

Caractérisation de la Matière Organique Dissoute en zones estuariennes et marines peu eutrophisées



Y. Louis^{1*}, G. Durrieu¹, H. Zhao¹, L.-E. Heimbürger², C. Garnier^{1,3}, D. Omanović⁴, V. Lenoble¹, S. Mounier¹, I. Pižeta⁴



¹ Laboratoire des PROCessus de Transferts et d'Echange dans l'Environnement (PROTEE-équipe CAPTE) Université du Sud Toulon Var, BP20132, 83957 La Garde Cedex, FRANCE *e-mail: louis@univ-tln.fr

² Département Biogéochimie et Ecotoxicologie, IFREMER Centre de Méditerranée, B.P.330, F.83507 La Seyne/mer cedex, France

³ Groupe de Physico Toxico Chimie des Systèmes Naturels, Institut des Sciences Moléculaires (ISM - UMR CNRS 5255), Université Bordeaux I, 33405 Talence, France

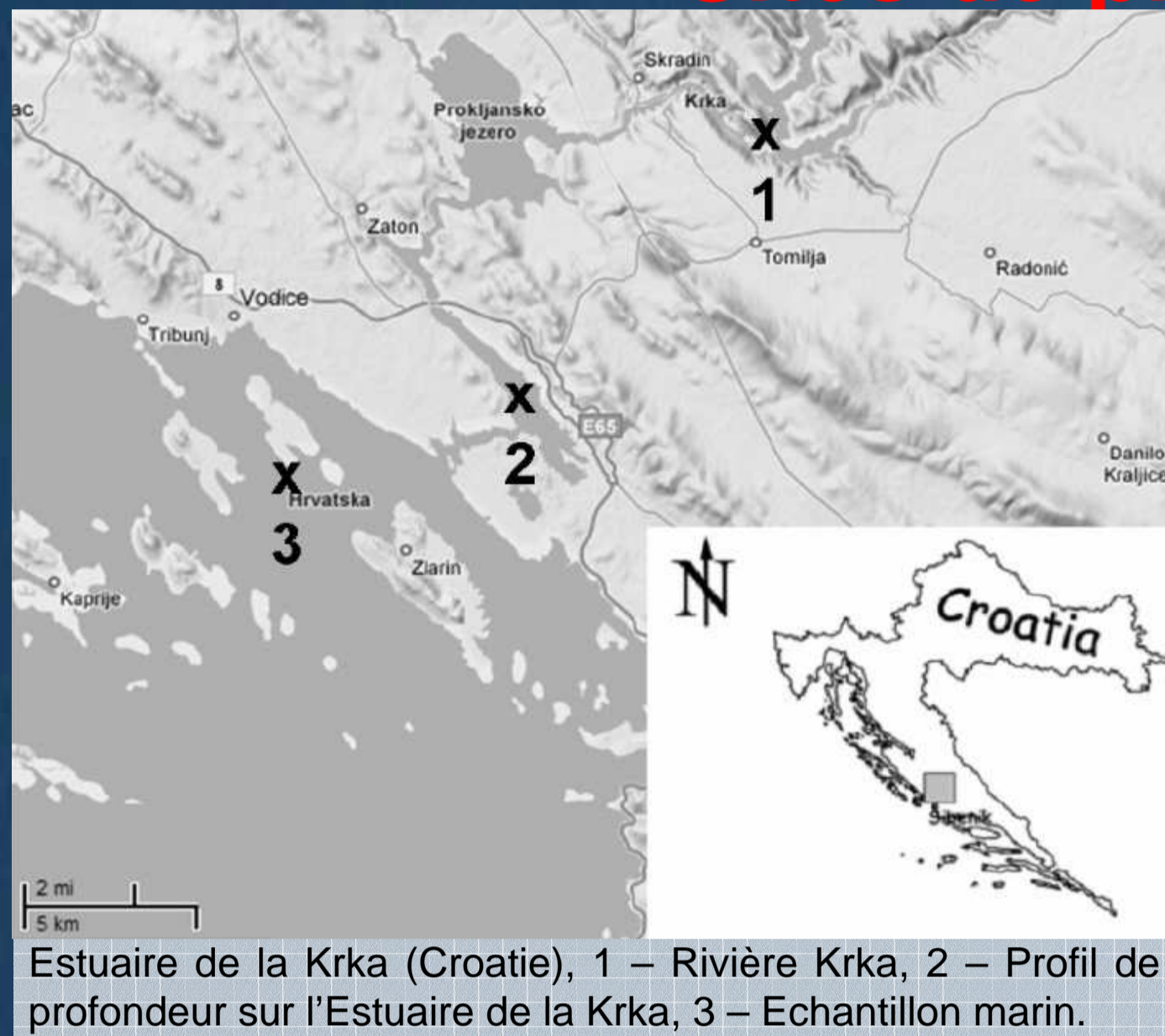
⁴ Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia



Dans les écosystèmes aquatiques, la Matière Organique Dissoute (MOD) joue un rôle majeur sur le comportement des éléments traces (inorganiques et organiques) et leur biodisponibilité vis-à-vis des micro-organismes, au vu de ses propriétés de complexation. Bien que la MOD marine représente le principal réservoir organique dans les océans, la caractérisation de ses propriétés reste difficile de part les faibles teneurs en MOD (< mg_C/L) associées à des contaminants à l'état de traces (quelques nM).

