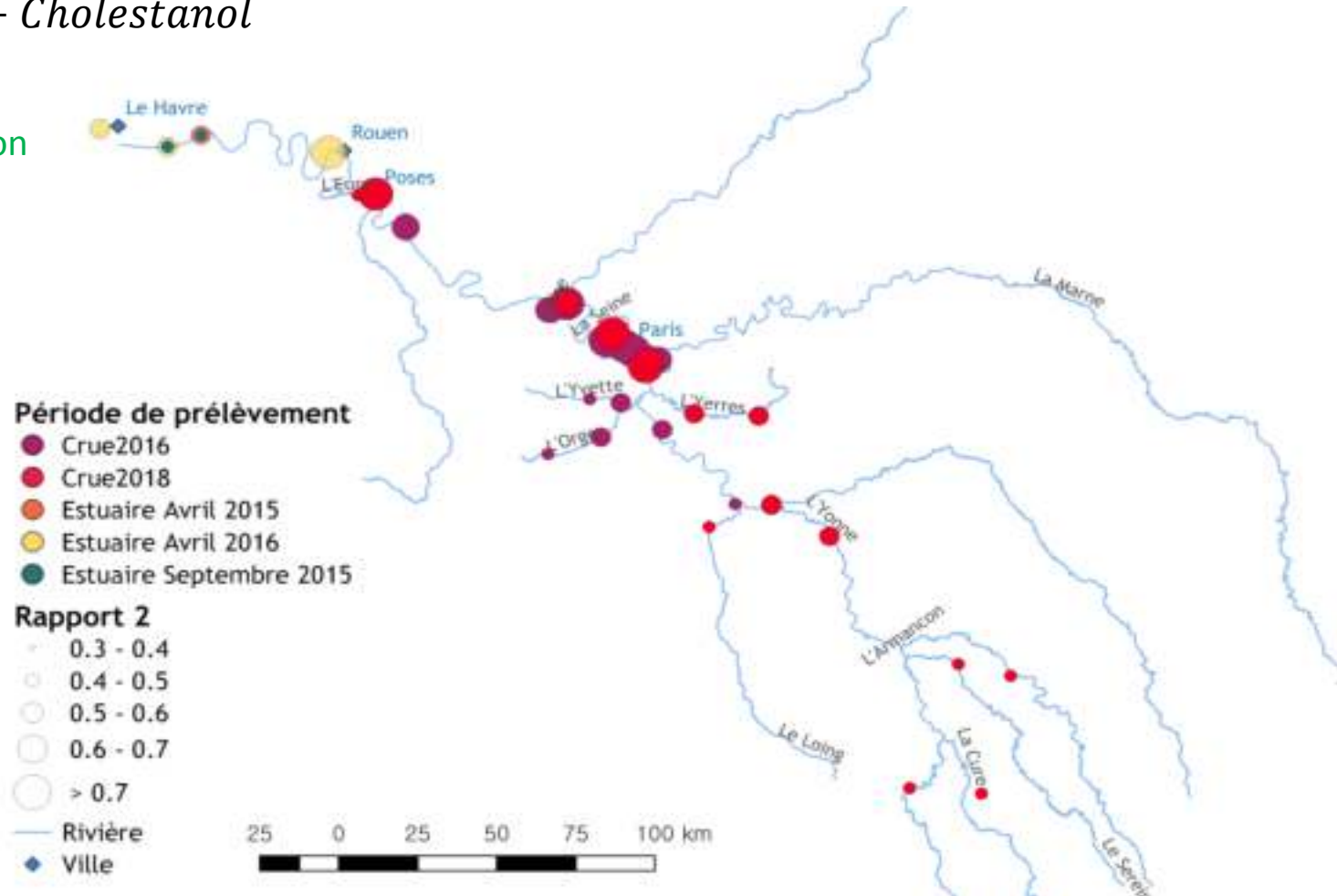


Coprostanol

Coprostanol + Cholestanol

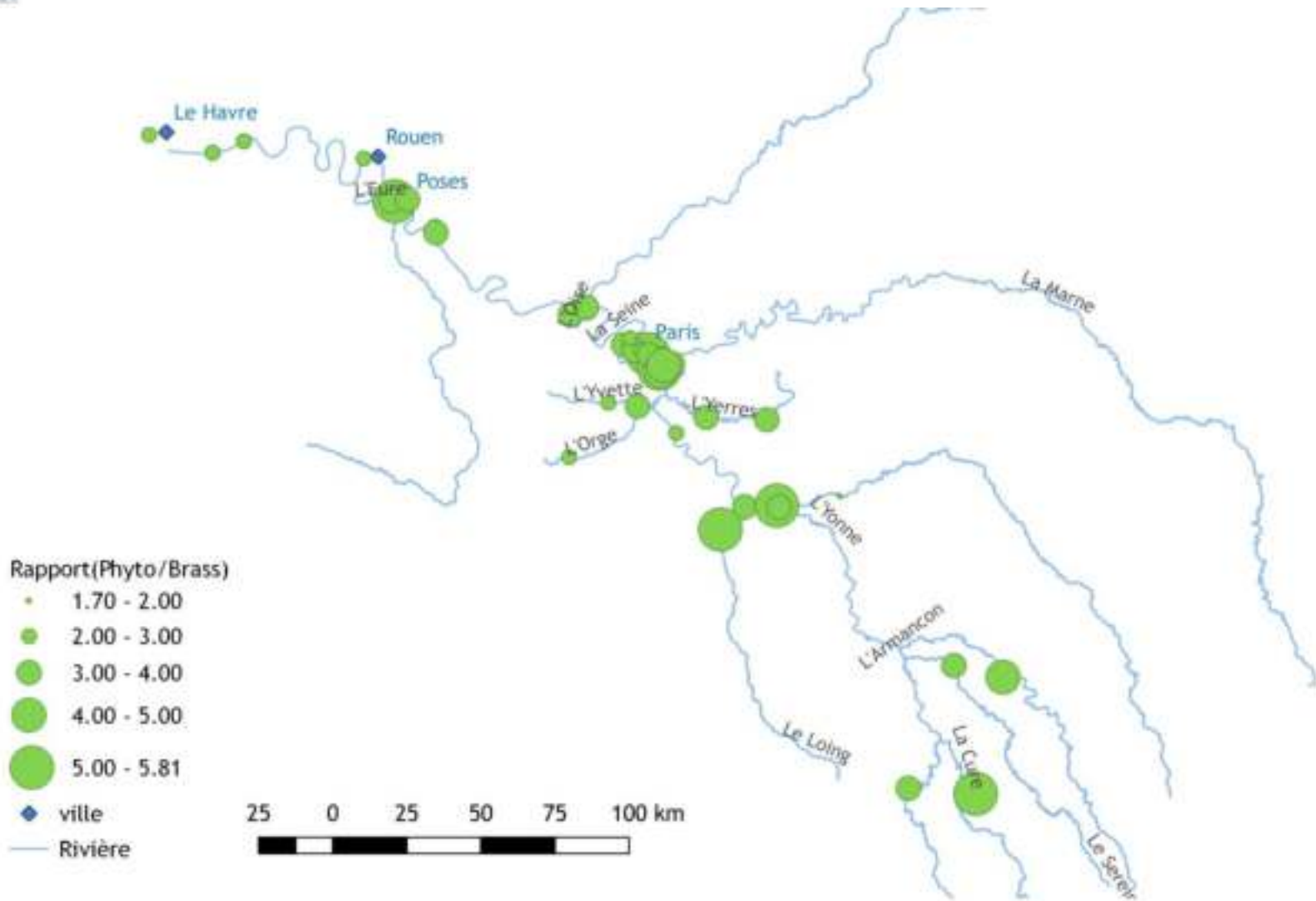
R<0,3: pas contamination fécale

R>0,7: pollution fécale humaine



⇒ Contamination fécale particulièrement importante autour de Paris/Rouen, diminue le long de l'estuaire

