

50376  
1996  
462

Numéro d'ordre : 1914

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

par

**BODINEAU LAURENT**

pour obtenir le grade de docteur en chimie  
(mention: spectrochimie-molécules-solides-réactivité)



*sujet de la thèse:*

**ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE**

**(constituants élémentaires et composés lipidiques)**

**EN MANCHE ET DANS L'ESTUAIRE DE LA SEINE**



soutenue le 20 décembre 1996 devant le jury composé de:

- Président:** M. Alain SALIOT, Professeur à l'Université PARIS VI, Paris
- Rapporteurs :** M. Rémi W. P. M. LAANE, Senior research au RIKZ, La Haye  
M. Pierre LE CORRE, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, Brest
- Examineurs:** M. Josep M. BAYONA, Directeur de recherche au CID-CSIC, Barcelone  
M. Guy THOUMELIN, Maître de Conférences à l'USTL, Lille  
M. Michel WARTEL, Professeur à l'USTL, Lille (Directeur de thèse)

B.U. LILLE I



D 030 099622 8

## AVANT-PROPOS

*Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, sous la direction de Monsieur le Professeur Wartel. C'est l'occasion pour moi de le remercier très sincèrement pour la confiance qu'il m'a réservée depuis mon arrivée à Lille en septembre 1992 et pour l'aide permanente, tant matérielle que scientifique, qu'il m'a apportée.*

*Monsieur Saliot, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI et dont les travaux font autorité dans le domaine des marqueurs biogéochimiques, me fait un grand honneur en présidant ce jury. Je lui exprime mes remerciements les plus vifs pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Les très nombreuses publications qui émanent du groupe de recherche qu'il anime m'ont constamment guidé durant ces années et ces papiers resteront pour moi des références incontournables.*

*Monsieur Rémi Laane, senior research scientist au sein de la section chimie de l'environnement au National Institute for Coastal and Marine Management (RIKZ) à La Haye, a accepté la charge d'être rapporteur et de juger ce travail. Je veux l'en remercier chaleureusement.*

*Monsieur Pierre Le Corre, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale à Brest, a également accepté d'être un des rapporteurs de cette thèse. Je veux l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à juger ce travail.*

*Monsieur Josep Bayona, Directeur de recherche au département de chimie de l'environnement au Centro de Investigacion y Desarrollo du Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (CID-CSIC) de Barcelone, dont j'apprécie particulièrement sa présence dans ce jury; je l'en remercie très vivement.*

*Enfin, Monsieur Thoumelin, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, m'a encadré durant ces recherches avec sympathie et bonne humeur. J'ai particulièrement apprécié ses grandes qualités de pédagogue au cours de mon long apprentissage mais aussi j'ai pu profiter de ses compétences de bureau, de labo, de terrain et de bateau... Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance et qu'il trouve ici mes plus sincères remerciements.*

*Je n'oublie pas tous les membres du laboratoire de Chimie Analytique et Marine : ses enseignants-chercheurs, son personnel technique et administratif et ses nombreux thésards pour l'aide apportée au cours de mon séjour.*

*La réalisation matérielle de ce mémoire doit beaucoup à Christine Grare et à Fabrice Gouvenel que je remercie chaleureusement pour leur aide efficace lors des dernières semaines.*

*J'associe également à ces remerciements les stagiaires, travailleurs dans l'ombre souvent oubliés, sans qui une partie des données expérimentales n'auraient pu être collectées et notamment Cécile Vanriest et Frédéric Hamoud.*

*Je remercie également le CNRS et la Région Nord-Pas de Calais pour l'aide financière qu'ils m'ont octroyée pendant 2 années.*

*Je tiens également à remercier les collègues des différentes équipes qui ont participé à Fluxmanche II et plus particulièrement Daniel Bentley (Intechmer, Cherbourg), Robert Lafite et Jean-Paul Dupont (Université de Rouen) ainsi que Peter Statham (Southampton Oceanographic Center) et son équipe sympathique (Adonis, Julia, Magalie, Virginie...). Que M.M. L. A. Romaña et A. Ficht soient également remerciés pour leur support matériel et technique mis à disposition au cours du programme Seine-Aval.*

*Dans ces remerciements, je ne peux oublier tous les membres d'équipage des navires océanographiques (Côte d'Aquitaine, Côte de Normandie, Noroit, Plutéus, Sepia II, Thalia) qui m'ont toujours accueilli avec sympathie et qui se sont acquittés des travaux à la mer dans toutes les conditions...*

*Que ma famille (parents, frères et sœur) trouve ici une partie de mes remerciements pour m'avoir largement encouragé et constamment soutenu pendant toutes ces années d'étude. Enfin, je remercie toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont soutenu durant ce travail.*

*J'ai également une pensée toute particulière pour ma fille Maïa qui n'a pas toujours trouvé un papa assez attentif et disponible.*

## *SOMMAIRE*

### **INTRODUCTION**

1

### **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA MATIERE ORGANIQUE DANS LE MILIEU MARIN; LES LIPIDES ET LEUR UTILISATION EN TANT QUE MARQUEURS BIOGEOCHIMIQUES**

<b>1.1 Introduction - Le cycle du carbone</b>	<b>7</b>
<b>1.2 La matière organique en milieu marin</b>	<b>7</b>
<b>A - Les origines de la matière organique</b>	<b>9</b>
<b>a - la matière organique autochtone</b>	<b>9</b>
<b>b - la matière organique allochtone</b>	<b>11</b>
<b>B - Cycles biogéochimiques de la matière organique</b>	<b>13</b>
<b>C - Nature de la matière organique</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Composante lipidique - Traceurs biogéochimiques</b>	<b>19</b>
<b>A - Catégories des lipides chez les organismes</b>	<b>19</b>
<b>B - Marqueurs biogéochimiques : cas des acides gras (AG) et des stérols (ST)</b>	<b>23</b>
<b>a - marqueurs des sources</b>	<b>23</b>
<b>b - traceurs de l'évolution</b>	<b>29</b>
<b>C - Etudes biogéochimiques de la matière organique en milieu estuarien (état des connaissances)</b>	<b>33</b>
<b>1.4 Conclusion - résumé</b>	<b>39</b>

### **CHAPITRE II : MATERIEL & METHODES**

<b>2.1 Prélèvements</b>	<b>43</b>
<b>2.2 Dosage des constituants principaux de la matière organique</b>	<b>43</b>

B - Dosage du carbone organique dissous (COD)	47
C - Dosage de la chlorophylle et des phéopigments	51
2.3 Dosage des lipides	53
A - Extraction	53
B - Méthylation	55
C - Préséparation par CLHP	57
D - Analyse par CPG	59
a - dosage des acides gras	61
b - dosage des stérols	61
E - Identification par CPG/SM	63
2.4 Reproductibilité	71

### **CHAPITRE III : VARIATIONS SAISONNIERES ET FLUX DE MATIERE ORGANIQUE EN MANCHE**

3.1 Introduction	75
3.2 Présentation du site d'étude - Bilan des études antérieures - Echantillonnage	75
3.3 Variations de température, salinité, densité, MeS et chlorophylle <i>a</i>	81
3.4 Variations du COP et COD	85
3.5 Flux de matière organique vers la Manche orientale	91
3.6 Variations saisonnières des différentes sources de MOP	97
3.7 Variations spatiales des sources de MOP observées en septembre 1994	105
3.8 Conclusion - résumé	115

### **CHAPITRE IV: ORIGINES ET TRANSPORT DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS L'ESTUAIRE DE LA SEINE - ROLE DU BOUCHON VASEUX**

4.1 Introduction	121
4.2 Le milieu estuarien	121
4.3 L'estuaire de la Seine	125
A - Cadre géographique	125
B - Cadre hydrodynamique	127

C - Dynamique sédimentaire	131
4.4 Echantillonnage	135
4.5 Résultats	137
A - Variations de la salinité	137
B - Variations des MeS	139
C - Variations du COP et relation COP - MeS	143
a - variations du COP	143
b - relation linéaire entre COP et MeS	143
D - Variations du COD	145
E - Variations du rapport C/N	149
F - Variations de la chlorophylle, des phéopigments, du COP algal et de l'O <sub>2</sub> dissous en étiage	151
G - Variations des AG et ST totaux	153
a - AG et ST particulaires	153
b - AG et ST dissous	153
H - Variations de la contribution des sources de MOP	155
I - Comparaison des variations individuelles des AG et ST particulaires en crue et en étiage à la B26	165
a - AG particulaires	167
b - ST particulaires	169
4.6 Conclusion - résumé	171
<u>CONCLUSION</u>	175
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	181
<u>ANNEXES</u>	203

## INTRODUCTION:

La matière organique présente dans l'eau de mer peut avoir une origine marine ou terrestre. La fraction marine (autochtone) est constituée par les organismes vivants et les produits issus de leur métabolisme ou de leur décomposition. La fraction terrestre (allochtone) provient essentiellement des végétaux supérieurs, mais aussi, dans les zones habitées, des rejets domestiques, industriels et agricoles. Globalement au niveau des océans, les apports allochtones sont peu importants par rapport à la quantité produite *in situ*. Cependant une situation différente apparaît en zone côtière où les apports continentaux, y compris ceux dus à l'activité humaine, ont une influence indéniable.

La matière organique peut être divisée en matière organique dissoute (MOD) et matière organique particulaire (MOP). Ces deux fractions, généralement mesurées sous forme de carbone organique dissous (COD) et de carbone organique particulaire (COP), sont d'importances inégales. Dans les eaux océaniques, le COD représente en moyenne 80 % du carbone organique total et le COP 20 % (Chester, 1990). Cependant dans les eaux côtières, la proportion de COP peut devenir plus importante et ceci en raison d'un développement phytoplanctonique plus important, des apports continentaux et aussi à cause des plus fortes turbulences qui remettent en suspension les particules sédimentées.

Les estuaires peuvent être définis comme des filtres vis à vis des apports fluviaux. Ces filtres agissent *via* un changement de la répartition entre la phase dissoute et particulaire dans la zone de mélange des eaux douces et salées. Cette modification est due soit à des processus physico-chimiques, soit à des processus biologiques. L'importance de cette transformation est typique de chaque estuaire car elle dépend de nombreux facteurs tels que le régime hydrologique de l'estuaire, le temps de résidence des eaux, la production primaire, etc... (Chester, 1990). Les comportements du COD et du COP en milieu estuarien sont encore relativement peu connus. Des données contradictoires existent par exemple quant à la conservativité ou à la non-conservativité du COD. Par ailleurs, on estime généralement que la fraction labile, c'est à dire aisément dégradable du COP, est dégradée dans l'estuaire ; la fraction réfractaire étant seule susceptible d'atteindre les sédiments du milieu océanique (Chester, 1990).

L'étude du devenir du COP et du COD en milieu estuarien et côtier est cependant essentielle si l'on veut mieux comprendre le cycle du carbone et en particulier si l'on veut quantifier les flux de carbone entre les continents et l'océan. Un des moyens pour y parvenir est d'identifier les différentes sources de matière organique et d'évaluer leurs importances respectives. Ceci peut être réalisé grâce à





l'utilisation des marqueurs biochimiques, en particulier lipidiques. Cette dernière approche a été utilisée lors de notre travail qui a eu deux objectifs principaux : d'une part l'étude des flux et de la composition en MOD et MOP entrant en Manche orientale; d'autre part l'étude du transport à court terme de la matière organique dans l'estuaire de la Seine.

Le premier chapitre de ce mémoire résume dans un premier temps les connaissances relatives aux origines de la matière organique en milieu marin et à son cycle biogéochimique. Dans un second temps, la notion de marqueurs biochimiques est présentée et l'utilisation des acides gras (AG) et des stérols (ST) pour identifier les sources de la matière organique et étudier son évolution, est explicitée. Enfin, les principaux résultats issus de travaux récemment réalisés en milieu estuarien sont brièvement présentés.

Ensuite, les différentes méthodes analytiques employées au cours de cette étude sont décrites. Deux approches complémentaires ont été utilisées : d'une part l'analyse des constituants élémentaires et d'autre part l'analyse spécifique des acides gras et des stérols.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la matière organique réalisée dans le cadre du programme européen *Fluxmanche II* (MAST) dont l'objectif essentiel est de quantifier les flux de métaux et de matière organique entrant en Manche orientale. Les flux de COD et de COP ont été estimés ainsi que les variations saisonnières des différentes sources de matière organique.

Enfin dans le cadre du programme SEINE-AVAL, nous avons étudié le transport à court terme, au cours d'un cycle de marée, de la matière organique dans l'estuaire et ceci dans des conditions hydrodynamiques différentes.



**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA MATIERE ORGANIQUE DANS LE MILIEU MARIN; LES LIPIDES ET LEUR UTILISATION EN TANT QUE MARQUEURS BIOGEOCHIMIQUES**

<b>1.1 Introduction - Le cycle du carbone</b>	<b>7</b>
<b>1.2 La matière organique en milieu marin</b>	<b>7</b>
<b>A - Les origines de la matière organique</b>	<b>9</b>
<b>a - la matière organique autochtone</b>	<b>9</b>
<b>b - la matière organique allochtone</b>	<b>11</b>
<b>B - Cycles biogéochimiques de la matière organique</b>	<b>13</b>
<b>C - Nature de la matière organique</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Composante lipidique - Traceurs biogéochimiques</b>	<b>19</b>
<b>A - Catégories des lipides chez les organismes</b>	<b>19</b>
<b>B - Marqueurs biogéochimiques : cas des acides gras (AG) et des stérols (ST)</b>	<b>23</b>
<b>a - marqueurs des sources</b>	<b>23</b>
<b>b - traceurs de l'évolution</b>	<b>29</b>
<b>C - Etudes biogéochimiques de la matière organique en milieu estuarien         (état des connaissances)</b>	<b>33</b>
<b>1.4 Conclusion</b>	<b>39</b>

---

Type de réservoir		Quantité (10 <sup>18</sup> g de carbone)	Référence
<i>Roches sédimentaires</i>			
Minéral	carbonates	60000	Berner (1989)
Organique	pétrole, charbon, etc...	15000	Berner (1989)
<i>Réservoirs réactifs (de surface)</i>			
Minéral	carbone inorganique dissous marin	38	Olson <i>et al.</i> (1985)
	carbonate du sol	1.1	Olson <i>et al.</i> (1985)
	CO <sub>2</sub> atmosphérique	0.66	Olson <i>et al.</i> (1985)
Organique	matière humique	1.6	Olson <i>et al.</i> (1985)
	végétaux terrestres	0.95	Olson <i>et al.</i> (1985)
	carbone organique dissous marin	0.6	Williams et Druffel (1987)
	sédiment marin superficiel	0.15	Emerson et Hedges (1988)

Tableau 1: principaux réservoirs de carbone organique et inorganique, d'après Hedges (1992).