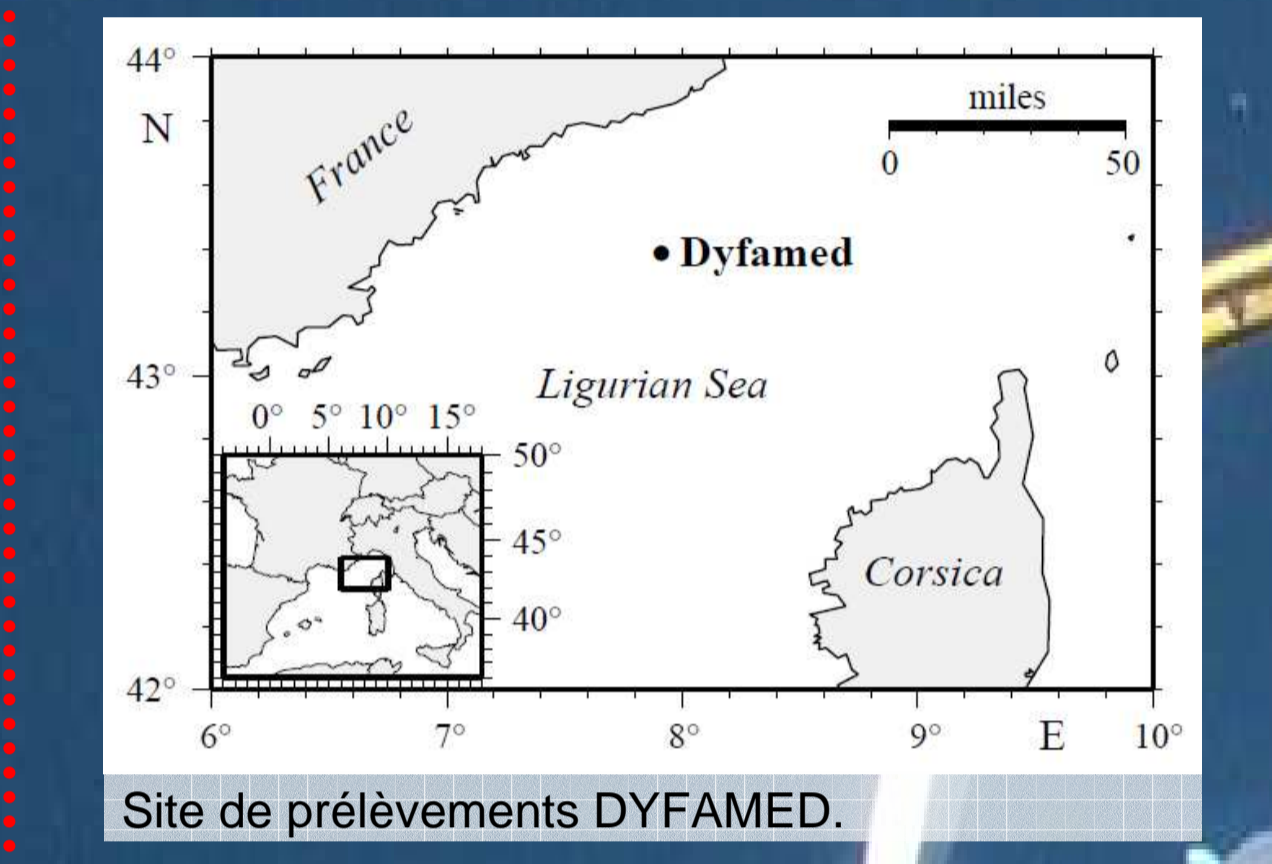
Cette étude présente un protocole d'analyse et de modélisation adapté à des concentrations ultra-traces de MOD et de métaux, telles que celles rencontrées dans les eaux oligotrophes de l'estuaire de la Krka (Croatie) et de la Mer Ligure (nord-ouest de la Méditerranée).

Sites de prélèvements



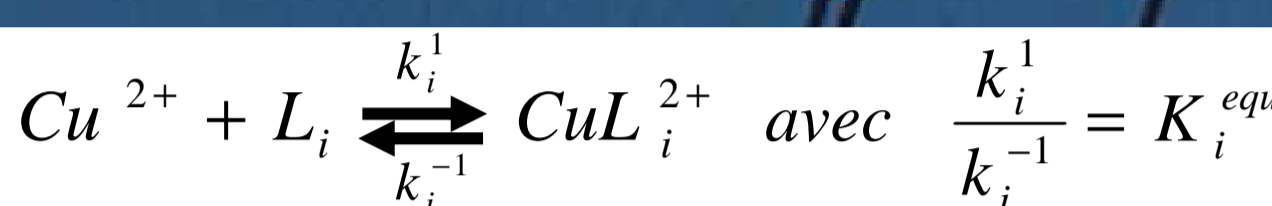
Les prélèvements (plongeur, bouteille Téflon) sur cet estuaire ont été réalisés aux points suivants: (1) amont de l'estuaire, dans la rivière Krka (03/2008), (2) dans l'estuaire, profil vertical (04/2007 et 03/2008) (3) milieu marin (03/2008)

Les prélèvements (rosette de 12 Niskin Téflon) sur le site DYFAMED (Campagnes DYCOMED 10 et 15, INSU/IFREMER) consistent en 2 profils verticaux (0 à -2200m) réalisés en mai et octobre 2008.