Végétaux supérieurs vs. algues



⇒ Source terrigène prédominante à l'amont, changement dans l'estuaire

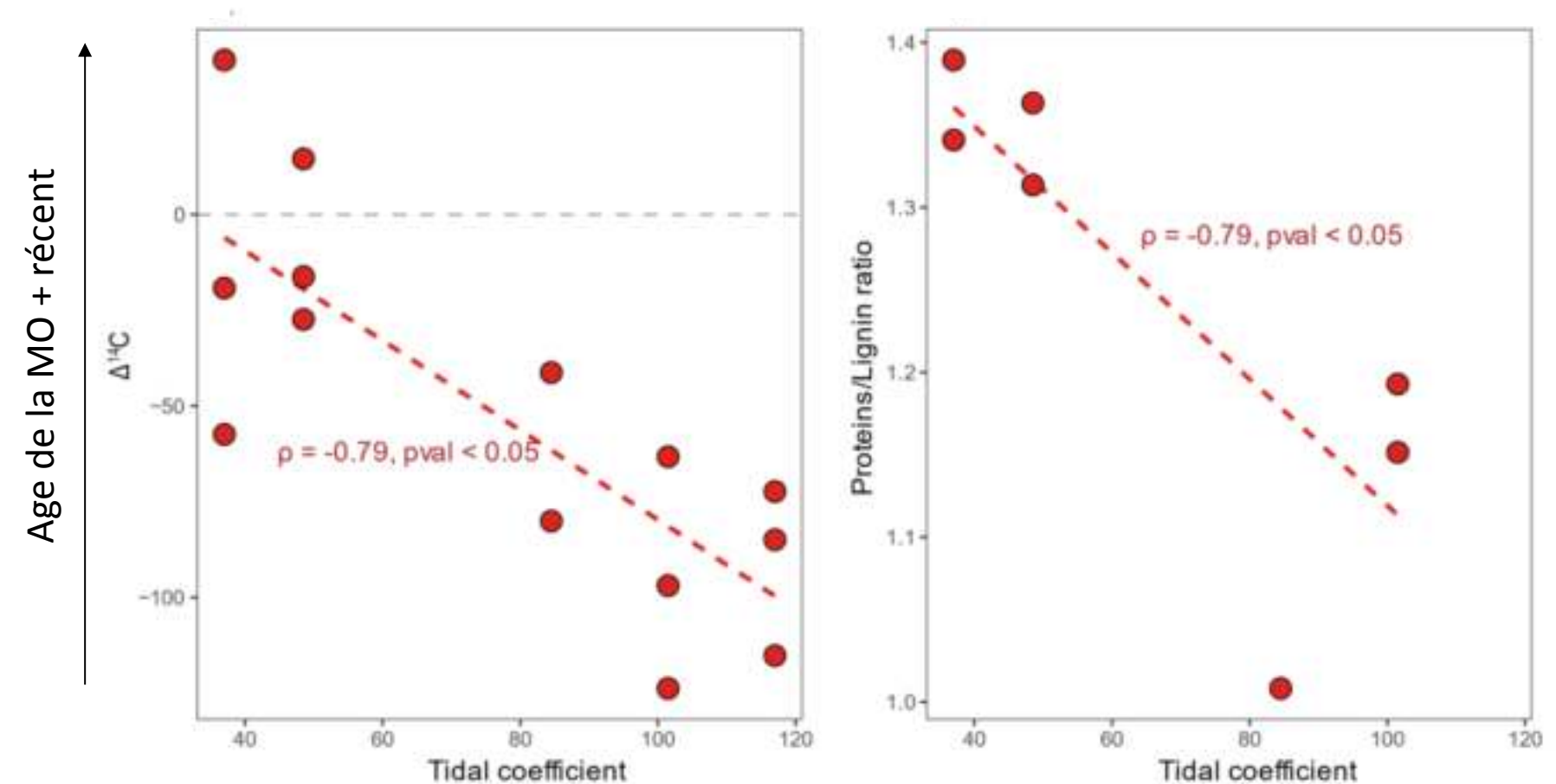
Conclusions

- Grand variabilité spatiale (verticale/horizontale) et temporelle des caractéristiques de la MO
- Etude qualitative multi-compartiment nécessaire, en plus des analyses quantitatives
- Manque de données sur la zone amont de l'estuaire (Poses - Rouen)
- Utilisation de traceurs faciles et rapides à mettre en œuvre pour relier qualité du milieu / fonctionnement trophique