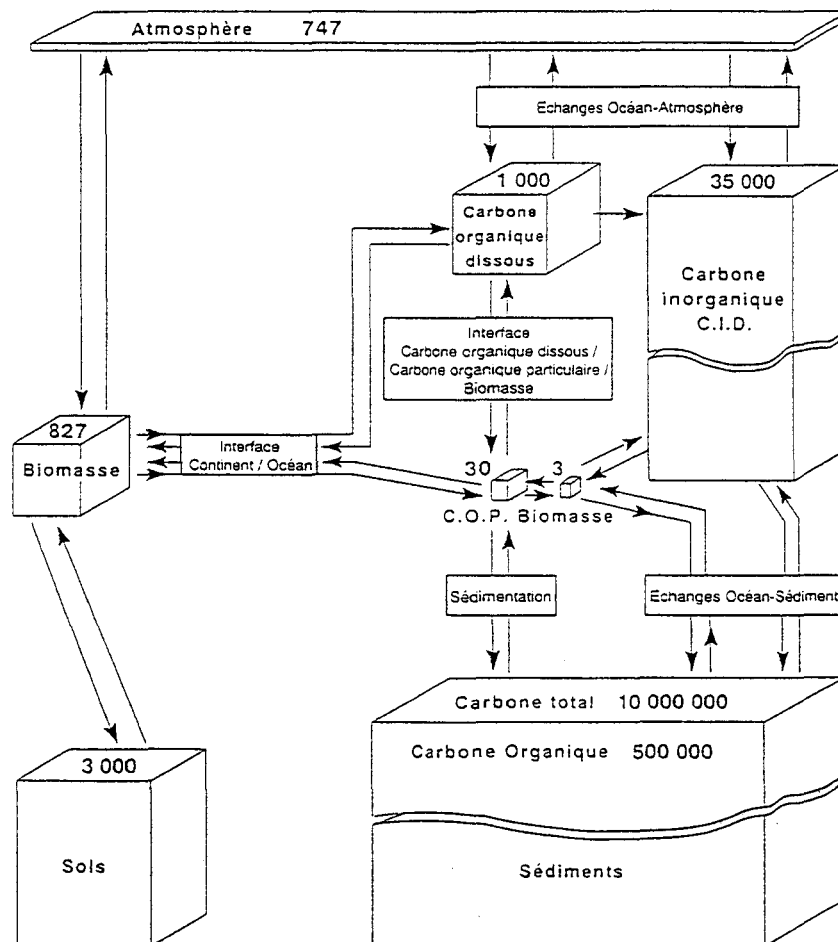


Figure 1: principaux réservoirs de carbone et interfaces clés (le stock de carbone de chaque réservoir est donné en 10<sup>9</sup> tonnes), d'après Saliot, 1994.

## 1.1 Introduction - Le cycle du carbone

Le carbone est un élément rare de la Terre car il n'occupe que la 17<sup>ème</sup> place dans l'échelle d'abondance des éléments de son écorce. Bien que présent en abondance modeste, il joue un rôle fondamental, s'échangeant entre les mondes minéraux et organiques, inerte et vivant, dans des processus complexes appelés globalement cycle du carbone (Saliot, 1994).

Le cycle du carbone est au centre des études menées en biogéochimie organique marine. Les organismes vivants sont essentiellement constitués d'eau et de composés carbonés. Aussi le cycle du carbone est-il primordial pour le développement de la vie. Par ailleurs, il est aussi impliqué dans différents problèmes environnementaux tels que l'évolution de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique et les échanges entre l'atmosphère et l'océan, la maturation de la matière organique dans les sédiments (kérogène et éventuellement charbon et pétrole) lors de la diagénèse.

Sur la Terre, les plus grandes quantités de carbone se trouvent dans les roches sédimentaires, situées dans la croûte terrestre. Le carbone s'y trouve soit sous forme inorganique (carbonates) soit sous forme organique (kérogène, charbon, pétrole). Les autres réservoirs sont beaucoup plus modestes (Fig. 1 et Tab. 1). Les principaux réservoirs océaniques de carbone sont par ordre d'importance le carbone inorganique dissous (CID), le carbone organique dissous (COD), le carbone organique particulaire (COP) et la biomasse. Si celle-ci est une entité très minoritaire, elle est cependant essentielle puisque c'est elle qui assure le fonctionnement du cycle du carbone grâce à l'élaboration des molécules organiques *via* la photosynthèse et grâce à l'utilisation du carbone inorganique dissous, ce qui a un effet de « pompe biologique » vis à vis du CO<sub>2</sub> atmosphérique.

## 1.2 La matière organique en milieu marin

On peut tout d'abord noter ici que pour des raisons d'ordre pratique, la matière organique est généralement divisée en deux fractions (Chester, 1990):

- celle qui passe à travers un filtre de 0.45 µm qui inclut les composés réellement dissous du point de vue chimique ainsi que, au moins partiellement, les colloïdes. Cette fraction est appelée matière organique dissoute (MOD) et son contenu en carbone est classé comme carbone organique dissous (COD),



- celle qui reste sur le filtre qui est qualifiée de matière organique particulaire (MOP).  
Son contenu en carbone est qualifié de carbone organique particulaire (COP).

## **A - Les origines de la matière organique**

Dans l'océan la matière organique peut être divisée en deux catégories :

- la matière organique autochtone, c'est à dire provenant de sources internes,
- la matière organique allochtone issue des sources externes.

### **a - la matière organique autochtone**

Le principal mécanisme de production de la matière organique dans l'océan est la photosynthèse *in situ* du phytoplancton dans la zone euphotique. La production primaire est le premier maillon de la chaîne alimentaire océanique qui comprend d'autres niveaux trophiques dans lesquels interviennent les organismes animaux herbivores, détritivores ou carnivores. L'évaluation de la production de l'écosystème marin est comprise entre 200 et  $1260 \times 10^8$  tC/an avec une moyenne de  $400 \times 10^8$  tC/an (Saliot, 1994 et références citées).

Moins de 10 % de la MOP produite en surface échappe au broutage zooplanctonique et à la dégradation bactérienne (Bishop *et al.*, 1978; Knauer et Martin, 1981). Son transfert vers les profondeurs jusqu'au sédiment permet d'assurer un apport significatif en matière organique labile pour les populations benthiques (Wakeham *et al.*, 1980, 1984) mais aussi de contrôler les vitesses et les mécanismes des processus de reminéralisation ainsi que de l'état d'oxydo-réduction de la couche superficielle du sédiment. Parmi les mécanismes impliqués dans le transfert rapide de la MOP à travers la colonne d'eau, les pelotes fécales produites par le zooplancton jouent un rôle primordial (Deuser, 1986, Fowler et Knauer, 1986; Wakeham et Canuel, 1988), de même que les agrégats macroscopiques qualifiés de neige marine (Méjanelle *et al.*, 1995) et les débris squelettiques issus du plancton (Honjo, 1980). La MOD autochtone quant à elle provient essentiellement de l'exsudation du phytoplancton, de l'excrétion du zooplancton et aussi de la décomposition des organismes planctoniques.





Le COP représente en moyenne 10 à 20 % du carbone organique total au niveau de l'océan (MacKinnon, 1981). Il est étroitement lié à la production primaire. C'est ainsi que la proportion du COP phytoplanctonique vivant peut atteindre 20 à 50 % du COP total en zone oligotrophe et jusqu'à 90 % dans les zones côtières de fortes productivités. Les niveaux de concentration du COP varient donc selon la localisation géographique et selon les saisons. MacKinnon (1981) rapporte des concentrations en COP variant entre 10 et 1000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  pour des eaux de surface récoltées en différents points du globe. Cependant les concentrations dans les eaux océaniques profondes sont relativement homogènes et voisines de 20  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Cauwet, 1978). Dans les eaux côtières, les variations du COP sont encore plus importantes que dans les eaux océaniques. C'est ainsi que, par exemple des teneurs supérieures à 2000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  ont été mesurées en Manche orientale lors du bloom printanier de *Phaeocystis* (Bodineau, 1993).

Le COD qui constitue 80 à 90 % du carbone organique total, présente une gamme de concentrations plus restreinte que le COP. Celle-ci varie de 0.3 à 2.4  $\text{mg.l}^{-1}$  pour les eaux de surfaces et de 0.2 à 0.8  $\text{mg.l}^{-1}$  pour les eaux profondes. Si les concentrations en COD sont relativement constantes, elles peuvent néanmoins être affectées par des événements saisonniers. Après un bloom de microflagellés en Mer du Nord, Cadée (1986) observe une augmentation en carbone organique dissous de 0.5 à 2.4  $\text{mg.l}^{-1}$ .

#### **b - la matière organique allochtone**

Les sources principales de matière organique allochtone sont les apports par les fleuves, par l'atmosphère et par les sédiments (Saliot, 1994). La matière organique présente dans les fleuves provient principalement des sols, du plancton fluvial et des apports anthropogéniques. Cette matière organique aboutit au milieu marin *via* les estuaires. La matière organique présente dans l'atmosphère provient de la végétation, des sols, de la biomasse marine et d'eau douce, des feux de forêts et des activités humaines. Elle atteint l'océan en traversant la microcouche de surface qui est riche en composés organiques et en particules et qui est une des zones les plus réactives de l'océan. Les apports en carbone organique total (COD et COP) par les fleuves et l'atmosphère ont été estimés à  $2.2 \times 10^8$  t/an et à  $1.8 \times 10^8$  t/an par Williams (1975) et à  $4 \times 10^8$  t/an et de  $15 \times 10^8$  t/an par Saliot (1994). On peut cependant remarquer que les apports atmosphériques sont susceptibles d'avoir une influence relativement diffuse sur l'ensemble de l'océan tandis que les apports par les fleuves ont une influence locale importante à la sortie des estuaires. Enfin, les apports dus aux sédiments sont mal

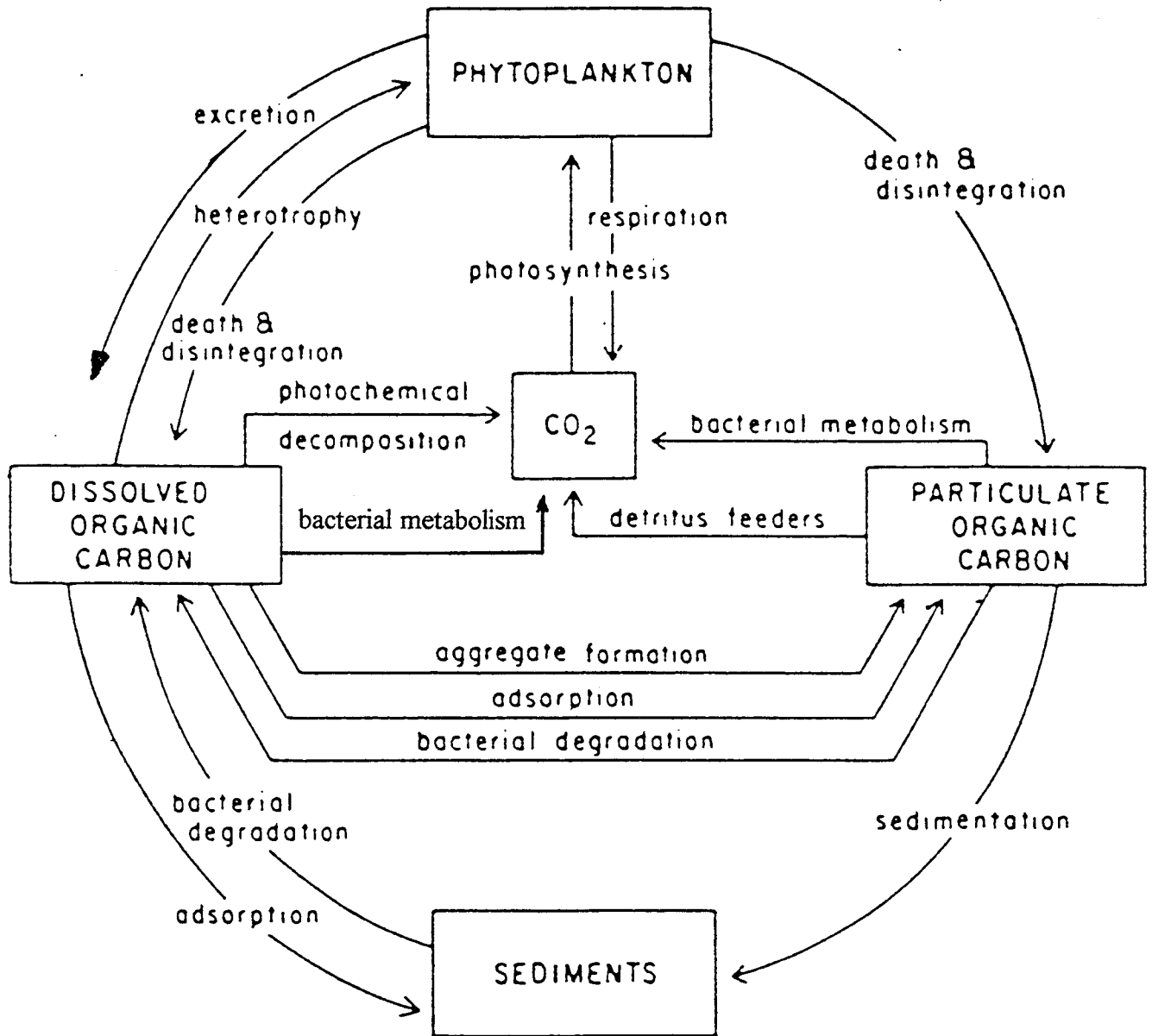


Figure 2: cycle du carbone dans le milieu marin, d'après Wangersky (1972).

connus. Leur remise en suspension ainsi que la diffusion des eaux interstitielles peuvent expliquer un flux de MOP et de MOD dans les eaux du fond.

Les estuaires sont considérés comme des filtres vis à vis des espèces chimiques véhiculées par les fleuves (Chester, 1990). Différents processus complexes s'y déroulent, notamment dans la zone de mélange eau douce-eau salée. La simple dilution des espèces dissoutes peut être affectée par divers phénomènes tels que la floculation initiée par l'augmentation de salinité, la consommation par le phytoplancton, etc... Le transport des espèces particulières est tributaire des phénomènes de sédimentation et de remise en suspension des particules qui sont directement liés à la circulation et au mélange des eaux dans l'estuaire. D'autres processus peuvent se surajouter tels que la biodégradation, le transfert de la phase particulaire à la phase dissoute, etc...

Les données sur le comportement du COD en milieu estuarien sont contradictoires. Certaines expériences en laboratoire et certaines campagnes de mesure suggèrent qu'une partie du COD peut être éliminée par la floculation, l'adsorption sur les particules et la précipitation (voir par exemple Schultz et Calder, 1976; Sholkovitz *et al.*, 1978; Hunter et Liss, 1979). Cependant d'autres données publiées démontrent l'existence d'une relation linéaire entre le COD et la salinité. Ce comportement conservatif du COD lors du mélange des eaux douces et salées a notamment été mis en évidence par Duursma (1961) et Laane (1982) dans la partie ouest de la Mer de Wadden mais également dans l'estuaire de l'Ems-Dollart (Laane, 1982) aux Pays-Bas. Ces résultats ont été confirmés par Mantoura et Woodward (1983) dans l'estuaire de la Severn qui est caractérisé par des temps de résidence importants de l'ordre de 100 à 200 jours ainsi que par une turbidité élevée.

En milieu estuarien, le COP n'est pas conservatif. Il peut être divisé en deux fractions: une fraction labile, c'est à dire aisément biodégradable, et une fraction réfractaire à la biodégradation. Il a été suggéré que la fraction labile, représentant environ 35 % du COP total, est biodégradée dans l'estuaire et le milieu côtier adjacent (Ittekkot, 1988). Le COP réfractaire (65 % du COP total) s'accumule dans les sédiments et une partie, estimée entre 5 et 10 % des suspensions fluviales (Milleman et Meade, 1983), peut atteindre l'océan profond.