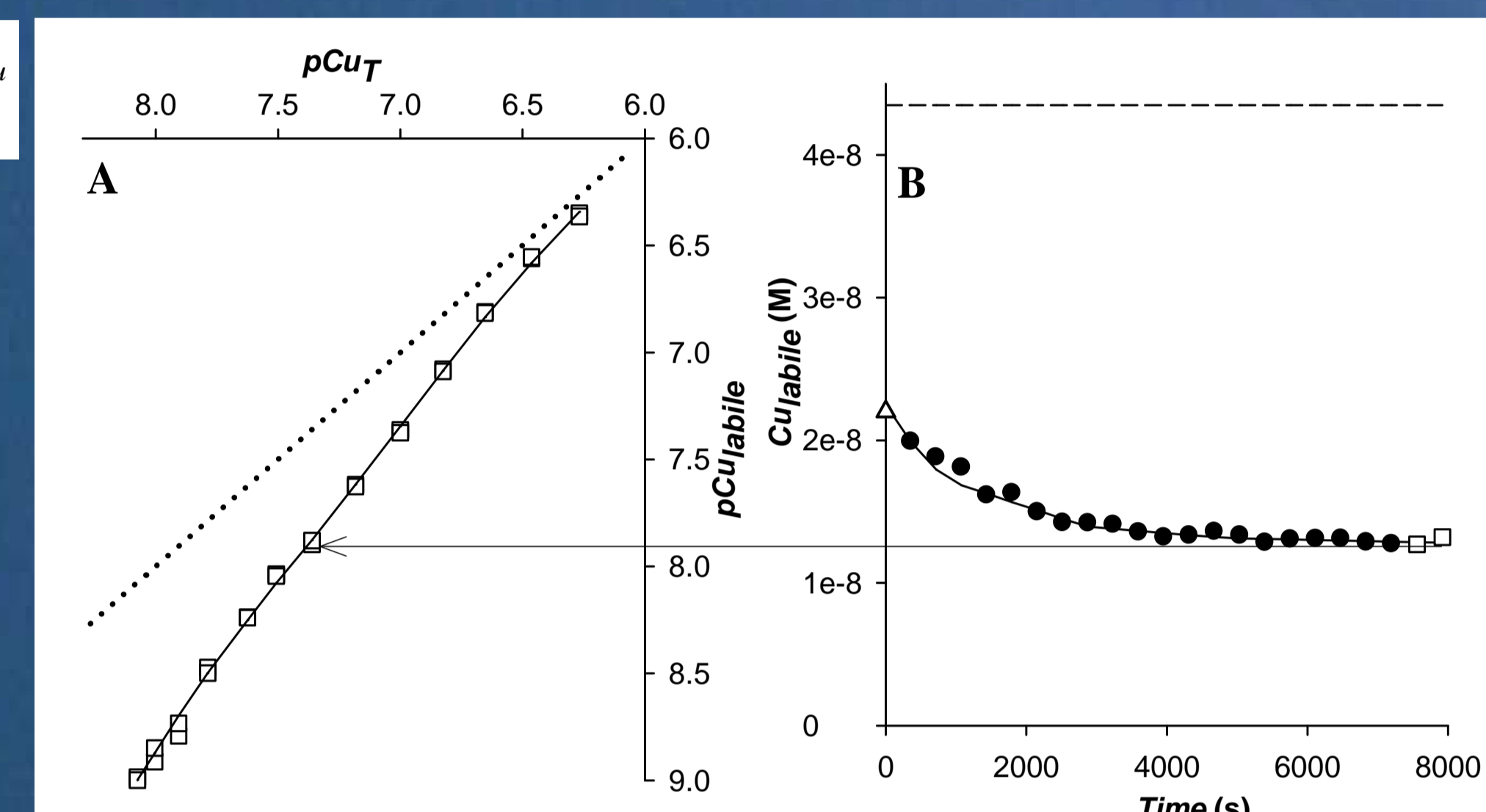


Tous les échantillons ont été filtrés à 0.45 µm pour les mesures de complexation (ajouts logarithmiques, analyse par DPASV de la concentration en Cu labile (Cu_{labile}))¹. Pour les mesures de cuivre total (Cu_T), ils ont été acidifiés (pH<2) et irradiés aux UV (1000W, 3h) avant analyse par DPASV.

Les échantillons sont analysés par DPASV avec une titration métallique en mode logarithmique² (A) afin de déterminer les paramètres de complexation ([L]_T, K^{equ}) des échantillons (par modélisation avec le programme d'optimisation PROSECE³) sans étape de pré concentration, malgré leur faible teneur en COD (<1mg_C.L⁻¹). Une nouvelle approche cinétique (B) a également été développée afin de caractériser les constantes d'association/dissociation (k_f¹, k_r⁻¹) MOD-cuivre.