 - Etude de la phase dissoute et particulaire

- Traceurs d'origine et d'évolution de la MO :
 - 1) Traceurs optiques (fluo 3D, UV): composition, sources, évolution de la MOD
 - 2) Rapports isotopiques/élémentaires du C et de l'N: sources et composition de la MOP
 - 3) Marqueurs lipidiques (acides gras, stérols, *n*-alcanes): sources de la MOP (aquatique/terrigène/anthropique)
- *A relier aux marqueurs biologiques (productivité primaire, EPS, Chla) et autres mesures de qualité de l'eau*

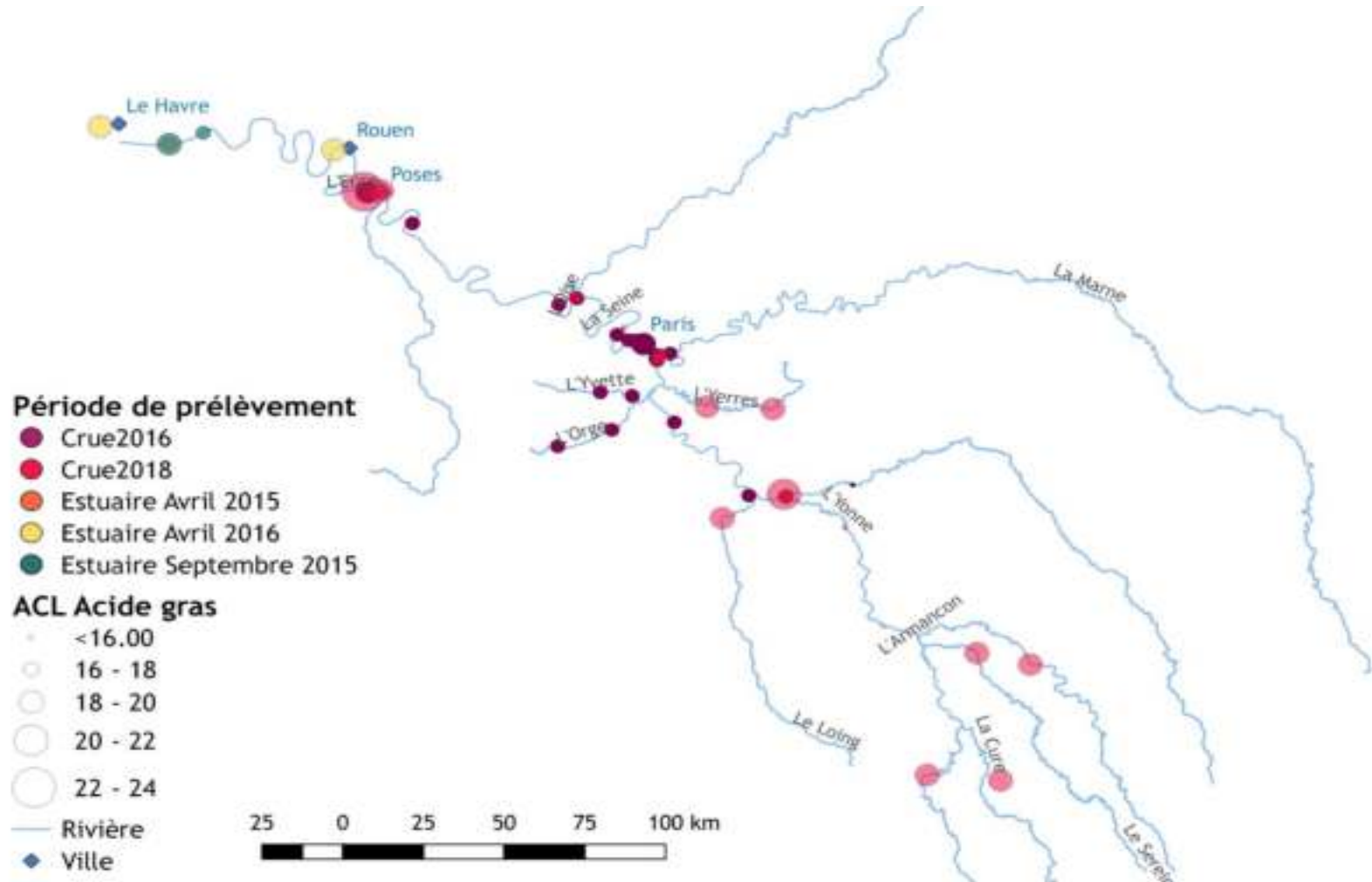
Thank you for your attention !