## **B - Cycles biogéochimiques de la matière organique**

Différentes représentations du cycle du carbone ont été proposées (voir par exemple Saliot, 1994 et références citées). Sur la figure 2 est représentée celle de Wangersky (1972) réactualisée par

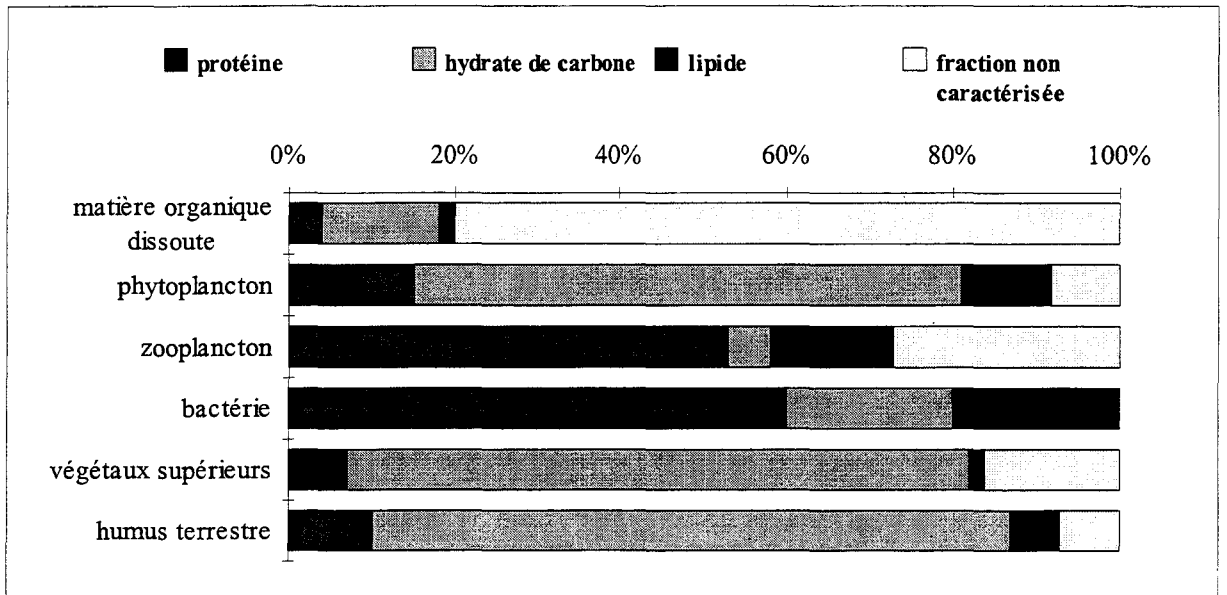


Figure 3: importance relative des fractions protéinique, glucidique, lipidique et non caractérisée dans la matière organique dissoute, 4 types de biomasse et dans l'humus terrestre d'après Saliot (1994).

MacKinnon (1981). La fixation du CO<sub>2</sub> lors de la photosynthèse du phytoplancton est le principal processus de production de la matière organique. La plus grande partie de ce carbone organique est transféré dans la chaîne alimentaire. Le carbone phytoplanctonique non utilisé ainsi que les résidus métaboliques des animaux vont alimenter les réservoirs de COD et de COP. On peut aussi noter que l'exsudation du phytoplancton alimente le réservoir de COD. La plus grande partie du carbone organique détritique (COD et COP) est reminéralisé en surface par les bactéries hétérotrophes. Une très faible partie réfractaire échappe à la minéralisation et est transférée dans les eaux profondes pour aboutir finalement au sédiment. Si les processus biologiques sont prépondérants dans le cycle du carbone, certains processus physico-chimiques tels que la coagulation à la surface des bulles de gaz, les phénomènes de précipitation et d'agrégation, ainsi que l'adsorption à la surface des particules entraînent un transfert de carbone de la phase dissoute à la phase particulaire. Globalement au niveau océanique, Wangersky (1972) a proposé le postulat suivant: le taux de production de matière organique est relié à son taux d'utilisation ou de reminéralisation selon un état d'équilibre stationnaire. En effet, la matière organique produite dans la zone euphotique ne contribue pas à une augmentation des teneurs en carbone organique au niveau du sédiment (Eadie et Jeffrey, 1973). La représentation de Wangersky ne concerne que le cycle du carbone en milieu océanique. En milieu côtier, la situation est plus complexe car les apports allochtones contribuent alors significativement au stock total de matière organique.

### **C - Nature de la matière organique**

L'analyse des composants élémentaires de la matière organique (C, N, P) ne permet que de déterminer des teneurs globales, mais elle n'apporte aucune information sur la nature de cette matière organique. Une première approche susceptible de fournir des renseignements complémentaires à ce sujet est l'analyse des grandes classes de composés synthétisés par les organismes vivants que sont les protéines, les glucides et les lipides. Les proportions de ces classes sont différentes suivant le type d'organisme ou le type de matière organique étudiée (Fig. 3). C'est ainsi que les glucides dominent chez les végétaux, qu'ils soient terrestres ou phytoplanctoniques, ainsi que dans l'humus terrestre. Par contre les protéines dominent chez le zooplancton et les bactéries. Enfin, les lipides représentent toujours un pourcentage modeste. On peut néanmoins noter qu'il s'agit ici de valeurs moyennes; à l'intérieur d'une même catégorie d'organismes ou de matière organique les pourcentages peuvent varier de façon importante. On peut remarquer que la somme des proportions des 3 classes est toujours inférieure à 100 %. La fraction complémentaire est qualifiée de non caractérisée et est formée par des constituants macromoléculaires dérivant des biopolymères et de leurs produits



d'évolution dans le milieu marin (Saliot, 1994). Cette fraction est particulièrement importante dans la matière organique dissoute (Fig. 3).

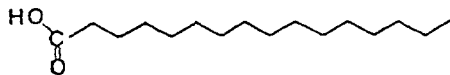
Ce type d'analyse a fourni des renseignements intéressants sur l'origine de la matière organique en milieu estuarien. C'est ainsi que les travaux de Laane (1982) conduits dans le système estuarien constitué par l'Ems et le Dollart aux Pays-Bas ont montré que la principale source de protéines particulières est due aux algues phytoplanctoniques. Notamment, lors de blooms observés entre mars et mai, le carbone organique issu des protéines a pu représenter entre 45 à 80 % du COP total. Relexans *et al.* (1988) ont obtenu des résultats similaires dans l'estuaire de la Loire : pendant les périodes de croissance phytoplanctonique, plus de 50 % du COP est constitué de carbone protéinique, alors qu'en dehors de ces périodes, les protéines représentent moins de 25 % du COP total. Dans la zone fluviale de cet estuaire, les travaux du GRECO-ICO (Saliot *et al.*, 1984) réalisés en juin 1982 ont montré que la forte proportion de protéines par rapport au COP permet d'indiquer une origine algale de la matière organique particulaire. Malgré l'abondance de la matière organique sous forme complexe en voie d'humification, le fort pourcentage de protéines par rapport au COP à la station marine traduit également l'importance du matériel vivant. En Grande-Bretagne, lors d'une étude sur le COP menée dans l'estuaire de Great House, Fichez *et al.* (1993) distinguent 2 périodes: une première allant de mars à août, caractérisée par de fortes concentrations en protéines et en glucides indiquant la présence de production primaire, et une seconde de septembre à janvier où l'abondance relative de la fraction non caractérisée détritique devient prépondérante.

Si les protéines sont utilisées comme indicateurs de la fraction de biomasse vivante de la MOP (Relexans *et al.*, 1988), les glucides semblent avoir été considérés comme étant marqueurs des apports continentaux qui se font notamment sous forme de cellulose (Cowie et Hedges, 1984). Colombo *et al.* (1996a, b) rapportent que l'abondance des hydrates de carbone, à la fois dans les particules et dans le sédiment superficiel à l'intérieur du Golfe du Saint Laurent, reflète la contribution de la matière organique d'origine terrigène qui est par ailleurs pauvre en protéines et en acides aminés notamment en mai et en juillet. A partir d'analyses statistiques, ces auteurs ont conclu d'une part que plus de 50 % des flux verticaux en COP sont d'origine terrestre et d'autre part que les lipides et les acides aminés sont principalement associés aux apports zooplanctoniques.

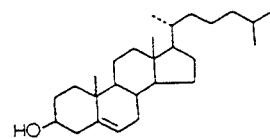
L'analyse des classes principales peut apporter quelques indications sur les processus qui gouvernent la nature du COP lors du mélange des eaux douces et des eaux salées. Elle a permis notamment d'apprécier le rôle joué par le bouchon vaseux dans l'accumulation de la matière organique lors de son transfert dans l'estuaire. Les travaux menés dans l'estuaire de la Loire (Saliot *et*

## LIPIDES NEUTRES

acide gras



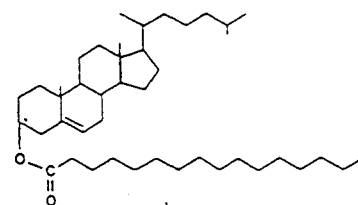
stérol



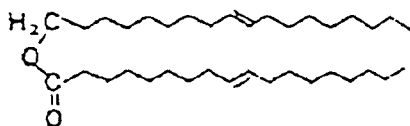
hydrocarbure



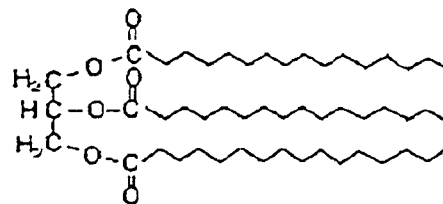
ester de stérol



cire

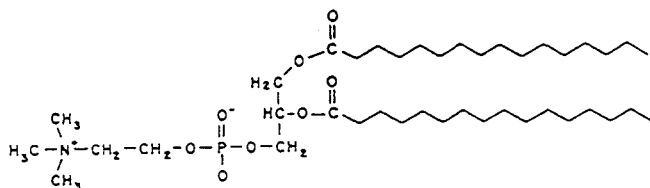


triglycéride

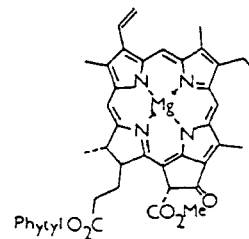


## LIPIDES POLAIRES

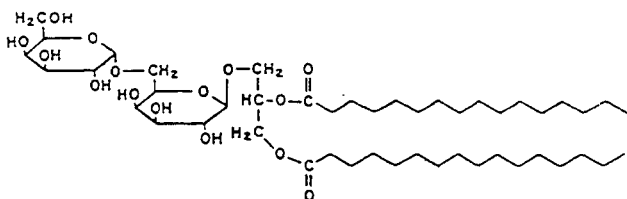
phospholipide



chlorophylle a



glycolipide



pigment caroténoïdien

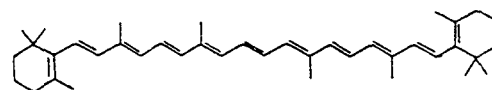


Figure 4: structures de quelques composés lipidiques



*al.*, 1984, 1988; Relexans *et al.*, 1988) ont mis en évidence un pôle important de matière organique accumulée et soumise à la dégradation comme le révèlent les faibles pourcentages en protéines et en glucides. Par contre dans l'estuaire de Great House en Grande-Bretagne, Fichez *et al.* (1993) n'observent pas de différences significatives entre la composition de la matière organique dans le bouchon vaseux et le reste de l'estuaire, ceci étant imputé aux importants temps de résidence des particules et à la faible pénétration de la lumière.

Les quelques exemples cités ci-dessus, la liste n'étant pas exhaustive, montrent l'intérêt de l'analyse des classes principales de composés dans l'étude des processus qui affectent la matière organique. D'autres méthodes peuvent être mises en œuvre pour étudier la fraction non caractérisée à qui on attribue une structure macromoléculaire. C'est le cas des méthodes d'extraction sur résine et de caractérisation des acides humiques marins, des techniques de pyrolyse des bio et géopolymères, des mesures optiques d'absorption et de fluorescence (pour plus de détails, voir Saliot, 1994). Cependant, ce sont les techniques d'analyse au niveau moléculaire (analyse des acides aminés et des sucres libres ou sous forme combinée, analyse des composés lipidiques) qui permettent l'obtention du maximum de renseignements quant aux origines et aux processus affectant la matière organique. Ci-après, nous détaillerons l'utilisation des composés lipidiques en tant que marqueurs biogéochimiques.

### 1.3 Composante lipidique - Traceurs biogéochimiques

Les lipides sont une des grandes classes de composés organiques produits par tous les organismes. Leur propriété caractéristique est d'être très peu solubles dans l'eau. Aussi ils peuvent être extraits au moyen de solvants organiques non polaires tels que le chloroforme, le dichlorométhane, l'hexane, etc...

#### A - Catégories des lipides chez les organismes

Selon leurs propriétés physiques liées à leur polarité, les lipides peuvent être classés en (Fig. 4):

- lipides neutres qui correspondent aux acides gras et stérols libres, aux hydrocarbures, aux esters de stérols, aux cires (esters d'acides gras et d'alcool gras), et aux mono, di ou triglycérides constitués d'esters du glycérol et de 1, 2 ou 3 acides

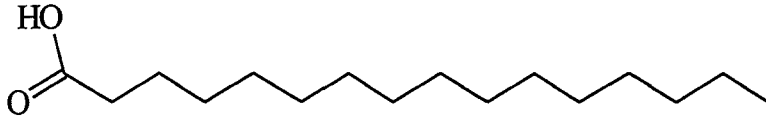
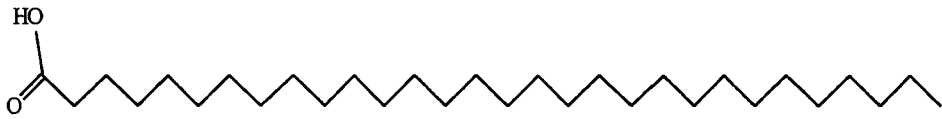
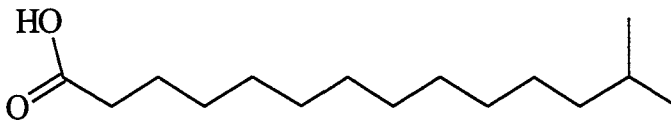
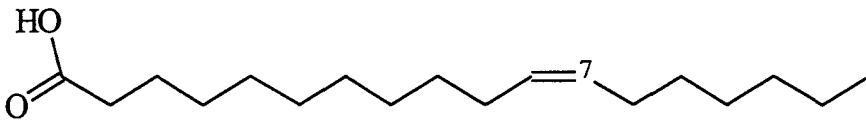
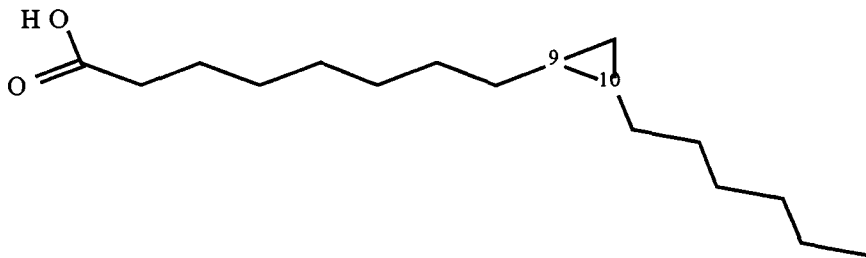
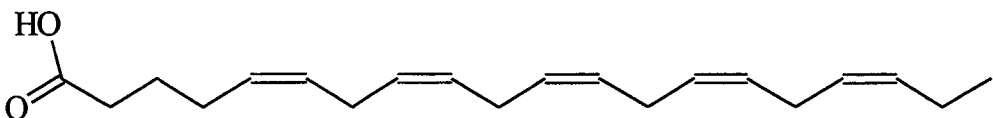
**16:0 acide hexadécanoïque (acide palmitique)****30:0 acide triacontanoïque (acide mélissique)****iso 15:0 acide iso pentadécanoïque****18:1 $\omega$ 7 acide cis-11-octadécénoïque (acide cis-vaccénique)** **$\nabla$  17(9,10) acide cyclopropyl (9,10) heptadécanoïque****20:5 $\omega$ 3 acide eicosapentaénoïque**

Figure 5: application de la nomenclature (n:p $\omega$ x) à 6 molécules d'acides gras communément rencontrées.