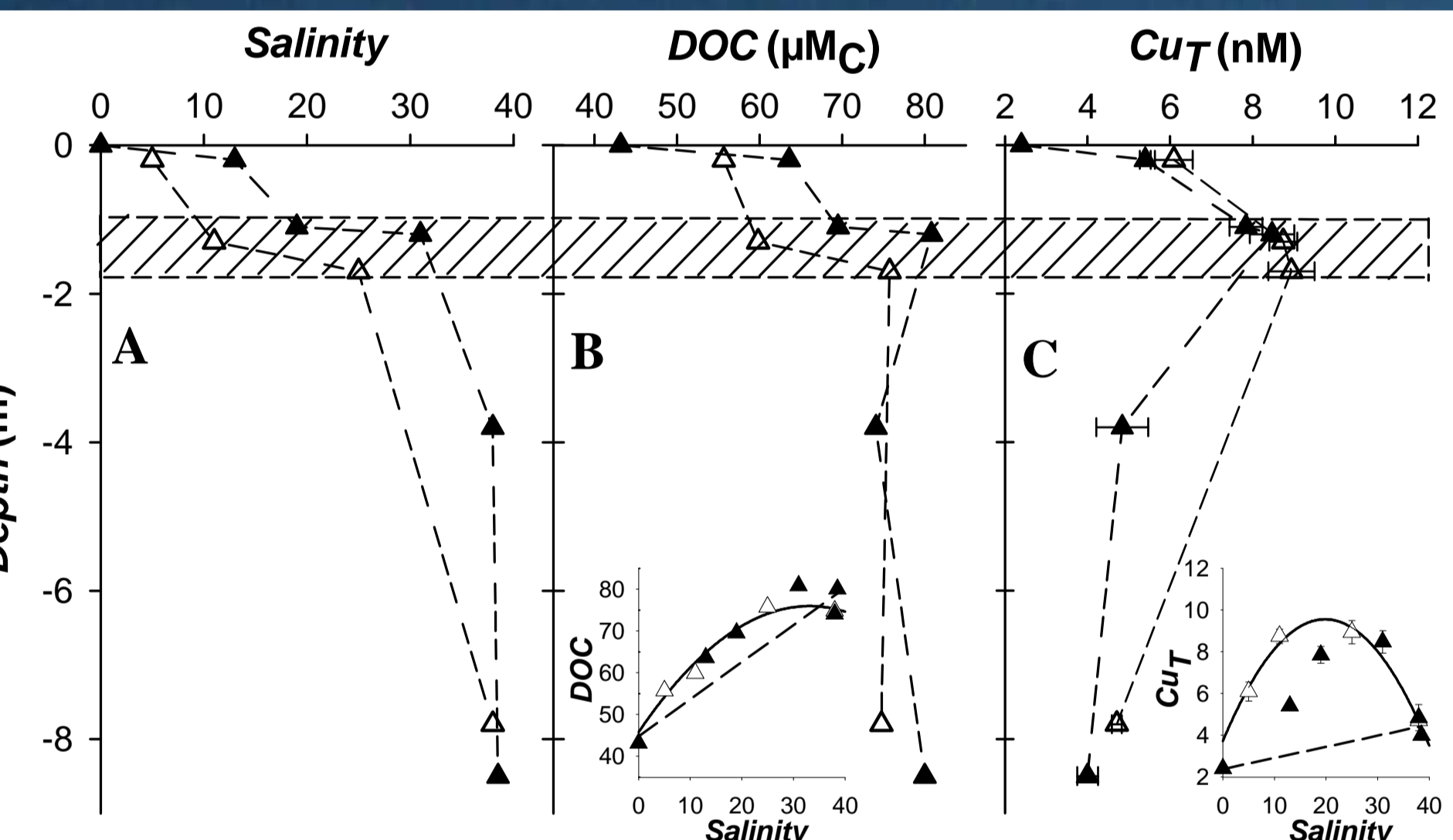


Analyse / Modélisation



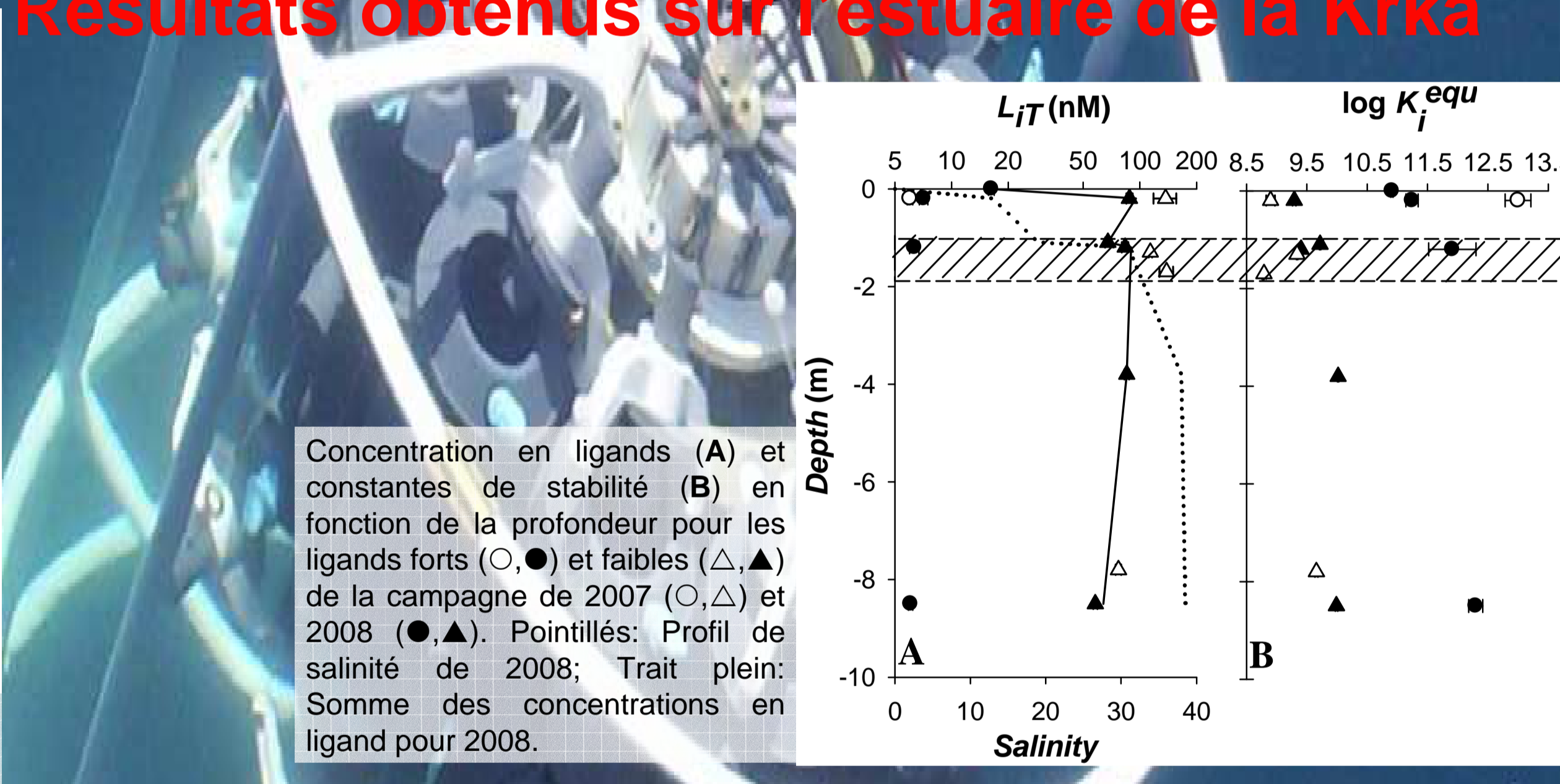
Echantillon Estuaire de la Krka 2008 de salinité 13. A - Points expérimentaux obtenus à l'équilibre (□), pointillés: droite de non complexation, trait plein: Courbe ajustée par PROSECE. B - Fitting des données cinétiques expérimentales (●) pour la 9ème addition de métal; en tirets: [métal total], trait plein: courbe ajustée, □ - données utilisées pour le fitting à l'équilibre, △ - valeur de Cu labile estimée pour un temps d'équilibre de 0s.

