

Titre de la Thèse : Développements analytiques et caractérisation de la matière organique dans le continuum terre- mer.

Acronyme : DACODAC

Directeur et co-directeurs de la thèse : Ricardo RISO ; Benoît PERNET-COUDRIER

Email : ricardo.riso@univ-brest.fr benoit.pernet-coudrier@univ-brest.fr

Cadre programmatique : projet FP7-PEOPLE-2012-CIG 333747 DYNAMITE

Présentation détaillée du projet :

Contexte :

La matière organique (MO) est généralement perçue par les scientifiques et les acteurs publics ou privés de la gestion de l'eau, comme un mélange complexe et hétérogène, de substances ayant des propriétés relativement diverses et donc imprévisibles. Les nombreux acronymes et les multiples méthodes potentiellement disponibles pour décrire cette MO renforcent ce constat. Il en résulte que la MO est souvent mesurée par des techniques globales, comme le carbone organique dissous (COD) ou total (COT) ou à travers des propriétés spécifiques (absorption UV, fluorescence, etc.). Étant donné que les propriétés des composés de la MO varient considérablement, il n'est pas surprenant que ces approches « aveugles » donnent souvent des résultats qui dépendent de l'origine de l'échantillon et/ou de la procédure d'analyse utilisée, ce qui rend l'inter-comparaison d'échantillons et également la compréhension des données difficiles. Dans ce contexte, le groupe « chimie marine » du LEMAR a récemment développé et/ou mis en œuvre de nouvelles techniques analytiques originales et complémentaires par électrochimie et par chromatographie.

L'approche électrochimique, de mise en œuvre simple et rapide, est basée sur la redissolution cathodique (DP-CSV differential pulse cathodic stripping voltammetry) de composés organiques préalablement adsorbés sur une électrode à goutte de mercure. Cette méthode (Pernet-Coudrier, et al., 2013) permet de caractériser et de doser simultanément les substances humiques et 4 autres composés soufrés : la cystéine, l'acétylcystéine, la glutathione, le thioacétamide et la thiourée. Cette technique a été appliquée avec succès dans le cadre de la thèse de Lauriane Marie 2013-2016, (projet CAMELEON cofinancé par la Région Bretagne et l'Université de Bretagne Occidentale) pour évaluer la variabilité spatio-temporelle de la MO dissoute dans 4 systèmes fluviaux et estuariens bretons soumis à différentes pratiques agricoles (Marie *et al.*, 2015, Marie *et al.*, en préparation). Ce travail a permis de mettre en évidence des phénomènes importants en termes de sources et de modification de la matière organique dissoute (MOD) dans le continuum terre-mer. En effet d'importants échanges dissous/particulaire ont été repérés comme la dissolution de substances humiques lors du lessivage des sols, la floculation des substances humiques à l'approche de la zone estuarienne salée, et le relargage de composés soufrés lors d'efflorescences phytoplanctonique.

L'autre approche, basée sur la séparation des composés organiques par chromatographie liquide d'exclusion de taille couplée aux détecteurs UV, carbone et azote organique (LC-OCD-OND) a été récemment mis au point (Huber *et al.*, 2011) afin de déterminer l'empreinte digitale de la MO. La combinaison des différents détecteurs permet de subdiviser la MO d'un échantillon d'eau en 6 fractions attribuées à des classes spécifiques de composés: les biopolymères, les substances humiques, les blocs de construction des substances humiques, les acides de faibles poids moléculaires, les molécules neutres de faibles poids moléculaires et les composés hydrophobes. Cet outil analytique a été récemment acquis (2014) dans le cadre d'un projet européen FP7-PEOPLE-2012-CIG 333747 DYNAMITE et de co-financements suivants : Région Bretagne, Conseil Général du Finistère, Brest Métropole et Université de Bretagne Occidentale.