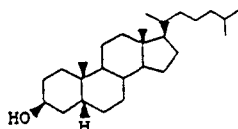
gras. Ceux-ci constituent avec les hydrates de carbone, la forme la plus importante de stockage de l'énergie chimique,

- lipides polaires qui se trouvent principalement dans les structures membranaires des cellules et assurent ainsi de multiples rôles : récepteur, transmetteur, modificateur des propriétés intra et extra-cellulaires. Ils sont majoritairement constitués par les phospholipides qui sont constitués par une molécule de glycérol dont les deux premières fonctions hydroxyle sont estérifiées à deux molécules d'acides gras, la troisième étant associée à un groupement phosphate. D'autres catégories de lipides sont également présentes: c'est le cas des glycolipides, des lipoprotéines, des pigments chlorophylliens et caroténoïdiens...

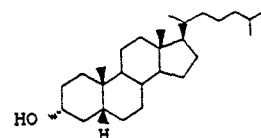
Au cours d'une analyse chromatographique typique, nous avons séparé environ 45 acides gras présentant une large gamme d'atomes de carbone de 13 à 32. Parmi ceux-ci, on peut regrouper ensemble les acides gras saturés, ramifiés, mono et polyinsaturés. Avant de préciser les relations entre les structures chimiques des acides gras et leur signification biogéochimique, il est nécessaire de faire une remarque concernant la nomenclature attribuée aux acides gras. Ces molécules sont symbolisées par une formule de type  $n:p\omega x$  où  $n$  est le nombre d'atomes de carbone,  $p$  le nombre de doubles liaisons et  $x$  la position de la première double liaison qui est localisée entre les atomes de carbone  $x$  et  $x+1$  comptabilisés à partir du groupe méthyl terminal. Pour les composés polyinsaturés présentant plusieurs doubles liaisons; celles-ci sont généralement séparées par un groupe  $CH_2$ . Sur la figure 5, 6 molécules d'acides gras sont représentées, illustrant ainsi l'utilisation de cette nomenclature.

A partir des échantillons analysés, nous avons identifié 16 stérols différents qui possèdent entre 27 et 30 atomes de carbones (Fig. 6). On peut remarquer que plusieurs composés sont isomères. C'est le cas par exemple du coprostanol (1), de l'épicoprostanol (2) et du cholestanol (6). Dans le cas où l'hydrogène sur le carbone n°5 (voir Fig. 7) est orienté au dessus du cycle, on adopte généralement la dénomination  $\beta$  qui est représentée graphiquement par un tiret plein. Les molécules correspondantes sont précédées du préfixe *copro* (cas de 1, 2 et 9). Dans le cas où la fonction hydroxyle sur l'atome de carbone n°3 est en position  $\alpha$ , c'est à dire orientée en dessous du plan défini par le cycle et représentée par un tiret en pointillé, les molécules correspondantes sont identifiées par le préfixe *épi* (cas de 2). De plus, pour les composés de type  $C_{28}$  et  $C_{29}$ , l'atome de carbone n°24 de la chaîne latérale est assymétrique et peut avoir une configuration  $\alpha$  ou  $\beta$  (impliquant une stéréoisomérisation R pour une chaîne latérale saturée et S pour une chaîne latérale possédant une insaturation, par exemple entre les atomes de carbone n°22 et 23).

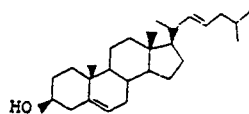
**1** : 5 $\beta$ -(H)-Cholestan-3 $\beta$ -ol  
(coprostanol)



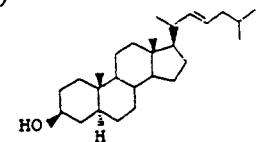
**2** : 5 $\beta$ -(H)-Cholestan-3 $\alpha$ -ol  
(épicooprostanol)



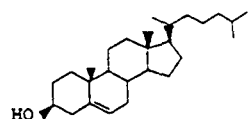
**3** : Cholesta-5,22(E)-diène-3 $\beta$ -ol  
(trans-22-déhydrocholestérol)



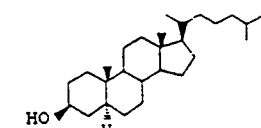
**4** : 5 $\alpha$ -(H)-Cholest-22(E)-ène-3 $\beta$ -ol  
(trans-22-cholestanol)



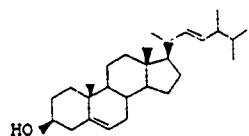
**5** : Cholest-5-ène-3 $\beta$ -ol  
(cholestérol)



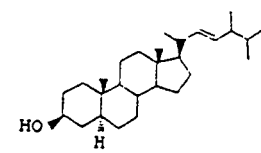
**6** : 5 $\alpha$ -(H)-Cholestan-3 $\beta$ -ol  
(cholestanol)



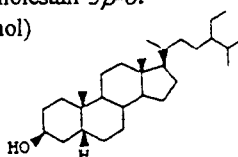
**7** : 24-Méthylcholesta-5,22(E)-diène-3 $\beta$ -ol  
(brassicatérol)



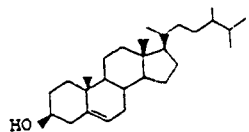
**8** : 24-Méthyl-5 $\alpha$ -(H)-cholest-22(E)-ène-3 $\beta$ -ol  
(brassicastanol)



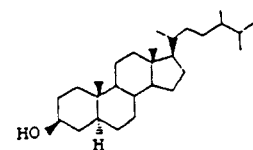
**9** : 24-Ethyl-5 $\beta$ -(H)-cholestan-3 $\beta$ -ol  
(24-éthylcoprostanol)



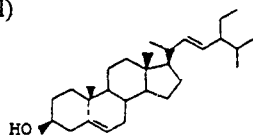
**10** : 24-Méthylcholest-5-ène-3 $\beta$ -ol  
(campestérol)



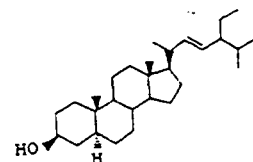
**11** : 24-Méthyl-5 $\alpha$ -(H)-cholestan-3 $\beta$ -ol  
(campestanol)



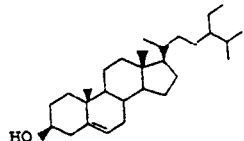
**12** : 24-Ethylcholesta-5,22(E)-diène-3 $\beta$ -ol  
(stigmastérol)



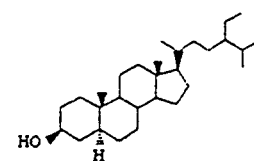
**13** : 24-Ethyl-5 $\alpha$ -(H)-cholest-22(E)-ène-3 $\beta$ -ol  
(stigmastanol)



**14** : 24-Ethylcholest-5-ène-3 $\beta$ -ol  
( $\beta$ -sitostérol)



**15** : 24-Ethyl-5 $\alpha$ -(H)-cholestan-3 $\beta$ -ol  
( $\beta$ -sitostanol)



**16** : 4 $\alpha$ ,23,24-Triméthyl-5 $\alpha$ -(H)-cholest-22(E)-ène-3 $\beta$ -ol  
(dinostérol)

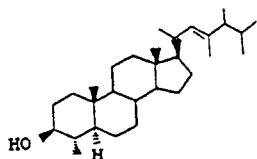


Figure 6: structure des 16 stérols identifiés (les tirets plein et pointillé indiquent respectivement une orientation au dessus et en dessous du plan défini par le cycle).

## B - Marqueurs biogéochimiques : cas des acides gras (AG) et des stérols (ST)

Les marqueurs biogéochimiques peuvent être définis comme étant des molécules organiques stables sur une échelle de temps donnée qui peut être variable (jour, mois, année,...) et dont la structure chimique est spécifique d'un organisme ou d'une catégorie d'organismes particuliers. Ces marqueurs permettent ainsi d'identifier au sein de la matière organique les empreintes relatives aux algues, aux bactéries, aux animaux, aux végétaux supérieurs. Dans le cas des acides gras et des stérols, il est possible de discriminer, par exemple au sein du phytoplancton, les contributions respectives des diatomées, des cyanophycées, des dinophycées, des chlorophycées. Cependant tous les stérols ne peuvent être utilisés en tant que traceurs, certains d'entre eux en effet sont ubiquistes et ne permettent aucune assignation précise (Saliot *et al.*, 1991). Le devenir de la matière organique peut également être appréhendé par l'étude de la transformation des marqueurs moléculaires. Ceux-ci peuvent subir des changements de structure, c'est le cas par exemple de la transformation des stérols en stanols. Certains marqueurs peuvent aussi disparaître plus rapidement que d'autres et permettre ainsi d'évaluer l'état de fraîcheur de la matière organique. Ci-dessous les deux aspects de l'utilisation des acides gras et des stérols que sont l'identification des sources et l'étude des processus de transformation de la matière organique sont développés.

### a - marqueurs des sources

Les principaux acides gras et stérols utilisés en tant qu'indicateurs des différentes sources de matière organique sont regroupés dans le tableau 2. Les empreintes relatives au plancton, aux végétaux supérieurs, aux bactéries et aux effluents urbains sont successivement décrites ci-dessous :

Le **plancton** (phyto et zoo) a fait l'objet de très nombreux travaux (Parsons *et al.*, 1961; Ackman *et al.*, 1968; Chuecas et Riley, 1969; Orcutt et Patterson, 1975; Volkman *et al.*, 1981, 1986, 1989 et 1994; Pohl, 1982; Iatrides *et al.*, 1983; Nichols *et al.*, 1986). Il en ressort une caractéristique importante: les espèces phytoplanctoniques semblent être les seules capables de synthétiser des acides polyinsaturés (par exemple le 20:5 $\omega$ 3, le 20:4 $\omega$ 6 et le 22:6 $\omega$ 3) qui sont ensuite assimilés à différents niveaux trophiques de la chaîne alimentaire (Kattner *et al.*, 1981). La présence et l'abondance relative de certains acides gras peut permettre de différencier certaines espèces phytoplanctoniques. C'est ainsi que les baccillariophycées (diatomées) sont typiquement caractérisées par de fortes proportions en acide eicosapentaénoïque (20:5 $\omega$ 3) mais également en acides gras polyinsaturés à 16 atomes de carbone (16:4 $\omega$ 1, 16:3 $\omega$ 4, 16:2 $\omega$ 4 et 16:2 $\omega$ 7, Dunstan *et al.*, 1994). Les chlorophycées sont

source	indicateur	référence
<b>plancton</b>	- <i>diatomée</i> : 20:5 $\omega$ 3, 16:4 $\omega$ 1, 16:3 $\omega$ 4, 16:2 $\omega$ 4, 16:2 $\omega$ 7, 22:6 $\omega$ 3, 20:4 $\omega$ 6, brassicastérol (24-méthylcholest-5,22-diène-3 $\beta$ -ol), 24-méthylènecholestérol et 22,23-dihydrobrassicastérol (épimère $\beta$ du campestérol)	Volkman <i>et al.</i> (1981) Pohl (1982) Boon <i>et al.</i> (1983)
	- <i>chlorophycée</i> : 18:3 $\omega$ 3, 18:4 $\omega$ 3, 16:4 $\omega$ 3, 16:2 $\omega$ 6, 16:3 $\omega$ 3, campestérol (24-méthylcholest-5-ène-3 $\beta$ -ol), stigmastérol (24-éthylcholest-5,22-diène-3 $\beta$ -ol)	De Leeuw <i>et al.</i> (1983) Kattner <i>et al.</i> (1983) Volkman <i>et al.</i> (1989)
	- <i>cyanophycée</i> : 18:3 $\omega$ 3, 18:3 $\omega$ 6, 18:2, 18:4, clionastérol (épimère $\beta$ du $\beta$ -sitostérol) et brassicastérol	Nichols <i>et al.</i> (1990) Scribe <i>et al.</i> (1991) Conte <i>et al.</i> (1994)
	- <i>dinophycée</i> : 18:4, 18:5 $\omega$ 3, 20:5 $\omega$ 3, 22:6 $\omega$ 3, dinostérol (4 $\alpha$ ,23,24-triméthyl-5 $\alpha$ -cholest-22-ène-3 $\beta$ -ol)	
	- <i>zooplancton</i> : 22:6 $\omega$ 3, cholestérol (cholest-5-ène-3 $\beta$ -ol)	
<b>végétaux supérieurs</b>	- $\beta$ -sitostérol (épimère $\alpha$ du 24-éthyl-cholest-5-ène-3 $\beta$ -ol)	Kollakutudy (1976) Matsuda et Koyama (1977) Volkman (1986)
	- stigmastérol (épimère $\alpha$ du 24-éthyl-cholest-5,22-diène-3 $\beta$ -ol)	
	- campestérol (épimère $\alpha$ du 24-méthyl-cholest-5-ène-3 $\beta$ -ol)	
	- acides gras saturés à longue chaîne carbonée (24:0 - 32:0)	
<b>bactéries</b>	- acides gras ramifiés et linéaires à 14, 15, 16 et 17 atomes de carbone	Kates (1964) Perry <i>et al.</i> (1979) Volkman <i>et al.</i> (1980)
	- acides gras cyclopropyl $\nabla$ 17(9,10) et $\nabla$ 19(11,12)	
	- acide <i>cis</i> -vaccénique (18:1 $\omega$ 7) et rapport 18:1 $\omega$ 7/18:1 $\omega$ 7 > 1	
<b>effluents urbains</b>	- coprostanol (5 $\beta$ (H)-cholestan-3 $\beta$ -ol)	Goodfellow <i>et al.</i> (1977) Hatcher (1977) Quéméneur (1992)
	- 24-méthylcoprostanol (5 $\beta$ (H)-24-méthylcholestan-3 $\beta$ -ol)	
	- 24-éthylcoprostanol (5 $\beta$ (H)-24-éthylcholestan-3 $\beta$ -ol)	

Tableau 2: identification de 4 sources de matière organique à l'aide d'indicateurs dans les séries des acides gras et des stérols.

caractérisées par une prédominance d'acides gras polyinsaturés à 16 et 18 atomes de carbone comme le 16:4 $\omega$ 3 et le 18:3 $\omega$ 3 (Tab. 2). Généralement, l'absence du 20:5 $\omega$ 3 et du 22:6 $\omega$ 3 permet de différencier les algues vertes des autres groupes phytoplanctoniques (Chuecas et Riley, 1969). D'après Pohl (1982), les cyanobactéries semblent incapables de synthétiser des acides gras polyinsaturés à 20 et 22 atomes de carbone. Par contre, elles peuvent produire des composés insaturés tels que les acides  $\alpha$  et  $\gamma$ -linoléiniques (18:3 $\omega$ 3 et 18:3 $\omega$ 6), le 18:2 et parfois le 18:4. Chez les dinophycées, les acides gras majoritaires sont outre l'acide palmitique (16:0) ubiquiste, le 18:4, le 20:5 $\omega$ 3 et le 22:6 $\omega$ 3 et aussi le 18:5 $\omega$ 3 qui a été identifié en abondance relativement importante (Robinson *et al.*, 1984; Parrish *et al.*, 1993). D'après les revues bibliographiques réalisées par Huang et Menschein (1976), si le cholestérol (cholest-5-ène-3 $\beta$ -ol) est majoritaire chez les animaux et donc chez les organismes zooplanctoniques, différents stérols sont synthétisés par les espèces phytoplanctoniques. Le brassicastérol (24-méthylcholest-5,22-diène-3 $\beta$ -ol) est par exemple trouvé chez les diatomées, les prymnésiophytes et les chryptophytes (Volkman, 1986). En revanche, le dinostérol (5 $\alpha$ ,23,24-triméthylcholest-22-ène-3 $\beta$ -ol) indique clairement la présence de dinophycées (De Leeuw *et al.*, 1983; Boon *et al.*, 1983).