Résultats obtenus sur l'estuaire de la Krka



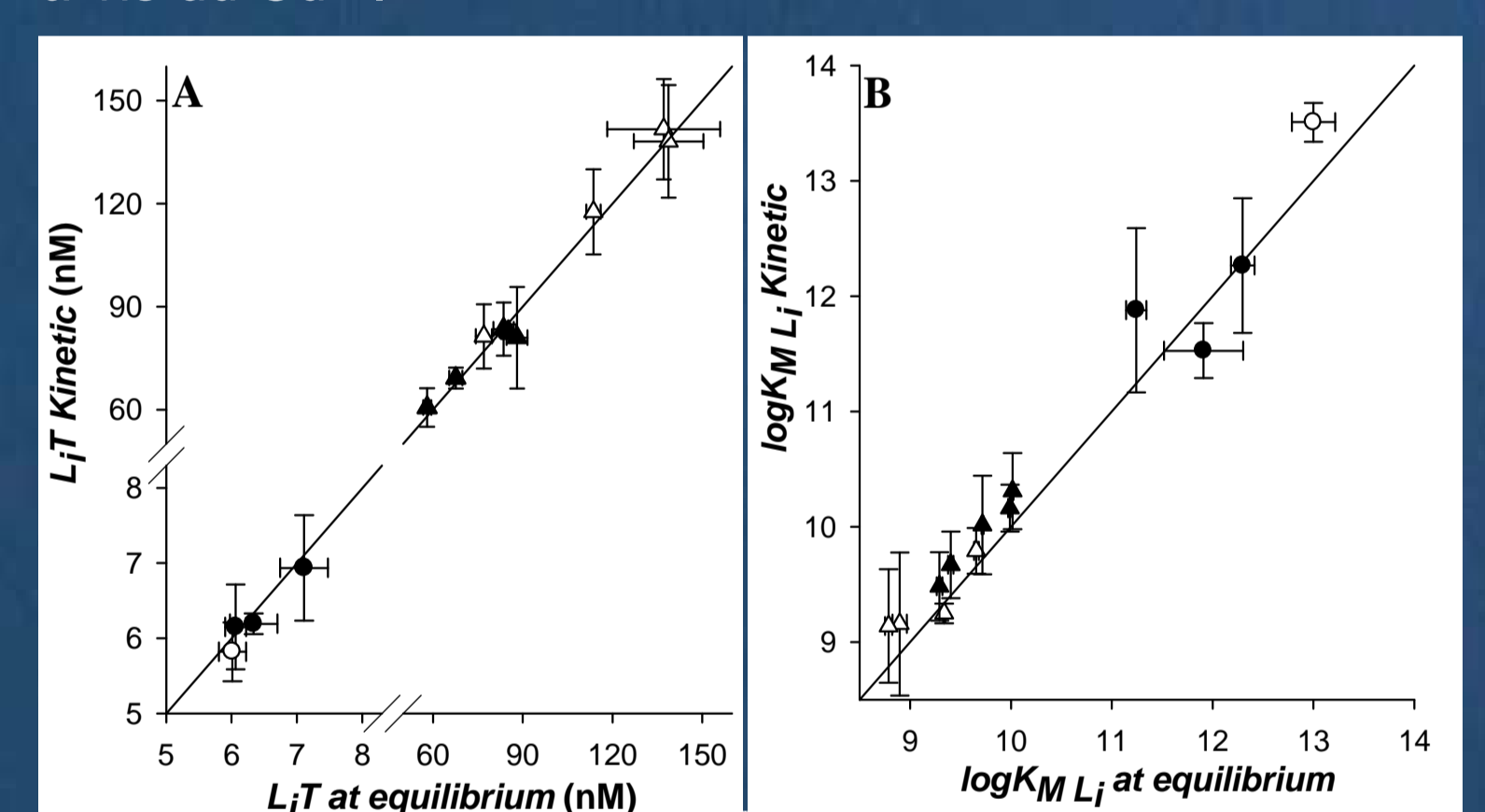
Profils de Salinité (A), COD (B) et Cu_T dissout (C) pour les échantillons de 2007 (△) et 2008 (▲) en fonction de la profondeur; zone hachurée: représentation de la couche d'interface. Encart: Même paramètres en fonction de la salinité.