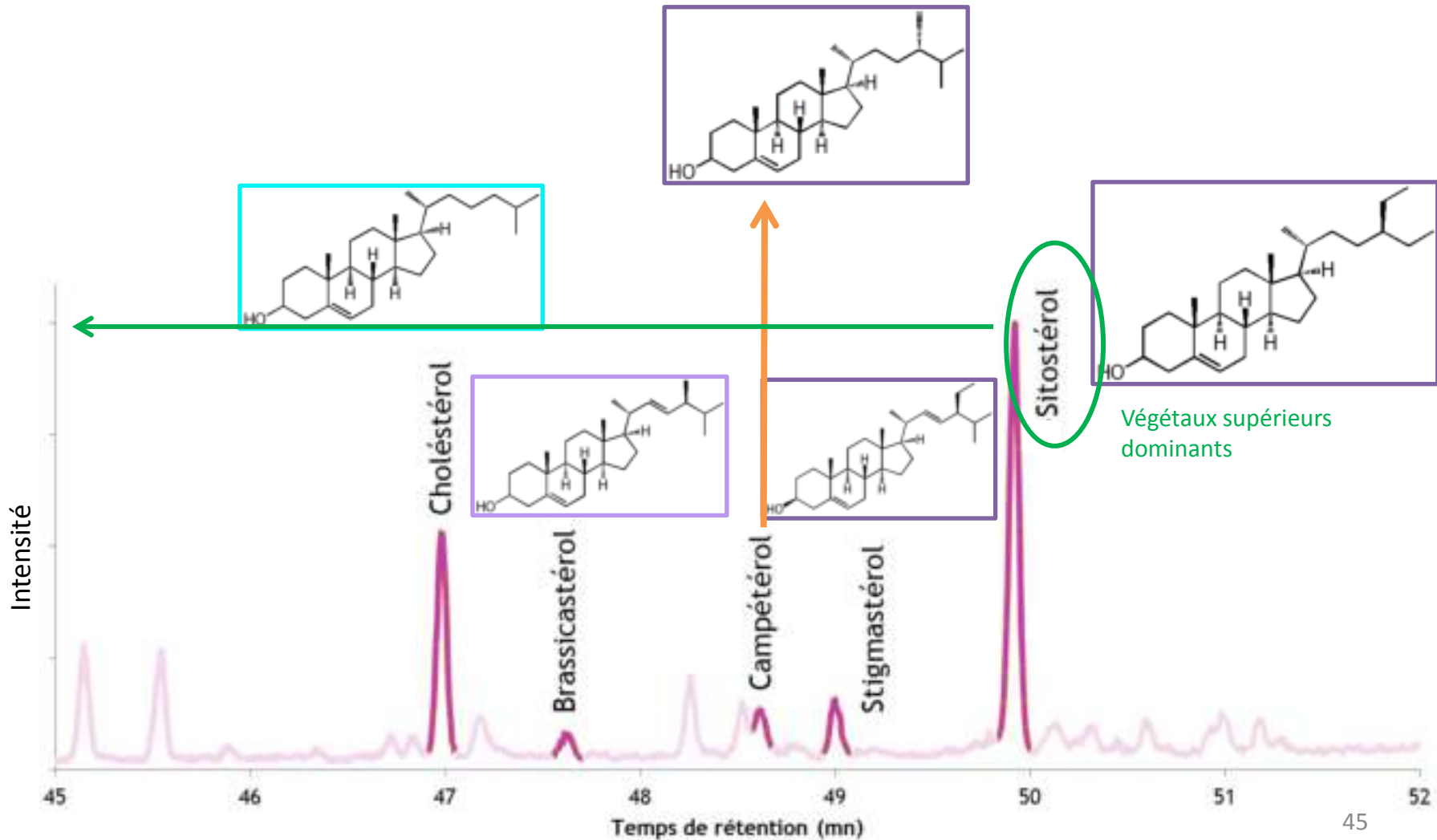
- Dynamique de la **MO sed**. Dépendante des conditions hydrodyn. dans le BV:
- Fortes marées: **sédiment** ancien, + dégradé en surface
- Marées faibles: dépôt de **MO** fraîche, enrichie en ^{14}C