Les **végétaux supérieurs** présentent en revanche des profils en acides gras et en stérols relativement typiques. En effet, leurs cires cuticulaires contiennent des acides gras saturés ayant un nombre d'atomes de carbone pair et supérieur à 22 (Kollatukudy et Walton, 1972, 1973) qui résistent au processus de dégradation. Ils sont à ce titre utilisés en tant que marqueurs de la matière organique détritique d'origine végétale (Cranwell, 1974; Brooks *et al.*, 1976). Les végétaux supérieurs synthétisent principalement du  $\beta$ -sitostérol (24-éthylcholest-5-ène-3 $\beta$ -ol) mais aussi du campestérol (24-méthylcholest-5-ène-3 $\beta$ -ol) et du stigmastérol (24-éthylcholest-5,22-diène-3 $\beta$ -ol) en moindres proportions. Chez ces organismes, les stérols en C<sub>29</sub> qui possèdent 29 atomes de carbone et en particulier le  $\beta$ -sitostérol, sont dominants tandis que les composés en C<sub>27</sub> (cholestérol) sont majoritaires dans le plancton, notamment en présence de zooplancton; les composés en C<sub>28</sub> (campestérol, brassicastérol) sont minoritaires dans ces deux sources de matière organique. Ces constatations simples, mais approximatives, ont été utilisées par Huang et Menschein (1976, 1979) pour estimer l'importance de ces deux sources notamment dans les sédiments marins du golfe du Mexique (USA) et des baies adjacentes. La situation est cependant plus complexe car les composés de type C<sub>28</sub> et C<sub>29</sub> peuvent présenter deux épimères qui ne sont pas séparés sous les conditions analytiques habituellement utilisées en chromatographie en phase gazeuse. La plupart des végétaux terrestres synthétisent des composés dont le carbone n°24 a une configuration  $\alpha$  et auxquels on devrait réserver les noms communs  $\beta$ -sitostérol, stigmastérol et campestérol. Cependant, certains de

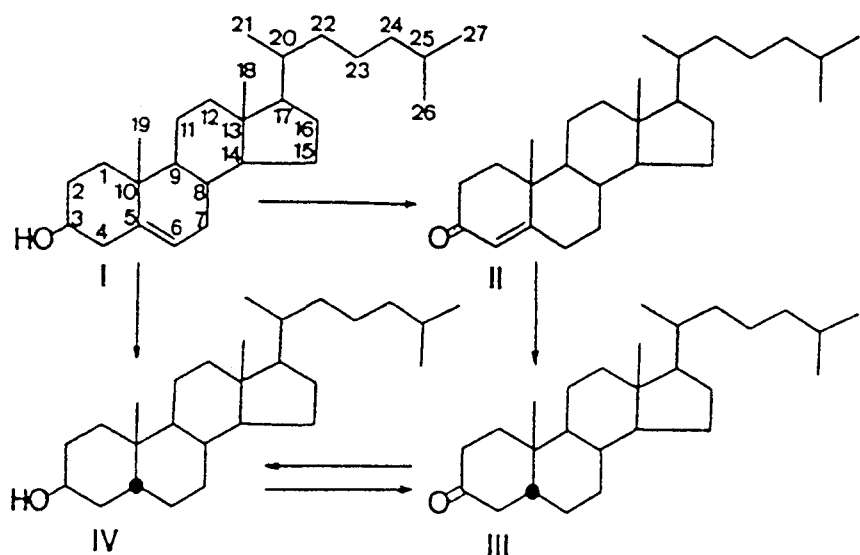


Figure 7: mécanismes impliqués lors de la transformation du cholestérol (I) en coprostanol (IV) *via* les intermédiaires cétoniques cholest-4-ène-3-one (II) et 5β(H)-cholestan-3-one (III), d'après Grimalt *et al.*, 1990.



ces végétaux, telles les cucurbitacées synthétisent des stérols en  $\beta$ . Les données sont peu nombreuses pour les espèces phytoplanctoniques mais il apparaît cependant que selon les groupes algaux ces stérols peuvent avoir soit la configuration  $\alpha$ , soit la configuration  $\beta$  (Volkman, 1986). Dans le cas présent, les informations données pour les stérols sont donc à confronter à celles données par d'autres marqueurs biochimiques comme les acides gras.

Les **bactéries** synthétisent communément les acides gras ramifiés en *iso* et *anteiso* (ces acides gras possèdent sur leur chaîne carbonée un groupement méthyl respectivement en pénultième et antépénultième position par rapport à la fonction carboxylique) (Perry *et al.*, 1979; Parkes et Taylor, 1983; Gillan et Hogg, 1984). Le fait que ces composés soient généralement moins abondants chez les organismes autres que les bactéries, en fait des indicateurs appropriés pour l'estimation de la contribution bactérienne (Volkman *et al.*, 1980). Par ailleurs l'acide *cis*-vaccénique (18:1 $\omega$ 7) est le composé monoinsaturé à 18 atomes de carbone dominant chez les bactéries. Chez ces organismes, le rapport 18:1 $\omega$ 7/18:1 $\omega$ 9 est généralement très supérieur à 1 (Perry *et al.*, 1979 ; Smith et Eglinton, 1983) alors qu'il est inférieur à 1 chez les diatomées, prymnésiofycées et algues vertes (Volkman *et al.*, 1989). Cependant, Volkman *et al.* (1980, 1989) rapportent que des valeurs de ce rapport comprises entre 1.2 et 1.4 sont observées chez quelques cryptomonades et diatomées. En dépit de ceci, le 18:1 $\omega$ 7 a été utilisé en tant qu'indicateur bactérien dans le sédiment (Gillan *et al.*, 1981; Rajendran *et al.*, 1993). Son utilisation est néanmoins plus délicate en phase dissoute et particulière (Thoumelin *et al.*). On peut enfin noter que les bactéries ne synthétisent pas de stérols.

Les **effluents domestiques** dont les lipides proviennent de deux sources principales : les eaux de cuisine et les fécès (Quémeneur, 1992) contribuent à la pollution urbaine. Le contenu lipidique des eaux de cuisine, composé essentiellement d'huile végétale (riche en 16:0, 18:1 $\omega$ 9, 18:2 $\omega$ 6,  $\beta$ -sitostérol) et de graisse animale (16:0, 18:0, 18:2 $\omega$ 6, cholestérol), est difficilement identifiable après son rejet et sa dispersion dans le milieu naturel. Par contre, la fraction stérol des fécès est facilement identifiable du fait de la présence de composés singuliers : les 5 $\beta$ -stanol. L'un d'eux, le coprostanol (5 $\beta$ (H)-cholestan-3 $\beta$ -ol), est le constituant majeur des stérols fécaux des mammifères (Walker *et al.*, 1982). Il est produit à partir du cholestérol par réduction bactérienne dans l'intestin grêle (Walker *et al.*, 1982). Ses mécanismes biosynthétiques impliquent la formation de deux intermédiaires (Fig. 7): la cholest-4-ène-3-one (II) et la 5 $\beta$ (H)-cholestan-3-one (III). Le coprostanol, considéré comme spécifique des fécès des mammifères est absent des fécès d'autres organismes tels que le zooplancton herbivore (Prahl *et al.*, 1984) et les poissons qui s'en nourrissent (Prahl *et al.*, 1985). Outre le coprostanol, les fécès contiennent deux autres 5 $\beta$ -stanols: le 24-méthylcoprostanol et le



24-éthylcoprostanol qui sont issus respectivement de l'hydrogénation du campestérol et du  $\beta$ -sitostérol par les entéro-bactéries (Quéméneur, 1992). Les études de ces composés en tant qu'indicateurs de pollution d'origine fécale ont été motivées par la recherche de marqueurs de pollution anthropogénique afin de remplacer les comptages bactériens (Hatcher et MacGillivray, 1979 ; Walker *et al.*, 1982). Dans le domaine environnemental, de nombreux auteurs les ont utilisés afin d'identifier la présence de rejets urbains dans les eaux usées (Nguyen *et al.*, 1994, 1995), dans les sédiments (Goodfellow *et al.*, 1977; Hatcher *et al.*, 1977; MacCalley *et al.*, 1980; Brown et Wada, 1984), dans le milieu estuarien (Readman *et al.*, 1986, 1989 ; Laureillard et Saliot, 1993 ; Quéméneur et Marty, 1992, 1994) et côtier (Kanazawa et Teshima, 1978; Takada *et al.*, 1994). Cependant l'origine uniquement fécale du coprostanol a été parfois contestée (Nishimura, 1982; Pocklington *et al.*, 1987).

### **b - traceurs de l'évolution de la matière organique**

Quelques exemples sont donnés ci-après sur l'utilisation des marqueurs lipidiques dans l'étude des processus de transformation de la matière organique dans des conditions *in vitro* ou *in situ*.

Les études *in vitro* sur la dégradation des AG et des ST particulières et dissous ont été réalisées dans des eaux très variées : eaux de mer et eaux douces, eaux polluées ou non (voir par exemple Matsumoto, 1983; Thoumelin, 1988 et Quéméneur, 1992). Dans le cas d'un apport important en matière organique récente, comme dans le cas d'effluents urbains, les AG et les ST sont dégradés plus rapidement que l'ensemble de la matière organique. La dégradation de ces composés est un phénomène complexe, notamment au cours des dix premiers jours d'incubation. Divers AG et ST peuvent en effet être formés au cours de cette période et ceci est dû d'une part au développement probable des bactéries et d'autre part au développement d'organismes bactériophages (Quéméneur, 1992). Si l'empreinte des AG anthropogéniques disparaît au bout de 2 à 3 jours, celle des ST de même origine au sein de la MOP reste relativement constante au cours des dix premiers jours. Par conséquent, ces composés peuvent être considérés comme de bons marqueurs de matière organique anthropogénique en cours de dégradation (Quéméneur, 1992).

Quelques expériences ont été menées également dans les sédiments (Rhead *et al.*, 1971; Gaskell et Eglinton, 1975 ; Gaskell *et al.*, 1976; Nishimura et Koyama, 1977). La situation y est plus complexe que dans l'eau car différents facteurs supplémentaires contrôlent alors la dégradation de la

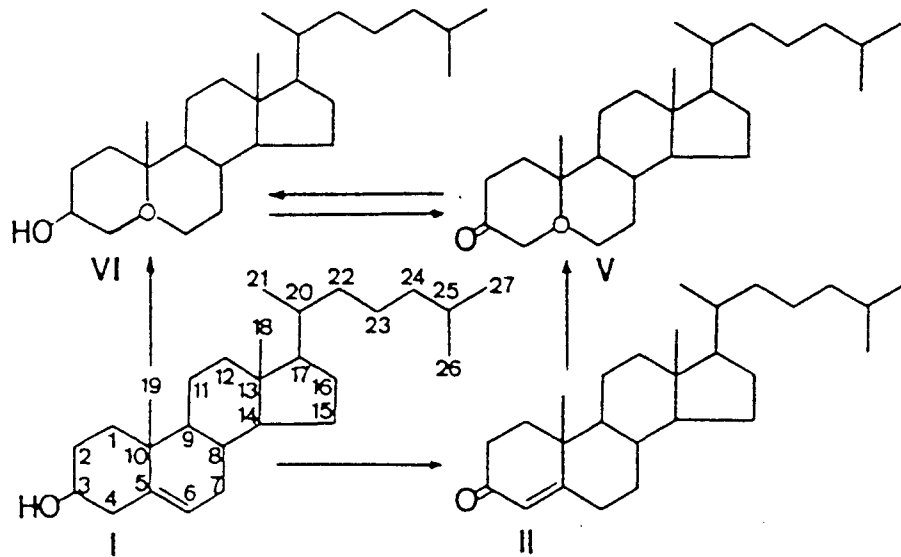


Figure 8: mécanismes impliqués lors de la transformation du cholestérol (I) en cholestanol (VI) via les intermédiaires cétoniques cholest-4-ène-3-one (II) et 5 $\alpha$ (H)-cholestan-3-one (V), d'après Grimalt *et al.*, 1990.

matière organique notamment la concentration en oxygène et celles des autres composés donneurs d'électrons mais aussi la structure des lipides et la teneur en matière organique du sédiment (Harvey *et al.*, 1986). Si les AG libres sont rapidement dégradés, même en milieu anoxique (Rhead *et al.*, 1971), il apparaît que les ST sont mieux préservés. Au bout de 450 jours, des taux de dégradation voisins de 10 % et 30 % ont été obtenus respectivement pour le cholestanol et le cholestérol dans des sédiments superficiels du lac Suwa au Japon présentant un caractère relativement oxique (Nishimura et Koyama, 1977).

L'altération de la matière organique produite *in situ* a été étudiée notamment dans le but d'estimer les flux descendants et la qualité nutritionnelle de la matière organique disponible pour les espèces benthiques (Gagosian, 1975, 1976; Wakeham *et al.*, 1980, 1984; De Baar *et al.*, 1983; Lee et Wakeham, 1988; Karl *et al.*, 1988 et Wakeham et Canuel, 1988). En effet, la matière organique produite *in situ* dans la couche euphotique subit une transformation lors de sa sédimentation à travers la colonne d'eau. D'une part, elle peut être dégradée par les bactéries et d'autre part, elle peut subir un changement de composition *via* des réactions enzymatiques lorsqu'elle est ingérée par des organismes animaux (Wakeham, 1987). Des différences importantes ont été rapportées entre la composition des fécès du copépode *Calanus helgolandicus* et le matériel algal initialement ingéré (Prahl *et al.*, 1984; Harvey *et al.*, 1987). Notamment, les AG polyinsaturés (16:4 et 18:3) spécifiques de l'algue verte *Dunaliella primalecta* ne sont pas retrouvés dans les fécès du copépode *C. helgolandicus* (Prahl *et al.*, 1984). Ces composés sont donc assimilés et servent à la synthèse des AG essentiels que sont les 20:5 $\omega$ 3 (acide eicosapentaénoïque) et 22:6 $\omega$ 3 (acide docosahexaénoïque). Harvey *et al.* (1987) ont obtenu des résultats semblables en remplaçant l'algue verte par le dinoflagellé *Scrippsiella trochoidea*.