L'estuaire présente une stratification très marquée avec une couche d'interface située aux alentours de -1.5m (A). Dans cette couche, une production biologique est à l'origine de l'augmentation de concentration en COD observée (B). De plus, l'augmentation du Cu_T s'explique par un désorption du Cu particulière dans le gradient de salinité.



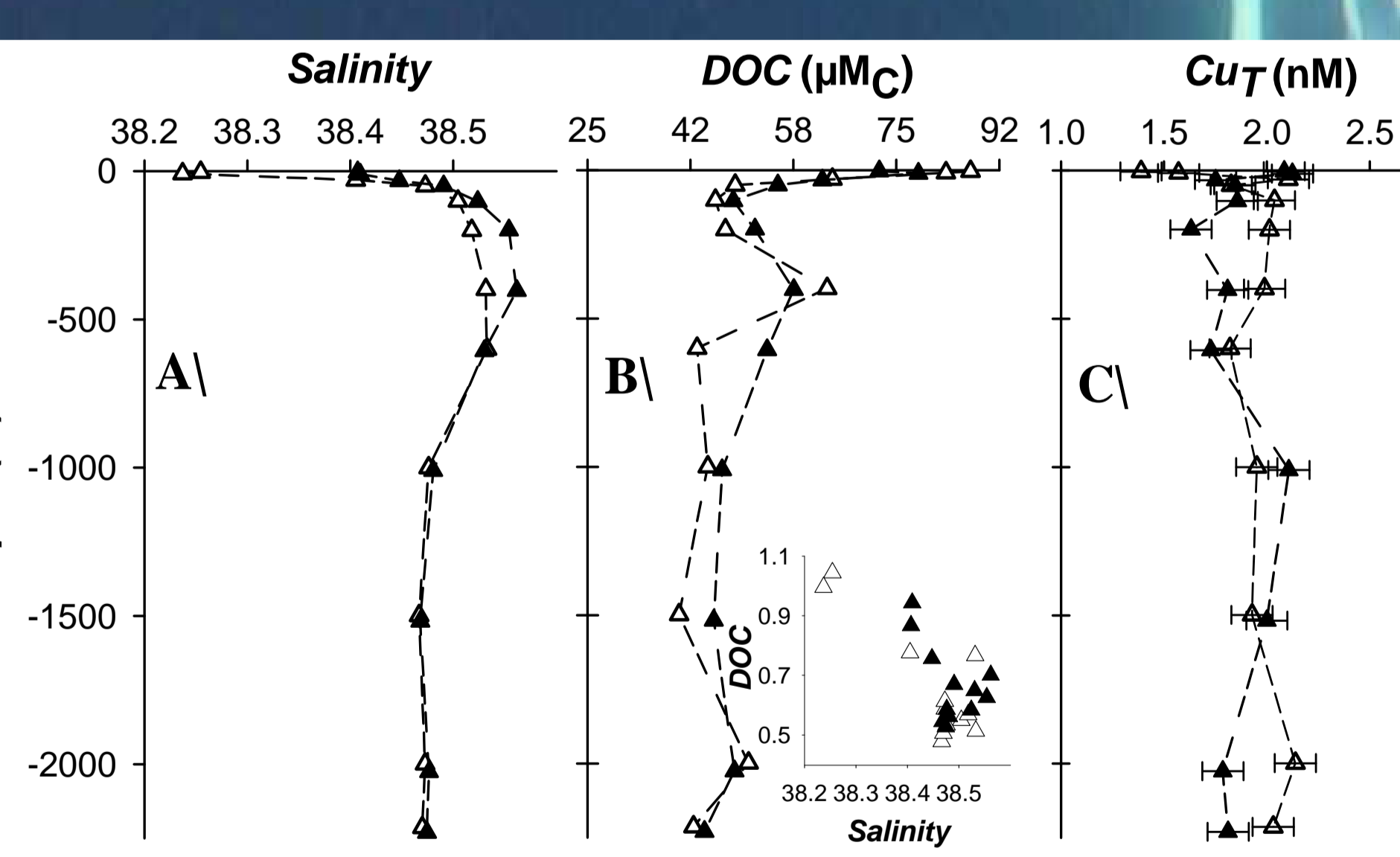
On peut observer en surface et dans la couche de mélange une augmentation de la concentration en ligand générée par une production biologique dans l'estuaire (A). La MOD présente des sites de plus en plus complexants (B) avec l'augmentation de salinité montrant une production de MOD autochtone dans le milieu marin différente de celle de l'estuaire.

Les 2 approches (à l'équilibre et cinétique) utilisées afin d'étudier les interactions MOD-Cu sur les échantillons provenant de l'estuaire de la Krka conduisent à des paramètres de complexation similaires (A, B). De plus, l'approche cinétique permet de déterminer les constantes d'association/dissociation utilisables pour prédire la réactivité temporelle de la MOD du milieu vis-à-vis du Cu²⁺.