La comparaison préliminaire des données obtenues à l'aide des deux approches analytiques permet de caractériser plus finement la MO au niveau moléculaire mais aussi suggère des informations jusqu'alors inconnues, i.e, le couplage LC-OCD/DP-CSV pourrait permettre de connaître l'origine et la nature de certaines molécules (lessivage des sols, épandages agricoles, eaux souterraines, etc.).

Sur la base des travaux précédents, le projet de thèse sera divisé en 2 axes ; l'un à caractère analytique et l'autre essentiellement environnemental :

Objectifs

Axe A : Comparaison d'outils analytiques

(i) Comparaison de la DP-CSV et de la LC-OCD

Les deux techniques permettent de mesurer la famille des substances humiques. Les valeurs obtenues par DP-CSV diffèrent de la technique par LC-OCD en raison d'un problème de calibration. Il s'agit de travailler sur différents étalons qui permettront de retrouver la même quantification mais surtout de donner une information sur l'origine des substances humiques en milieu fluvio-estuarien.

(ii) Comparaison avec d'autres techniques analytiques

Une étude bibliographique déterminera les techniques analytiques récentes (ad-CSV, Fluorescence Excitation-Emission Matrix, etc.) pouvant apporter des informations complémentaires à la DP-CSV et LC-OCD. La comparaison de ces techniques pourra permettre d'ajouter un troisième détecteur à la LC-OCD afin d'augmenter son potentiel analytique dont le but final est de mieux comprendre les sources et le devenir de cette MO dans le milieu naturel.

Axe B : Etude de la matière organique particulaire (MOP)

(i) Adaptation de la DP-CSV et LC-OCD pour l'analyse de la MOP

La DP-CSV et la LC-OCD sont deux techniques adaptées pour l'analyse de la matière organique dissoute. Il faudra donc d'adapter des protocoles d'extraction existants pour analyser les substances humiques et les composés soufrés de la MOP par DP-CSV et LC-OCD.

(ii) Caractérisation des processus de floculation dans le continuum fluvio-estuarien

Il s'agit pour la première fois d'étudier les processus de floculation des substances humiques en milieu estuarien à la fois dans les fractions dissoute et particulaire. A l'aide du développement analytique précédent, un bilan des substances humiques dissoutes et particulaires sera réalisée sur l'estuaire de l'Aulne.

(iii) Etude préliminaire des composés soufrés relargués au cours d'une efflorescence phytoplanctonique

Différentes études ont montré la production de composés soufrés au cours d'efflorescence phytoplanctonique. Grâce au développement analytique B(i) appliqué à des échantillons de cultures au laboratoire, il sera possible d'identifier les composés soufrés produits lors d'une efflorescence phytoplanctonique et d'identifier le(s) mécanisme(s) responsable(s) de leur libération dans le milieu (exsudation, lyse de la cellule, etc.).

Collaborations nationales et internationales envisagées :

Gilles Varrault (LEESU – Université Paris-Est)

Stéphane Mounier (PROTEE – Université Sud-Toulon-Var)

Pascal Salaun (Department of earth and ocean sciences - University of Liverpool, UK)

Références :

- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., et Pronk, W.. (2011). "Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)." *Water Research* 45(2): 879-885.
- Marie, L., Pernet-Coudrier, B, Waeles, M., et Riso R., (2016). "Seasonal variations and mixing behaviour of glutathione, thioacetamide and fulvic acids in a temperate macrotidal estuary (Aulne, NW France)." *Estuarine Coastal and Shelf Science, en préparation*
- Marie, L., Pernet-Coudrier, B, Waeles, M., Gabon, M., et Riso R., (2015). "Dynamics and sources of reduced sulfur, humic substances and dissolved organic carbon in a temperate river system affected by agricultural practices." *Science of The Total Environment* 537: 23-32.
- Pernet-Coudrier, B., B, Waeles, Filella, M., Quentel, F., et Riso R., (2013). "Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV." *Science of The Total Environment* 463–464(0): 997-1005.