L'hydrogénation microbienne des stérols peut être décrite comme une succession de réactions (oxydation, hydrogénation et réduction) aboutissant à la formation de stanols *via* des sténones intermédiaires (Fig. 8). Cette transformation a été étudiée notamment dans certaines zones anoxiques en Mer Noire (Gagosian, 1976; Wakeham, 1989) ou dans la fosse de Cariaco (Wakeham, 1989). Il en résulte des résultats contradictoires. Gagosian et Heinzer (1979) n'ont mis en évidence aucune conversion d'origine chimique ou bactérienne des stérols en stanols à l'interface O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S dans les eaux profondes de la Mer Noire présentant un caractère anoxique permanent. Afin d'expliquer ce résultat surprenant, les auteurs ont proposé l'explication suivante : les sténones intermédiaires peuvent subir une attaque nucléophile des HS<sup>-</sup> et ainsi conduire à des composés organo-soufrés empêchant la conversion en stanol. Des résultats différents ont été obtenus par Wakeham (1989) sur le même site d'étude. Cet auteur a observé la réduction des stérols en stanols correspondants à



l'interface des eaux oxygènes et anoxiques. Ces résultats impliquent que les eaux anoxiques, en particulier près de l'interface, soient des sites d'altération intense de matière organique du fait de la présence d'importantes colonies de bactéries anaérobies. L'augmentation des acides gras biosynthétisés par les bactéries anaérobies ou sulfato-réductrices (*iso* et *antéiso* 15:0 et 17:0, 10-Me 16:0, 16:1 $\omega$ 7 et 18:1 $\omega$ 7) au détriment des acides gras polyinsaturés (18:3, 18:4, 18:5, 20:4, 20:5 et 22:6) a également été observée en Mer Noire (Wakeham et Beier, 1991). La conversion des stérols en stanols semble donc s'opérer au sein de la colonne d'eau avant d'atteindre le sédiment.

Les travaux menés sur les sédiments de Cape Lookout Bight (USA) par Canuel et Martens (1993, 1996) ont mis en évidence une augmentation du rapport cholestanol/cholestérol, corrélée de façon significative avec la température et le taux de réduction des sulfates. La concentration des acides gras bactériens était dans le même temps multipliée par 3, confirmant ainsi une activité hétérotrophique intense. Cependant, l'augmentation du rapport cholestanol/cholestérol peut aussi être imputable à un apport en cholestanol. Certaines diatomées, une fois incorporées au sédiment, peuvent être une source non négligeable de cholestanol (Volkman *et al.*, 1990). Nishimura et Koyama (1977) ont identifié du cholestanol, du campestanol et du  $\beta$ -sitostanol en faibles quantités dans des espèces lacustres de phyto et de zooplancton.

### **C - Etudes biogéochimiques de la matière organique en milieu estuarien (état des connaissances)**

De nombreuses études ont été menées sur le milieu estuarien afin de contribuer à une meilleure connaissance de la biogéochimie de la matière organique (Reuter, 1981, Williams, 1981). Les travaux se sont principalement focalisés sur la détermination de l'origine du carbone et sur les processus de transfert et d'altération de la matière organique lors de son transit estuarien. Différentes méthodologies ont été appliquées : la détermination des composantes principales (protéine, glucide et lipide) de la matière organique (Laane, 1982; Saliot *et al.*, 1984; Colombo *et al.*, 1996a, b), l'utilisation des rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  (Schultz et Calder, 1976; Gearing *et al.*, 1984; Mariotti *et al.*, 1984; Fontugne et Jouanneau, 1987; Wada *et al.*, 1987) et l'analyse des phénols issus de la lignine (Cifuentes, 1991; Hedges, 1992 et références citées) font partie des techniques appropriées à ce type d'études. Néanmoins, l'approche moléculaire par les traceurs lipidiques, seule ou combinée aux techniques précédemment citées (Saliot *et al.*, 1984, 1988; Lajat et Saliot, 1990; Denant *et al.*, 1991; Scribe *et al.*, 1991; Tian *et al.*, 1992; Quéméneur et Marty, 1992; Laureillard





et Saliot, 1993; Sicre *et al.*, 1993a, 1993b, 1994 ; Gearing *et al.*, 1994 ; Yunker *et al.*, 1995) a aussi été très utilisée.

La plupart de ces études ont été réalisées selon une stratégie similaire. L'estuaire est généralement prospecté selon une radiale longitudinale caractérisée par des profils physico-chimiques marqués (température, salinité, pH, O<sub>2</sub>, matière en suspension) entre le fleuve et le large.

L'utilisation des rapports isotopiques qui aboutit à la détermination du  $\delta^{13}\text{C}$  et des traceurs lipidiques permet de mettre en évidence le transfert de matière organique d'origine terrigène de l'amont vers le large (Saliot *et al.*, 1988 ; Gearing *et al.*, 1994). Le  $\delta^{13}\text{C}$ , défini selon la formule  $\{(\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_{\text{échantillon}}/(\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_{\text{référence}} - 1\} * 1000$ , permet de caractériser globalement l'origine terrigène ou marine de la matière organique. Les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  relatives à la matière organique marine se situent dans la gamme - 24 ‰ à - 20 ‰, en revanche, celles inhérentes à la matière organique d'origine terrigène sont généralement comprises entre - 30 ‰ et - 25 ‰. Certaines exceptions peuvent exister, ainsi le maïs, plante en C<sub>4</sub> a une valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  de l'ordre de - 20 ‰. Ceci découle du mode de fractionnement isotopique du CO<sub>2</sub> atmosphérique lors de la photosynthèse de la matière organique. Les variations saisonnières affectant le transport de la matière organique terrigène peuvent aussi être mises en évidence par le CPI (Carbon Preference Index, Bray et Evans, 1961). Les valeurs du CPI calculées à partir des n-alcanes reflètent la prédominance de matériel continental si elles sont supérieures à 4-5. La présence de matière organique autochtone ou fortement dégradée est indiquée par des valeurs plus faibles de l'ordre de 1. Ainsi il a été montré que la composante terrigène est prédominante au sein de la matière organique lors des crues hivernales et printanières dans l'estuaire macrotidale de la Loire (Tronczynski *et al.*, 1986 ; Saliot *et al.*, 1988) et dans l'estuaire mésotidal du Changjiang (Sicre *et al.*, 1993). Les fortes abondances des AG lourds (24:0 - 32:0) observées dans la zone de forte turbidité ont permis de démontrer l'effet d'accumulation des particules d'origine continentale. Le rôle tampon que joue le bouchon vaseux a notamment pour conséquence de favoriser le développement bactérien (Saliot *et al.*, 1984, 1988).

La combinaison des informations issues des AG, des ST et des pigments a permis de discriminer différentes groupes phytoplanctoniques au sein de la biomasse algale. Ainsi dans l'estuaire microtidal de la Krka en Croatie, il a été possible d'identifier les contributions relatives aux diatomées, algues vertes, cryptophycées, dinoflagellés (Denant *et al.*, 1991 ; Scribe *et al.*, 1991 ; Laureillard et Saliot, 1993).



Les résultats issus des analyses biochimiques réalisées lors de ce type d'étude génèrent une base de données qui peut atteindre des dimensions considérables gênant ainsi l'interprétation des résultats. Le traitement statistique est une technique mathématique qui peut permettre de résoudre ces problèmes. En particulier, l'analyse factorielle des correspondances (AFC) a été appliquée aux données relatives issues des stérols afin de caractériser les apports autochtones des apports allochtones (Sicre *et al.*, 1994). Cette technique statistique a permis de distinguer 3 zones dans le domaine côtier adjacent à l'estuaire du Changjiang (Chine). La première région est précisée comme étant sous l'influence directe du panache turbide du fleuve comme le révèlent les abondances relatives en stigmastérol et en  $\beta$ -sitostanol. La seconde correspond à la zone de dilution, où la salinité est comprise entre 25 et 30, des éléments nutritifs où un bloom de *Chaetoceros* a été observé et mis en évidence notamment par le brassicastérol et le 24-méthylènecholestérol, composés abondants chez les diatomées. Enfin, la troisième zone est caractérisée par une forte biomasse de dinoflagellés comme le montrent les contributions en dinostérol et en péricidine. Les méthodes statistiques (AFC, ACP) à des fins de modélisation ont été utilisées dans un travail très complet effectué par Yunker *et al.* (1995). Dans le but de quantifier la dispersion du matériel continental transporté par le Mackenzie vers la Mer de Beaufort (Arctique, Canada), ces auteurs ont développé un modèle mathématique PLS (Partial Least Squares) qui tient compte de la variation saisonnière de la production marine. Les résultats du modèle prédisent une augmentation du pourcentage du matériel continental simultanément avec le débit du MacKenzie. De plus, il est montré que la production *in situ* de matière organique induit une réduction relative des apports anthropiques vers le sédiment.

Si l'identification qualitative des différentes sources de matière organique est importante dans les études biogéochimiques, la détermination quantitative de ces différents apports demeure un objectif essentiel. Afin d'y parvenir, Quéméneur et Marty (1992) ont proposé une relation entre marqueurs d'origine fécale et concentration de matière organique issue des effluents urbains. Ce type de calcul a permis notamment d'évaluer la dispersion de cette fraction organique le long de l'estuaire macrotidal de la rivière de Morlaix. Ces auteurs ont notamment mis en évidence un gradient décroissant des concentrations en matière organique anthropique de l'amont vers le large. Il a été démontré que les impacts liés aux effluents localisés en tête d'estuaire perturbent considérablement le fonctionnement des sédiments et en particulier dans leur capacité à dégrader les apports organiques issus de pollution urbaine. Canuel et Martens (1993) ont estimé quantitativement, à partir des concentrations des AG spécifiques, les contributions organiques d'origine algale, bactérienne et terrigène à la surface d'un sédiment. Les variations saisonnières des différentes sources de matière organique montrent notamment que la matière organique algale est plus abondante au printemps,



période caractérisée également par des taux d'accumulation de particules importants. Cet apport de matière organique labile permet un développement bactérien très important en été, mis en évidence par les augmentations des acides gras bactériens (par un facteur 3) ainsi que celles du rapport cholestanol/cholestérol corrélées aux taux de réduction des sulfates et à la température.

#### 1.4 Conclusion

La matière organique présente dans l'eau de mer joue un rôle fondamental puisqu'elle est notamment impliquée *via* la photosynthèse dans le cycle du carbone, élément indispensable à toute forme de vie. Son étude peut être entreprise par l'utilisation des marqueurs biochimiques, en particulier lipidiques. En effet parmi ces composés, certains acides gras et stéroïdes sont spécifiques des organismes qui les synthétisent et peuvent ainsi être utilisés en tant qu'indicateurs des différentes sources de matière organique. De plus, la dégradation de la matière organique entraîne des changements de structure de ces molécules qui peuvent alors décrire ces processus de transformations. Cependant, cette approche à l'échelle moléculaire, si pertinente soit elle, apporte uniquement des informations qualitatives. L'estimation quantitative des importances respectives des différentes sources de matière organique a été peu abordée et reste un objectif primordial dans les études biogéochimiques de la matière organique.

Les nombreux travaux conduits en milieu estuarien ont notamment montré que la composante terrigène est largement prédominante au sein de la matière organique en hiver. Par contre, au printemps et en été, la composante phytoplanctonique devient significative et entraîne le développement de bactéries hétérotrophes. Le fonctionnement biogéochimique d'un estuaire demeure encore largement méconnu. Les phénomènes de piégeage liés à la présence du bouchon vaseux qui joue un rôle tampon vis à vis des particules d'origine continentale et qui semble être le siège d'une intense dégradation de la matière organique, sont encore mal élucidés.

Un estuaire est une zone où les conditions hydrodynamiques varient de façon importante. Ce sont elles qui déterminent la position et l'intensité du bouchon vaseux. Il importe donc de travailler sous différentes conditions, notamment de débit si on veut mieux comprendre le transport à court terme de la matière organique. Par ailleurs la caractérisation des différentes sources de matière organique à différentes périodes du cycles de marée (flot, étale, jusant) s'avère indispensable.



**CHAPITRE II : MATERIEL & METHODES**

<b>2.1 Prélèvements</b>	<b>43</b>
<b>2.2 Dosage des constituants principaux de la matière organique</b>	<b>43</b>
<b>A - Analyse élémentaire (COP et NOP)</b>	<b>43</b>
<b>B - Dosage du carbone organique dissous (COD)</b>	<b>47</b>
<b>C - Dosage de la chlorophylle et des phéopigments</b>	<b>51</b>
<b>2.3 Dosage des lipides</b>	<b>53</b>
<b>A - Extraction</b>	<b>53</b>
<b>B - Méthylation</b>	<b>55</b>
<b>C - Préséparation par CLHP</b>	<b>57</b>
<b>D - Analyse par CPG</b>	<b>59</b>
<b>a - dosage des acides gras</b>	<b>61</b>
<b>b - dosage des stérols</b>	<b>61</b>
<b>E - Identification par CPG/SM</b>	<b>63</b>
<b>2.4 Reproductibilité</b>	<b>71</b>

---

---

	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>	<b>% S</b>
Série de filtres non grillés	$1.165 \pm 0.009$	$2.561 \pm 0.031$	$0.484 \pm 0.015$	$0.024 \pm 0.010$
Série de filtres grillés	$0.204 \pm 0.011$	$0.508 \pm 0.025$	$0.134 \pm 0.017$	$0.002 \pm 0.005$

---

Tableau 3: Valeurs moyennes pour 2 séries de 8 filtres.



Les protocoles analytiques mis au point en laboratoire exigent nécessairement une bonne reproductibilité ainsi qu'une bonne sensibilité. Après avoir décrit les conditions expérimentales utilisées pour les prélèvements et la préparation des échantillons, les techniques utilisées pour l'analyse des constituants élémentaires (COP et NOP, COD), des pigments chlorophylliens (Chlorophylle a et phéopigments) et des composés lipidiques (acides gras et stérols) seront successivement présentées. Les matières en suspension ont été déterminées par gravimétrie au laboratoire de Géologie de l'Université de Rouen par Robert Lafite et Jean-Paul Dupont.

## **2.1 Prélèvements**

Les prélèvements *in situ* ont été effectués à l'aide de bouteille en PVC de type NISKIN. Les échantillons ont été préfiltrés à 200  $\mu\text{m}$  afin d'éliminer les particules de grande taille à distribution aléatoire pouvant nuire à la reproductibilité de la mesure. Des volumes d'eaux compris entre 100 et 500 ml et entre 1 et 2 l ont été prélevés respectivement pour l'analyse de la matière organique particulaire et dissoute (COP, NOP, COD, Chla et Phéo) et des lipides (acides gras et stérols). Les échantillons sont filtrés à bord, immédiatement après leur collecte. Les filtrats destinés à l'analyse du COD sont stabilisés par empoisonnement avec une solution de sel mercurique (ajout de 100  $\mu\text{l}$  d'une solution à 1% massique dans 50 ml de filtrat). Les lipides dissous sont immédiatement extraits au chloroforme après acidification de l'échantillon. Les extraits chloroformiques et les filtres obtenus sont conservés à l'abri de la lumière en glacière, jusqu'au retour au laboratoire où ils sont alors stockés au congélateur.