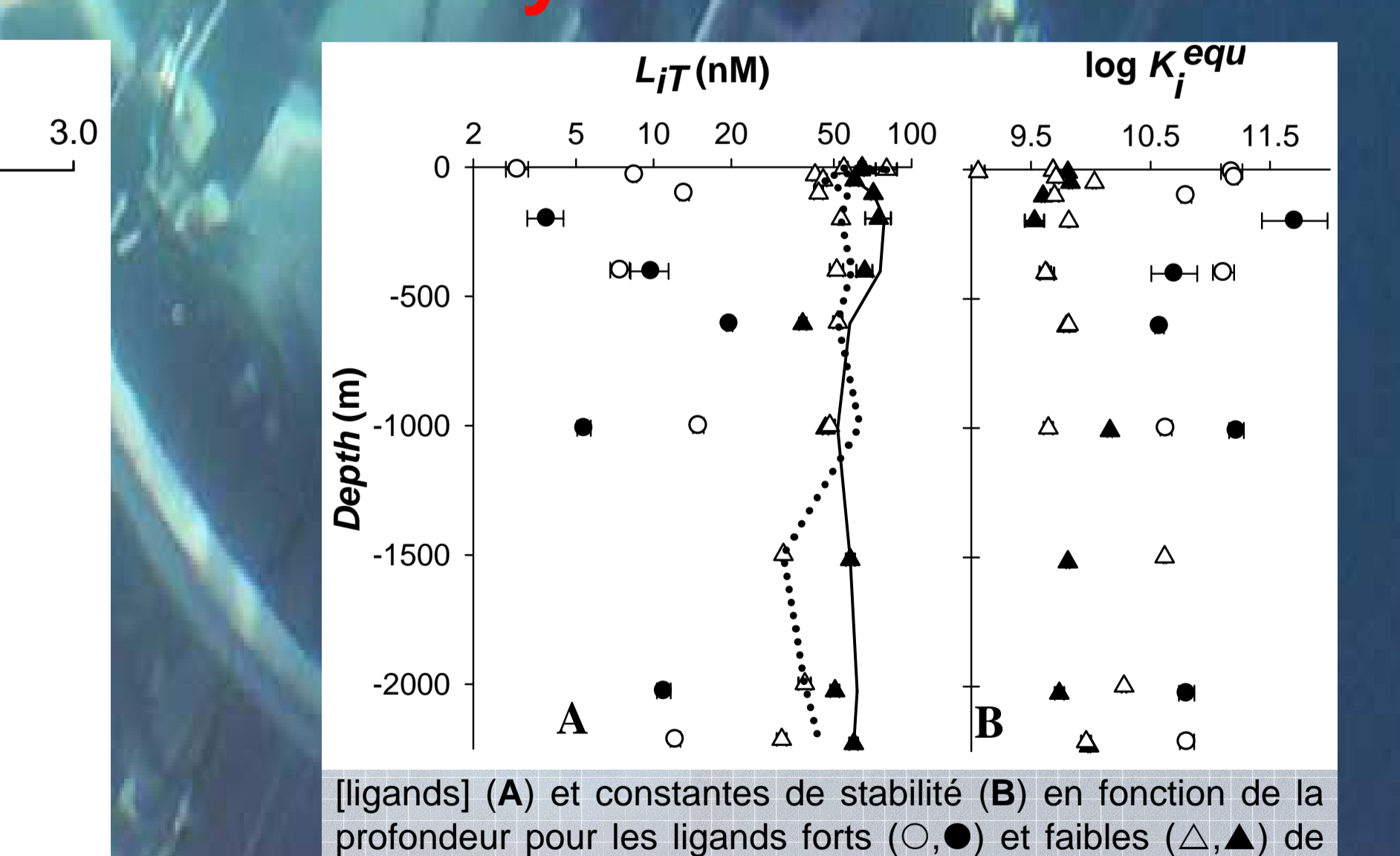
Comparaison des paramètres de complexation (A-[ligands] et B-constantes de stabilities) obtenus par approches cinétique et à l'équilibre pour les échantillons de 2007 (○,△) et 2008 (●,▲). Complexes forts (○,●) et faibles (△,▲).

Résultats obtenus sur le site Dyfamed



Profils de Salinité (A), COD (B) et Cu_T dissout (C) pour les échantillons de Mai (△) et Octobre 2008 (▲) en fonction de la profondeur; Encart: DOC en fonction de la salinité.

Les profils de salinité (A) montrent la présence de différentes masses d'eau avec un maximum de salinité dans la zone 200-400m. Le profil de carbone (B) présente un maximum en surface (avec [mai]>[octobre]) suivi d'une homogénéisation autour de 50 µM_C. Les profils de cuivre présentent eux un minimum en surface puis une concentration voisine de 2nM (C).