Acides gras



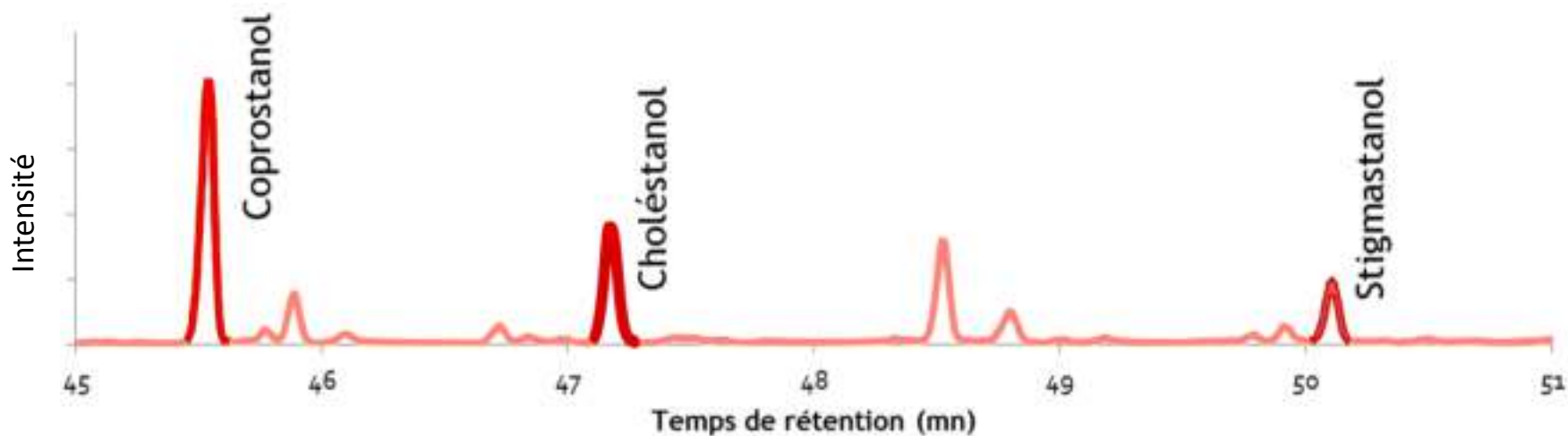
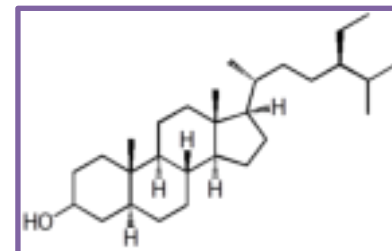
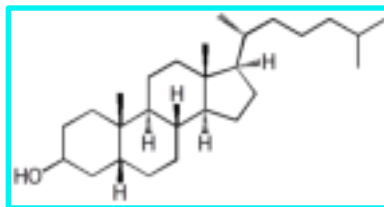
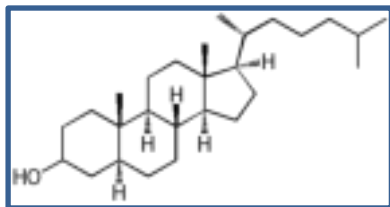
Stérols: marqueurs de source

Végétaux supérieurs vs. algues



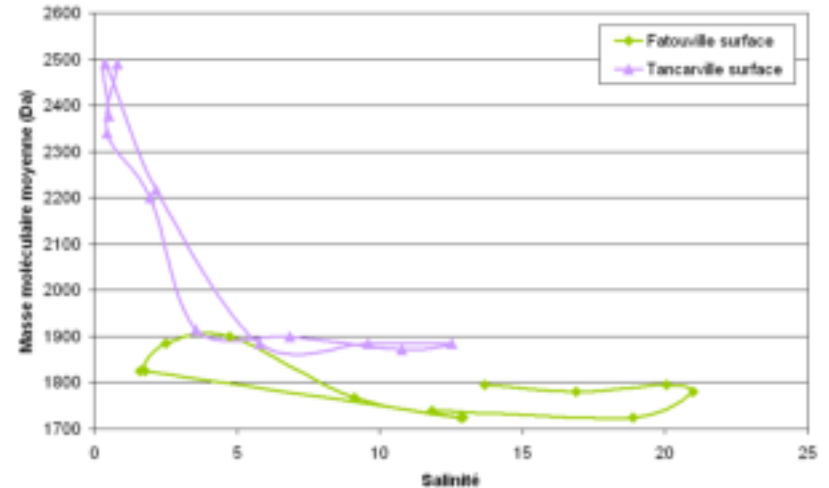
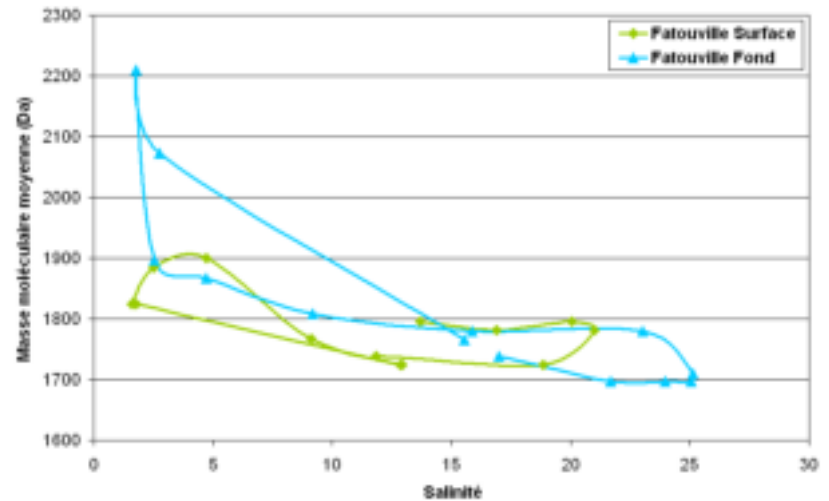
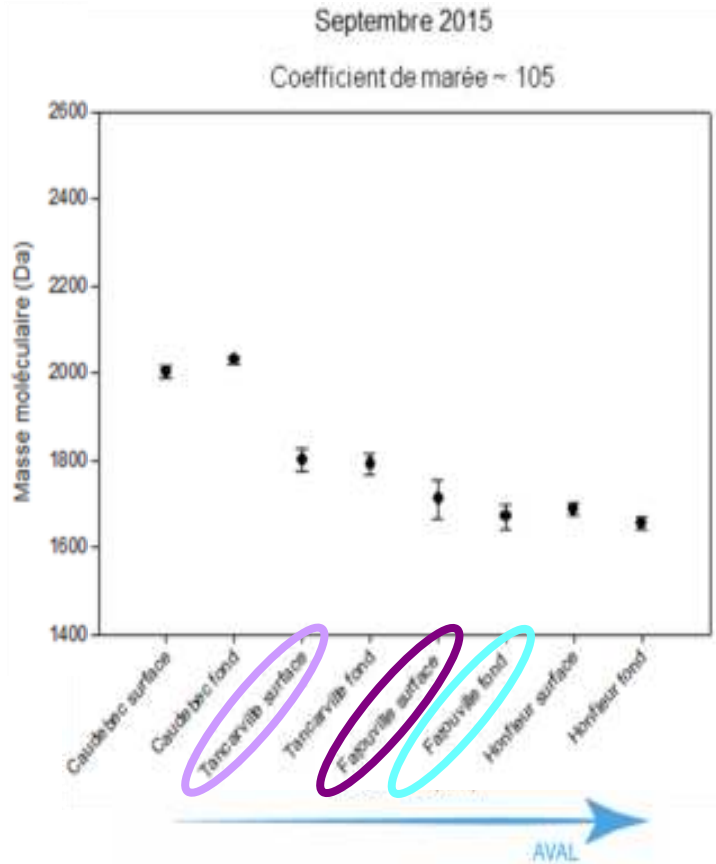
Stérols: marqueurs de source