## **2.2 Dosage des constituants principaux de la matière organique et des sels nutritifs**

### **A - Analyse élémentaire (COP, NOP)**

Les volumes prélevés sont passés sur des filtres en fibre de verre (matériau retenu pour son inertie chimique et biologique) GF/F WHATMAN de porosité moyenne de 0.7  $\mu\text{m}$ . Un passage préalable de ces filtres à 400-450°C au four pendant 12 heures (Ehrhardt, 1983) permet de diminuer significativement la teneur en matière organique du filtre (Tab. 3). L'eau de mer contient une teneur non négligeable en sulfates dissous environ 2.7  $\text{g.l}^{-1}$  pour une eau de salinité 35. En fin de filtration, il reste toujours une petite quantité d'eau sur le filtre et donc des ions sulfates. Ceux-ci entraînent une augmentation artificielle de la teneur en soufre particulaire. Cette augmentation peut être en grande partie éliminée si on rince le filtre en fin de filtration avec une solution de

	% C	% H	% N	% S
Filtres non rincés	$0.227 \pm 0.012$	$0.468 \pm 0.015$	$0.646 \pm 0.021$	$1.299 \pm 0.031$
Filtres rincés	$0.203 \pm 0.011$	$0.428 \pm 0.017$	$0.598 \pm 0.019$	$0.012 \pm 0.010$

Tableau 4: Valeurs moyennes pour 2 séries de 8 filtres.

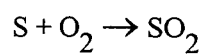
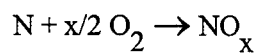
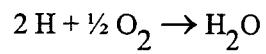
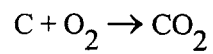


Figure 9: réactions d'oxydation lors de la combustion.

NaCl à  $35 \text{ g.l}^{-1}$ , exempte de sulfates. Ceci a été vérifié par l'expérience suivante : des volumes d'eau contenant  $2.7 \text{ g.l}^{-1}$  de sulfates dissous ont été filtrés. Une première série de 8 filtres a été analysée directement. Une deuxième série de 8 filtres a été préalablement rincée avec la solution de NaCl sans sulfates. Les résultats (Tab. 4) montrent une diminution du pourcentage en soufre pour les filtres rincés. On trouve une valeur de 0.012% comparable à la valeur du blanc (Tab. 4). Ceci indique que les sulfates ont été en grande partie éliminés.

Le carbone particulaire retenu sur les filtres est sous formes organique et inorganique. Avant analyse, les filtres sont disposés dans un dessiccateur en présence de vapeurs d'acide chlorhydrique et ceci pendant 48 heures afin d'éliminer le carbone inorganique initialement présent sous forme de carbonates. Le conditionnement de ces filtres est terminé par une dernière étape de séchage à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 heures pour éliminer les vapeurs de HCl présentes sur le filtre.

Le carbone, l'azote organiques particulaires (COP, NOP) et le soufre particulaire (SP) sont dosés à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS de type LECO modèle 932 dont le principe de dosage est brièvement expliqué ci-après. Cette méthode est basée sur la combustion de la matière organique dans l'oxygène et du dosage de chaque produit de combustion formé ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) par une cellule infra-rouge ou catharométrique (Hobson et Menzel, 1969). Les filtres sont placés à l'intérieur d'une fine feuille d'étain qui est pliée, roulée puis compressée pour former une pastille circulaire. A l'aide d'un carroussel de chargement, l'échantillon est introduit à l'intérieur d'un premier tube en quartz chauffé à  $950^\circ\text{C}$  avec simultanément une quantité d'oxygène ( $20 \text{ cm}^3$ ) très pur (N48). Il est oxydé en deux étapes :

- la première est réalisée par la fusion instantanée de l'étain (point de fusion :  $231.9^\circ\text{C}$ ) qui est ensuite oxydé. Cette réaction d'oxydation étant très exothermique, la température atteinte est de l'ordre de  $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$ . Les composés organiques sont brusquement volatilisés (Pella et Colombo, 1977),

- la combustion de l'étain est immédiatement suivie d'une étape d'oxydation quantitative des produits de la combustion catalysée par le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ .

Les éléments chimiques, carbone, hydrogène, azote et soufre, réagissent avec l'oxygène pour former des oxydes. Ces réactions sont schématisées ci-contre (Fig. 9).

Groupe ponctuel	Molécule	Mode Normal de Vibration
$D_{\infty h}$	$CO_2$	$\Sigma_u^+$ + élongation antisymétrique
$C_{2v}$	$H_2O$	$A_1$ déformation angulaire
$C_{2v}$	$SO_2$	$B_2$ élongation antisymétrique

Tableau 5: modes normaux de vibration utilisés pour la détection et la quantification du  $CO_2$ , de  $H_2O$  et de  $SO_2$ .

L'excès d'oxygène réagit avec le cuivre métallique présent dans le tube d'oxydation. Les oxydes d'azote formés sont alors réduits par le Cu en azote N<sub>2</sub>. L'hélium, utilisé comme gaz vecteur, transporte les produits d'oxydation formés (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>) vers le système de détection. Une des méthodes physiques habituellement utilisées, pour la détection et la quantification du dioxyde de carbone, de l'eau et des oxydes de soufre, est la spectroscopie infra-rouge. En effet, toutes les molécules, exceptées des espèces comme O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, absorbent dans ce domaine électromagnétique de façon spécifique. Trois cellules infra-rouge reliées en série assurent respectivement les mesures de l'eau, des oxydes de soufre et du carbone. Chaque cellule permet d'obtenir une absorbance. D'après le constructeur, les cellules infra-rouge sont respectivement positionnées à 2336, 1515, 1355 cm<sup>-1</sup> pour le dioxyde de carbone, l'eau et le dioxyde de soufre. Ces nombres d'onde correspondent à des modes normaux de vibration (MNV) caractéristiques de chaque molécule (Tab. 5). La mesure de l'azote est réalisée par l'intermédiaire d'un catharomètre. Préalablement à l'analyse, il est nécessaire d'effectuer une calibration à l'aide de standards (cystine, sulfaméthazine).

## **B - Dosage du carbone organique dissous (COD)**

Les méthodes d'analyse globale du carbone organique dissous sont basées sur l'oxydation du carbone en CO<sub>2</sub> détectable par une cellule infra-rouge. Elles peuvent être réparties en 2 groupes :

- la combustion par voie sèche à haute température (High Temperature Combustion, HTC).
- l'oxydation humide par voie chimique (Wet Chemical Oxidation, WCO) mise au point par Menzel et Vaccaro (1964) ou par voie photochimique (Williams, 1969).

La comparaison des résultats obtenus par les deux groupes de méthodes fait toujours l'objet d'un débat au sein de la communauté océanographique. Théoriquement, la première technique est susceptible de donner les résultats les plus fiables du fait de l'oxydation totale de la matière organique dissoute par injection dans un four à haute température. Par contre l'oxydation quantitative de la MOD, qui est un mélange complexe de molécules aux structures très diverses, par voie chimique (persulfate) ou photochimique est incertaine. Une technique de type HTC

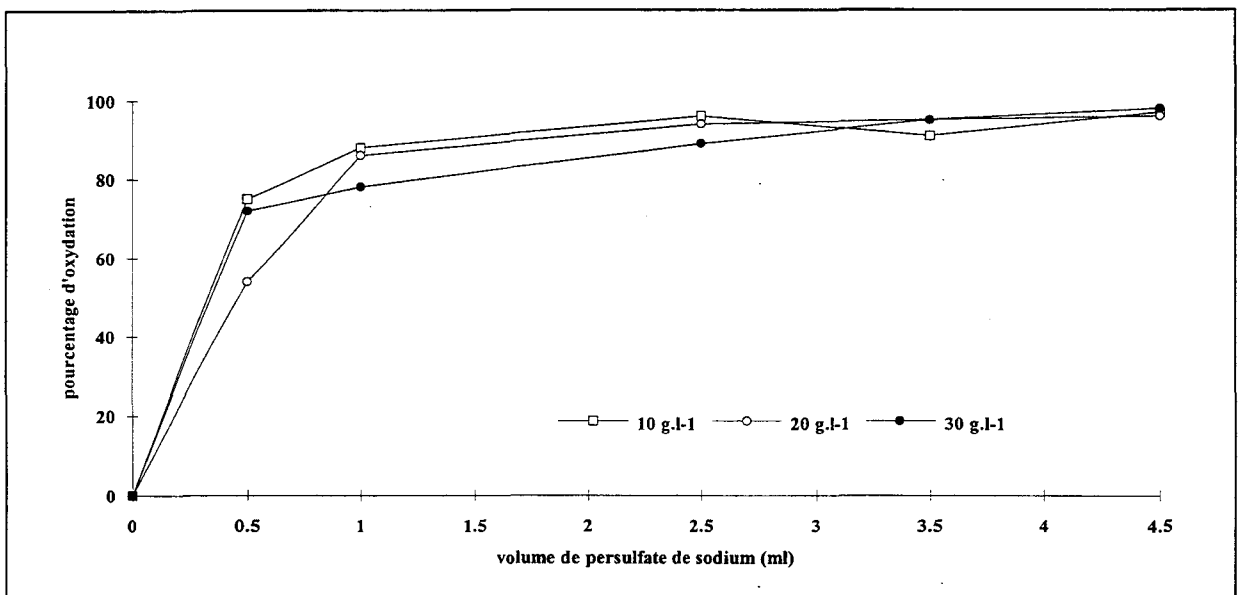


Figure 10: oxydation d'une solution de phatalate de potassium en fonction du volume d'oxydant (persulfate de sodium) pour différentes teneurs en NaCl (10, 20 et 30 g.l<sup>-1</sup>).

améliorée par la présence de catalyseurs, a permis à Sugimura et Suzuki (1988) de déterminer dans des eaux du Pacifique des concentrations 2 à 3 fois supérieures à celles mesurées antérieurement. Cependant, Suzuki (1993) n'a pas confirmé ces résultats arguant des problèmes de blancs et de détection. Diverses intercomparaisons récentes entre les deux groupes de méthodes ont été réalisées (voir notamment Ogawa et Ogura, 1994 ; Chen et Wangersky, 1993 ; Hedges *et al.*, 1993 ; Williams, 1993 ; Sharp *et al.*, 1995 ; Peltzer *et al.*, 1996). Les différences entre les deux types de méthode sont comprises entre moins de 10 % et 60 %. A l'issue d'une intercomparaison menée entre 34 laboratoires, Hedges *et al.* (1993) ont constaté que les différences entre les résultats obtenus par une même technique d'oxydation sont comparables à celles obtenues par des méthodes différentes. Selon ces auteurs, les problèmes de prise en compte du blanc apparaissent aussi importants que la méthode d'oxydation de la matière organique. Une étude récente a montré qu'une méthode basée sur l'oxydation au persulfate donnait des résultats similaires à des méthodes de type HTC pour des eaux marines et estuariennes dont les concentrations en COD varient entre 40 et 400  $\mu\text{M}$  (0.48 - 4.8  $\text{mg.l}^{-1}$ ); par contre pour des eaux douces de concentration plus élevées (de l'ordre de 800  $\mu\text{M}$  soit 9.6  $\text{mg.l}^{-1}$ ) la méthode au persulfate donne des résultats environ 7 à 8 % plus faibles que les méthodes HTC qui elles même n'oxydent le COD qu'à 94 - 97 % (Peltzer *et al.*, 1996). Des techniques basées sur l'oxydation chimique au persulfate peuvent donc donner des résultats utilisables à condition d'être optimisées en ce qui concerne la détermination du blanc et aussi la minimisation de l'influence des ions chlorures en ajoutant dans ce dernier cas le persulfate en large excès (McKenna et Doering, 1995).

L'appareil que nous avons utilisé au laboratoire est le modèle 700 TOC analyser de O.I. Corporation. Il est basé sur le principe de l'oxydation au persulfate. En utilisation standard, l'échantillon est introduit *via* une boucle d'échantillonnage dans un réacteur simultanément avec de l'acide phosphorique. Un courant d'azote permet d'éliminer le  $\text{CO}_2$  qui est formé à partir du carbone inorganique dissous (CID). L'oxydation du COD est ensuite réalisée par ajout de persulfate de sodium. Le  $\text{CO}_2$  alors formé est véhiculé par l'azote vers un tamis moléculaire qui après désorption libère la totalité du  $\text{CO}_2$  vers une cellule IR non-dispersive. Différents essais ont été réalisés sur des solutions de phtalate de potassium (à 2  $\text{mg.l}^{-1}$  en carbone) préparées dans différentes solutions de NaCl (Fig. 10). Aux erreurs d'expérience près, il apparaît qu'un volume de 4000  $\mu\text{l}$  doit être ajouté pour obtenir une oxydation supérieure ou égale à 95 % de phtalate. Le blanc a été réalisé par rapport à l'eau milli-Q. Celle-ci peut avoir une teneur légèrement variable en COD. Pour contourner le problème, un même stock d'eau a été utilisé pour le blanc et pour la préparation des standards de calibration (solution de phtalate de potassium) du détecteur de l'appareil (cellule I.R.).





Les conditions analytiques utilisées sont les suivantes:

- la température interne du réacteur est maintenue à 95-96°C pour un affichage de 105°C,
- le temps de l'oxydation est fixé à 18 minutes,
- un volume de persulfate de potassium (0.84 M) de 4000 µl a été utilisé.

McKenna et Doering (1995) ont utilisé le même appareil et citent une température similaire de 100°C, un temps d'oxydation plus court (8 minutes) et un volume d'oxydant (0.84 M) plus faible puisqu'il est de 3.0 ml. Cependant dans notre cas, le volume d'échantillon injecté dans le réacteur de l'appareil (1.0943 ml) est supérieur à celui de McKenna et Doering (0.343 ml), ce dernier volume donnait dans notre cas, une réponse trop faible de la cellule I.R. Dans nos conditions le persulfate reste en large excès par rapport aux chlorures puisque pour une eau de mer de salinité 35, le rapport molaire  $S_2O_8^{2-}/Cl^-$  est de 5.8 (13.7 pour McKenna et Doering, 1995).

Il faut aussi noter que préalablement à l'analyse, afin d'éviter toute interférence du carbone inorganique présent sous forme de  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$ , les échantillons ont été acidifiés avec l'acide phosphorique à 85 % et un bullage d'azote pendant 15 minutes. Par ailleurs pour limiter au maximum les risques de contamination, les réactifs ont été purifiés. La solution de persulfate est placée dans un four à micro-onde pendant 4 minutes à température légèrement inférieure à la température d'ébullition pour oxyder le COD éventuellement présent sans détruire le persulfate. La solution est ensuite refroidie sous bullage d'azote: ce procédé a été décrit par McKenna et Doering (1995).

### **C - Dosage de la chlorophylle et des phéopigments**

Les volumes d'eaux prélevés (de 0.5 à 1 l) sont filtrés à travers des filtres GF/C WHATMAN (diamètre de pore nominal 1.2 µm). 1 à 2 ml d'une suspension de carbonate de magnésium à 1 % sont ajoutés en fin de filtration afin de prévenir une acidification des pigments. Les filtres sont broyés à l'aide d'une baguette en verre et extraits avec de l'acétone à 90 % pendant



12 heures à 4°C et à l'abri de l'obscurité. On mesure à l'aide d'un spectrophotomètre (Uvikon 860 de Kontron Instruments) les absorbances à 665 et 750 nm avant et après acidification (acide chlorhydrique à 0.3 mol.l<sup>-1</sup>). Nous avons ensuite appliqué la méthode monochromatique de Lorenzen (1967) qui permet de déterminer les pigments chlorophylliens de type *a* (chlorophylle *a*) mais aussi les phéopigments. Pour plus de détails, on pourra se rapporter à Aminot et Chaussepied (1983).