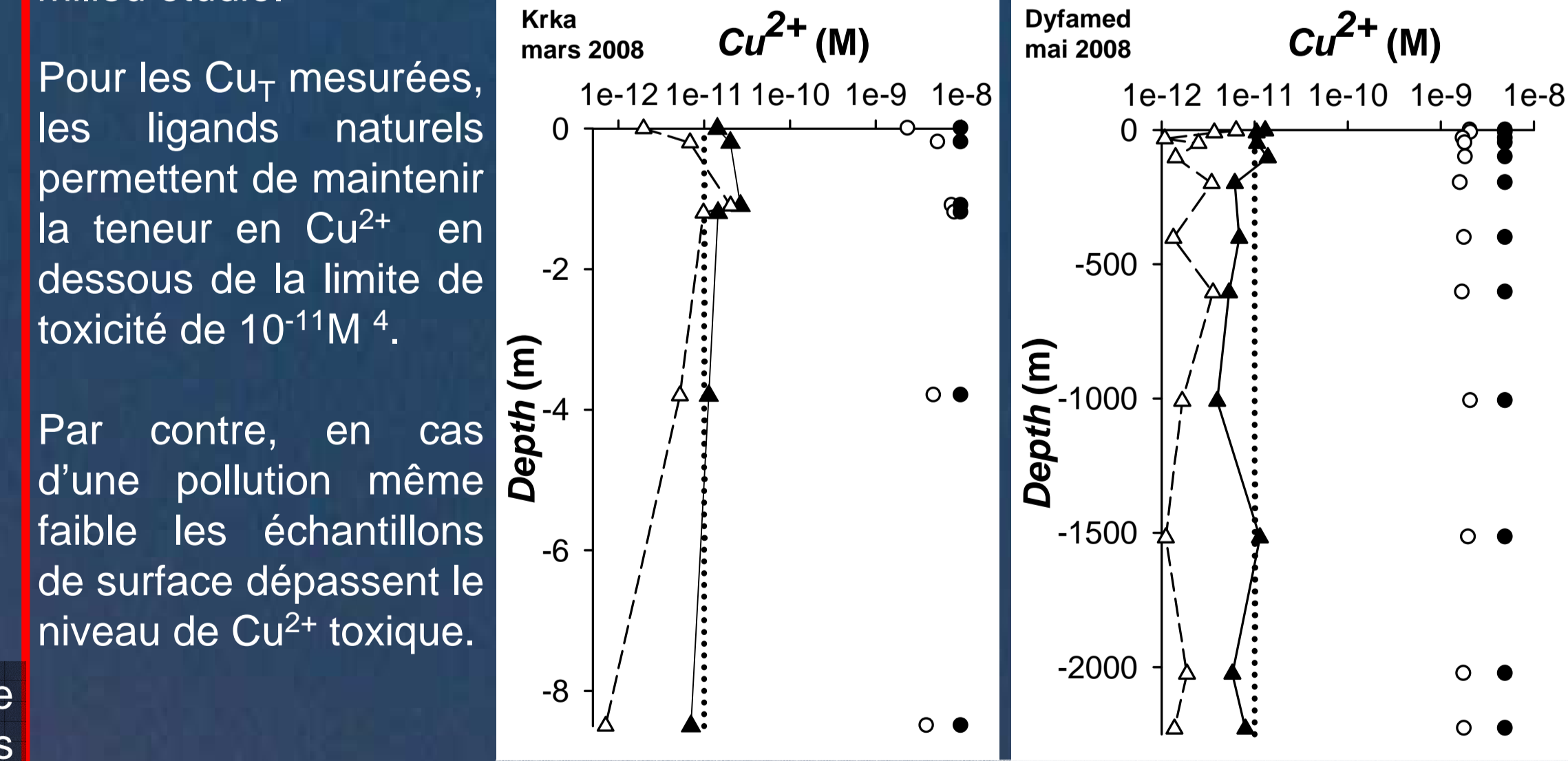


[ligands] (A) et constantes de stabilité (B) en fonction de la profondeur pour les ligands forts (○,●) et faibles (△,▲) de Mai (○,△) et Octobre 2008 (●,▲). Pointillés: Σ[L]_T pour mai 2008; Trait plein: Σ[L]_T pour octobre 2008.

En mai 2008 la Σ[L]_T est plus forte en surface, alors que le maximum est entre 100 et 400m en octobre. Les K^{equ} des ligands forts sont plus importantes dans la zone 0-200m. Ceci est probablement lié à l'activité biologique. Les valeurs de [L]_T et K^{equ} obtenues sont comparables à celles déterminées pour l'échantillon marin de la Krka.

Prédictions

Les paramètres de complexation obtenus ont été utilisés afin de simuler, à l'aide du logiciel MINEQL, la spéciation de Cu²⁺ sur chaque profil vertical sous 2 conditions de Cu_T: (1) valeurs mesurées, (2) pour une pollution représentative du milieu étudié.



Pour les Cu_T mesurées, les ligands naturels permettent de maintenir la teneur en Cu²⁺ en dessous de la limite de toxicité de 10⁻¹¹M⁴. Par contre, en cas d'une pollution même faible les échantillons de surface dépassent le niveau de Cu²⁺ toxique.

CONCLUSION

Les paramètres de complexation obtenus dans ces milieux peu eutrophisés ont été utilisés afin de prédire les niveaux de Cu²⁺ atteints dans des conditions naturelles et lors d'une faible contamination du milieu. Dans ce dernier cas, les ligands organiques naturels ne permettent pas de maintenir la teneur en Cu²⁺ inférieure à la limite de toxicité de 10⁻¹¹ M⁴. De plus, les constantes cinétiques permettent de calculer les temps nécessaires au rétablissement de l'équilibre chimique, pouvant dépasser 4h30 dans la zone de mélange de l'estuaire de la Krka. Compte tenu de la fréquence des variations hydrodynamiques observées dans un estuaire, ces temps sont non négligeables et indiquent que le milieu n'est probablement pas à l'équilibre. Cette étude montre donc le fragile équilibre existant dans ces systèmes aquatiques, et l'impact significatif que pourrait avoir une faible augmentation des teneurs en Cu_T.

BIBLIOGRAPHIE

¹ Louis Y., Garnier C., Lenoble V., Omanović D., Mounier S., Pižeta I., 2009. Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations, *Marine Environmental Research*, in press
² Garnier C., Mounier S., Benaim J.-Y., 2004. Metal logarithmic scale titration as a tool for complexing ligand distribution determination: an application by DPASV, *Environmental Technology*, 25, 589-599.
³ Garnier C., Pižeta I., Mounier S., Benaim J.-Y., Branica M., 2004. Influence of the type of titration and of data treatment methods on metal complexing parameters determination of single- and multi-ligand systems measured by stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 505, 263-275.
⁴ Sunda W.G., Tester P.A., Huntsman S.A., 1987. Effects of cupric and zinc ion activities on the survival and reproduction of marine copepods, *Marine Biology*, 94, 203-210.

Séminaire Matières organiques et environnement du 25 au 28 janvier 2009 à Sainte -Maxime