Phytoplancton / contamination fécale



Taille des constituants de la MOD

- *Analyses AF4 (Fractionnement par couplage Flux/Force avec Flux asymétrique)*



=> Diminution de la taille des constituants de la MOD en allant vers l'aval

=> Variations de la taille au cours de cycles de marée / entre la surface et le fond / entre les sites

Conclusions - Seine Estuary

- OM mainly of **aquatic** origin

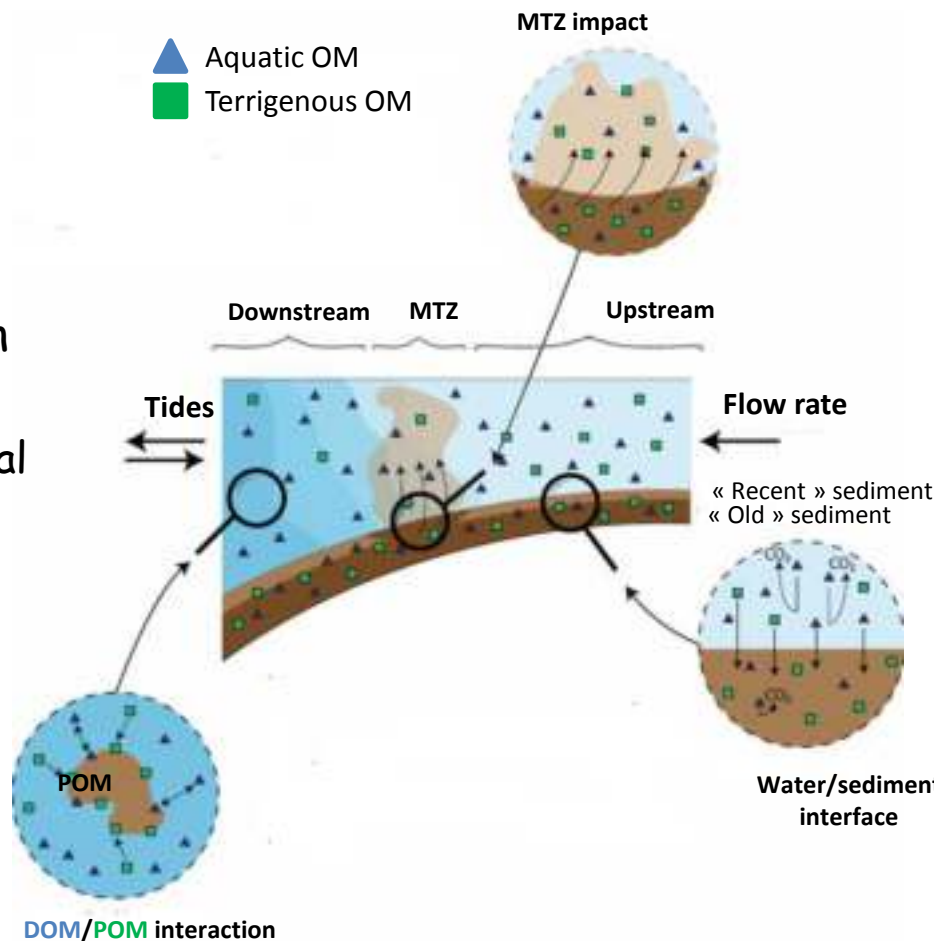
⇒ OM quality related to the **compartment** and to the **sampling zone**

- Each compartment = specific composition

- **Sediment** + **POM** enriched in terrigenous material

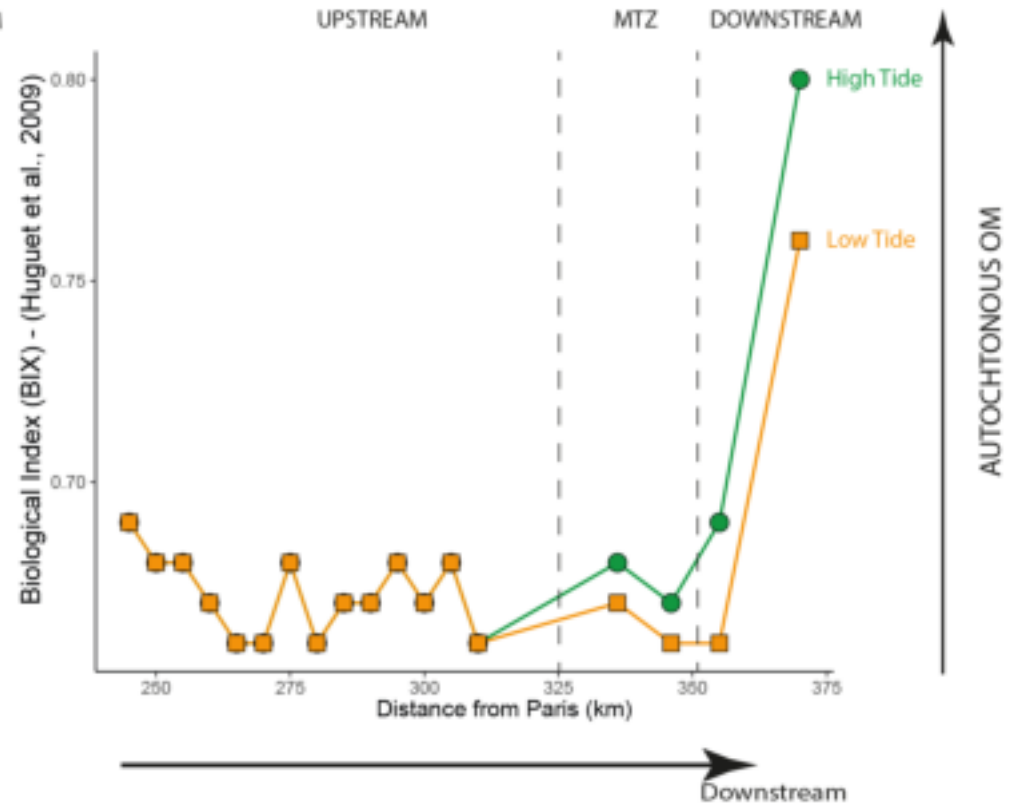
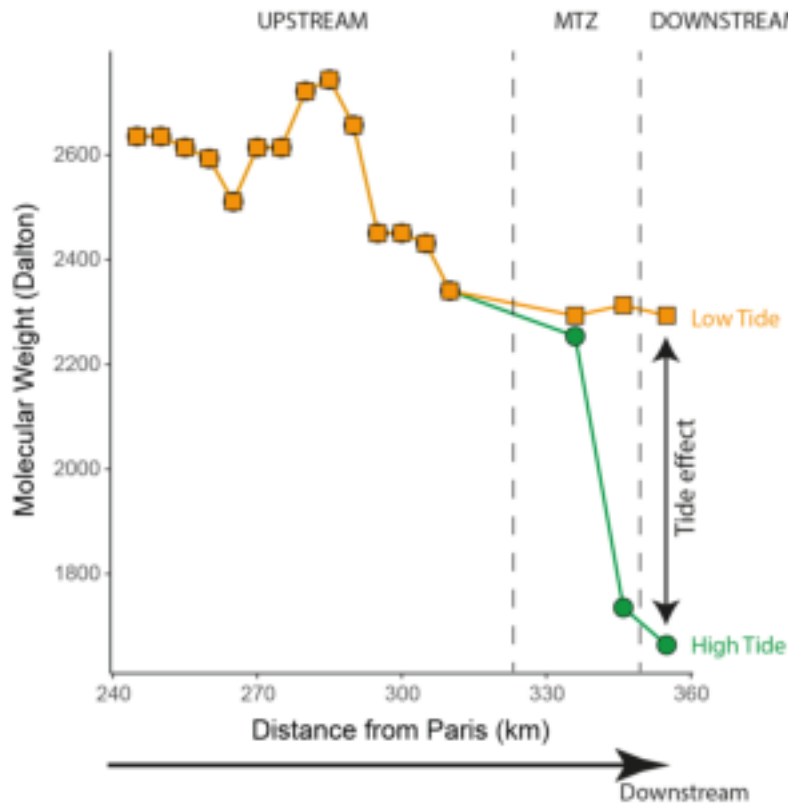
- **DOM** enriched in degraded aquatic material

- **DOM** and **POM** more recent than **sed OM**

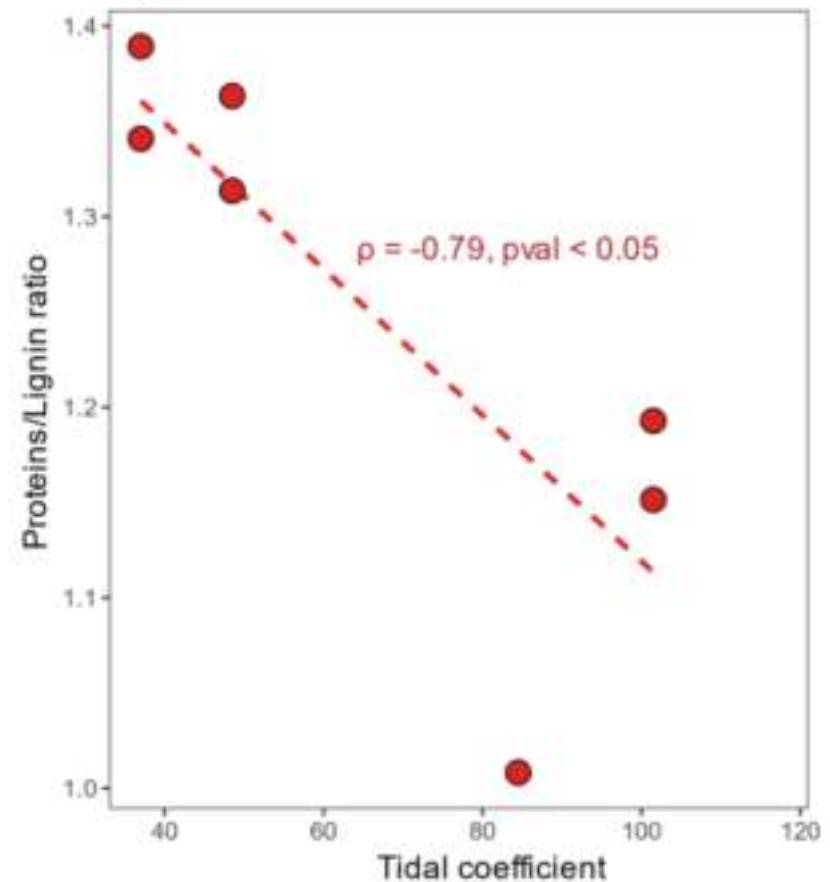
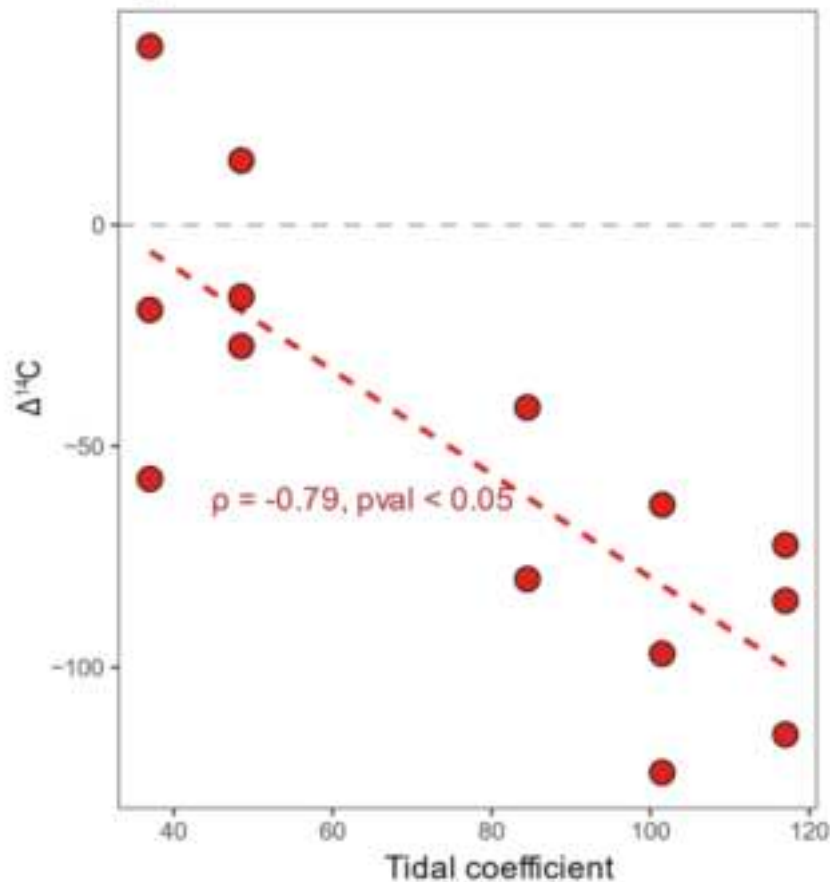


⇒ **Multi-compartment, multi-technique approach** required for a better understanding of complex **OM dynamics** in **estuaries**

SPATIAL VARIATIONS OF DOM



- MW from membrane fractionation, type of OM from fluorescence spectroscopy
- Changes in the **size** and **type** of **DOM**
- **Seasonal** changes too → See **poster P128**



- **Sediment OM** dynamics in the MTZ related to hydrodynamic conditions:
 - Strong tides: older **sediment** at the surface, resuspension of young **OM**
 - Low tides: deposition of young ^{14}C -enriched, autochthonous **OM**