### 2.3 Dosage des lipides

Le protocole analytique permettant l'analyse des acides gras (AG) et des stérols (ST) mis en œuvre au laboratoire de Chimie Analytique et Marine, peut être décrit comme la succession de quatre étapes :

- extraction
  
- méthylation
  
- préséparation des différentes classes lipidiques par CLHP
  
- analyse par CPG des ST et des esters méthyliques d'AG

#### Rappel:

*Les AG sont par la suite symbolisés par une formule du type : n:pax ; où n est le nombre d'atomes de carbone ; p le nombre de doubles liaisons et x indique que la première double liaison se trouve entre le carbone x et x+1 (numéroté à partir du CH<sub>3</sub> terminal et non de la fonction acide COOH).*

#### **A - Extraction**

Les lipides sont présents en faible quantité dans l'eau de mer et, de ce fait, ne peuvent être dosés directement. Il est nécessaire de les extraire et de les concentrer avant leur analyse.



L'extraction s'effectue à partir d'un volume d'environ 2 litres. Ce volume est d'abord passé sur un filtre en fibre de verre (GF/F WHATMAN, préalablement grillé à 400 - 450°C pendant 12 heures) afin de récupérer la matière particulaire.

La méthode (Bligh et Dyer, 1959) pour extraire les AG et les ST de la phase particulaire repose sur une extraction liquide-liquide. Le solvant utilisé est dans un premier temps un mélange monophasique méthanol-chloroforme-eau dans les proportions 2:1:1. L'ajout d'un mélange chloroforme-eau (1:1) entraîne la formation d'un mélange biphasique chloroforme d'une part et méthanol-eau d'autre part. Il suffit alors de séparer la phase chloroformique contenant les AG et les ST de la phase méthanolique. Cette dernière phase est extraite une seconde fois par un ajout de chloroforme. Les phases chloroformiques sont ensuite réunies. Un étalon interne, le 23:0 (acide tricosanoïque), est ajouté lors de l'extraction et ceci pour tenir compte des éventuelles pertes occasionnées tout au long du protocole analytique.

Les acides gras et les stérols dissous sont obtenus par extraction du filtrat à l'aide de 2 fois 25 ml de chloroforme à pH < 2. Ce pH est obtenu par ajout de 1 ml d'acide chlorhydrique suprapur. Le temps d'agitation a été fixé à 7 min avec un temps de repos de 10 à 15 min entre chaque extraction. L'extraction liquide-liquide par le chloroforme a été utilisée à cause de son efficacité et de sa simplicité. Par ailleurs, c'est le solvant le plus utilisé pour extraire les lipides. Son rendement d'extraction est largement supérieur à 90% (Illife et Calder, 1974 ; Marty, 1976). De même que précédemment, du 23:0 est ajouté en tant que standard interne dans la phase chloroformique.

## **B - Méthylation**

L'échantillon est transvasé dans un tube étiré en pointe et évaporé à sec, sous pression réduite, au rotavapeur à une température de 30°C environ. Après un bref maintien sous courant d'azote, les extraits sont ensuite méthylés suivant la méthode mise au point par Metcalfe et Schmitz (1961), Metcalfe *et al.* (1966); on ajoute 1 ml de MeOH à 13% de BF<sub>3</sub>. Certains auteurs réalisent au préalable une saponification afin de libérer les acides gras qui entrent dans la composition des triglycérides, esters de stérols... Cependant les conditions de méthylation utilisées ont été démontrées comme étant suffisantes pour provoquer une *trans*-méthylation directe des esters d'AG (Thoumelin, 1988; Volkman *et al.*, 1989). Le tube est agité, puis porté à 100°C pendant 10 mn au bain de sable. Après refroidissement, 1 ml de chloroforme et 1 ml d'eau ultra-pure (à pH < 2 et extraite au chloroforme) sont additionnés.

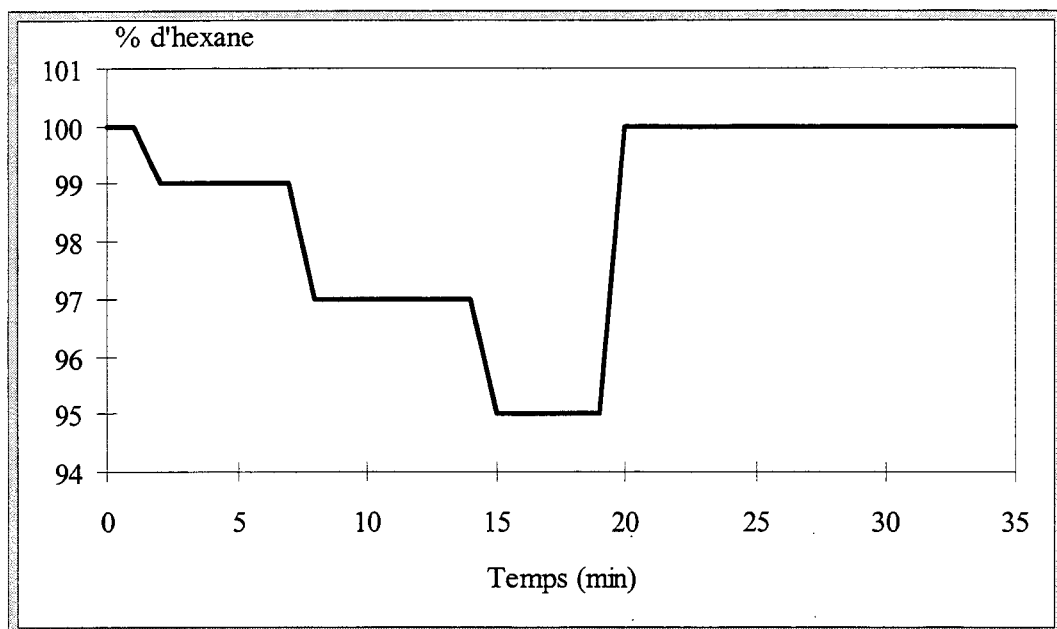


Figure 11: gradient d'élution par palier utilisé au cours de la séparation par CLHP.

L'échantillon est agité pendant une minute puis centrifugé (5 min à  $1500 \text{ tr.min}^{-1}$ ). Les esters méthyliques d'AG (MeAG) et les autres lipides migrent dans la phase chloroformique. La plus grande partie de la phase aqueuse est rejetée à l'aide d'une pipette automatique. De même un second lavage est effectué pour éliminer l'excès de  $\text{BF}_3$ . Le tube est alors congelé pour solidifier les traces d'eau restantes et la phase organique est transvasée dans un tube pour micro-réaction. Le chloroforme est évaporé sous courant d'azote et 100  $\mu\text{l}$  d'un mélange hexane-isopropanol (à 15% d'isopropanol) est rajouté. L'extrait obtenu est un mélange complexe contenant, outre les MeAG, les hydrocarbures et les ST. Par conséquent, il est difficile de l'analyser directement en chromatographie en phase gazeuse (CPG) et il est donc nécessaire de séparer les lipides en différentes classes.

### **C - Préséparation par CLHP**

L'appareillage de CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance) utilisé est constitué :

- d'un injecteur Waters de type U6K permettant d'injecter des volumes compris entre 1  $\mu\text{l}$  et 2 ml,
- d'une pompe Varian monopiston (modèle 9010) qui permet de travailler en mode isocratique ou en gradient binaire ou ternaire,
- d'un spectrophotomètre Waters de type Lamda Max, modèle 841, dont la gamme de détection est comprise entre 190 et 700 nm, et qui est spécialement conçu pour travailler en UV entre 190 et 380 nm.

Les AG et les ST sont séparés des autres composés lipidiques sur colonne lichrosorb Si 60 (5  $\mu\text{m}$ ) selon un protocole similaire à celui de Hennion (1983), déjà utilisé pour analyser des échantillons du milieu marin (Thoumelin, 1988). La phase mobile utilisée est un mélange d'hexane et d'isopropanol et le pourcentage de celui-ci varie entre 0 et 5 %. Nous travaillons en gradient d'élution par palier ("step gradient") réalisé dans le sens d'un pourcentage croissant en isopropanol (Fig. 11).

Des problèmes de reproductibilité apparaissent lorsqu'on travaille avec des phases de silice. Ils sont principalement liés à la variation de l'état d'hydratation du support silicique au contact des différents solvants. Certains auteurs recommandent d'utiliser des solvants

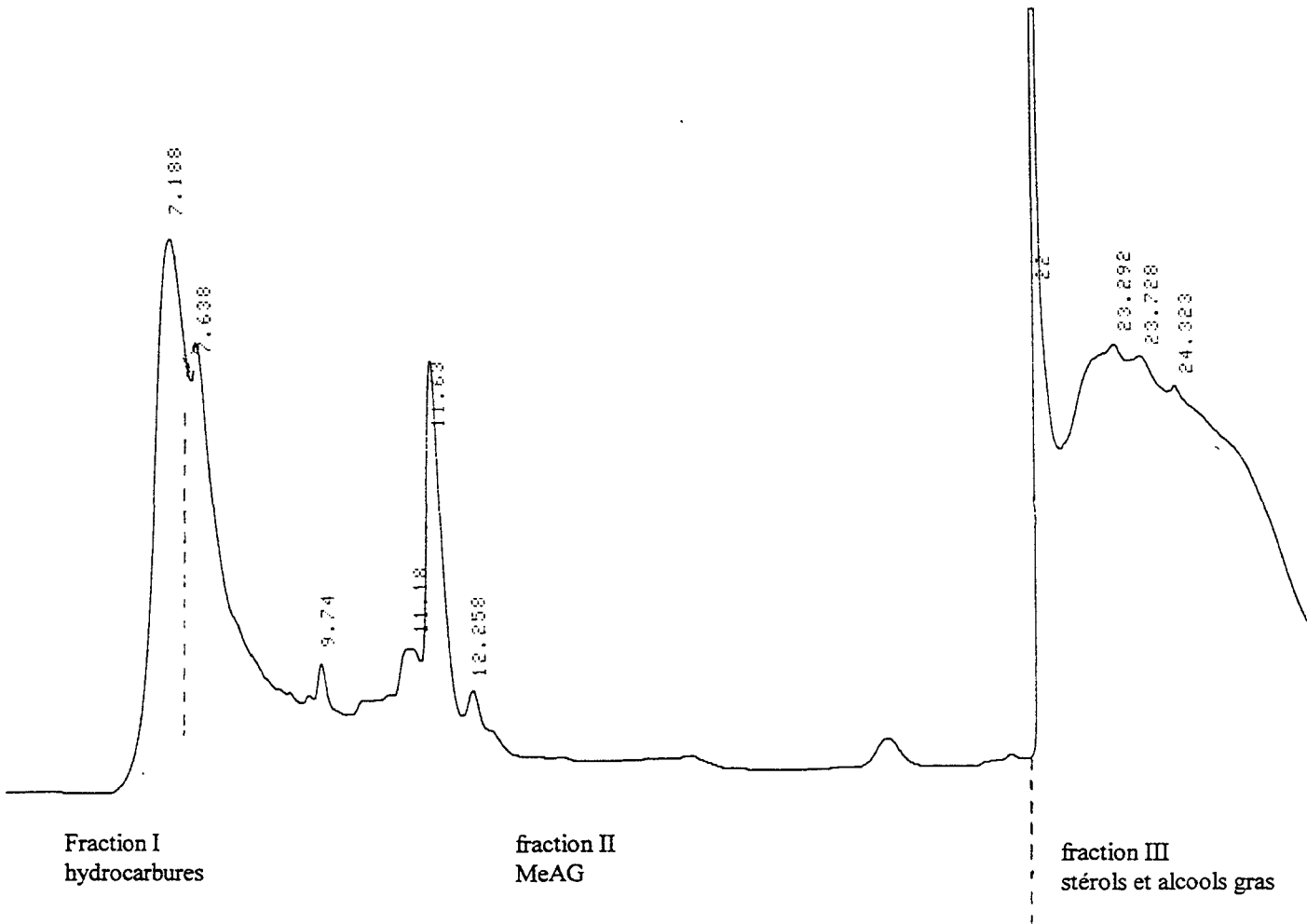


Figure 12: séparation type réalisée en CLHP, isolation de trois fractions contenant respectivement les hydrocarbures, les MeAG et les ST.



isohydriques qui maintiennent constant cet état d'hydratation (Thomas *et al.*, 1977, 1979). Cependant même avec cette technique, une bonne reproductibilité des analyses est difficile à obtenir, surtout lorsqu'on travaille en gradient d'élution. Pour notre part, nous avons installé une colonne de type diol avant la colonne de silice. Elle contient de la silice sur laquelle ont été greffés des groupements -  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$  -. Il a été constaté que ce type de colonne permet d'augmenter la reproductibilité des séparations (Thoumelin, 1988).

Au cours d'une séparation type, trois fractions sont récupérées (Fig. 12):

- la fraction 1 contient les hydrocarbures saturés, insaturés, aromatiques. Les alcanes ne sont pas retenus sur la colonne de silice et sont élués en même temps que le pic d'injection. Les hydrocarbures aromatiques suivent immédiatement après.
- la fraction 2 renferme les MeAG et éventuellement les phtalates. Ils sortent en un intervalle de temps relativement restreint et ils peuvent être ainsi séparés des autres composés lipidiques. Une seconde fragmentation de cette fraction permet de séparer les esters méthyliques d'AG saturés, des monoinsaturés et polyinsaturés (Par la suite, pour des raisons de simplicité, les esters méthyliques d'AG sont dénommés AG).
- la fraction 3 contient les produits les plus polaires. C'est un mélange d'alcools aliphatiques et de stérols.

Les différentes familles ainsi séparées, peuvent ensuite être analysées par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

#### **D - Analyse par CPG**

L'appareil utilisé est un Hewlett Packard 5890 série II muni d'un injecteur "on column" et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène. En raison de sa faible viscosité et de son coefficient de diffusion élevé, celui-ci permet une analyse rapide. De l'azote est utilisé en gaz d'appoint au niveau du détecteur. Sur le circuit du gaz vecteur, des pièges à oxygène et à eau ont été installés pour augmenter la durée de vie de la colonne capillaire.

Palier n°	Température (°C)	Durée du palier (min)	Vitesse de montée en température (°C.min <sup>-1</sup> )
A	60	0	50
B	150	3	3
C	230	30	0

Tableau 6: programmation de température pour les AG.

Palier n°	Température (°C)	Durée du palier (min)	Vitesse de montée en température (°C.min <sup>-1</sup> )
A	60	0	30
B	200	1	3
C	290	10	0

Tableau 8: programmation de température pour les ST.

Colonne	FFAP longueur 25 m Ø int. 0.32 mm
Débit du gaz vecteur (ml.min <sup>-1</sup> )	3.8
Température détecteur (°C)	240
Flamme (ml.min <sup>-1</sup> )	débit d'hydrogène : 30 débit d'air : 430

Tableau 7: conditions chromatographiques pour les AG.

Colonne	HP-5 longueur 30 m Ø int.0.25 mm
Débit du gaz vecteur (ml.min <sup>-1</sup> )	2
Température détecteur (°C)	300
Flamme (ml.min <sup>-1</sup> )	débit d'hydrogène : 30 débit d'air : 430

Tableau 9: conditions chromatographiques pour les ST.

La CPG doit être qualitative et quantitative. Pour cela son étalonnage a été effectué à partir de standards. Pour la quantification, la méthode de l'étalon interne a été utilisée. Elle consiste à effectuer une calibration adéquate en injectant une solution de standards en concentrations connues. L'intégrateur HP 3396 Série II possède en mémoire les caractéristiques de chacun des pics injectés (temps de rétention, coefficient de réponse, nom du produit). L'identification et la quantification sont réalisées par rapport au pic de l'étalon interne (23:0 pour les AG et cholestane pour les ST).

#### **a - dosage des acides gras**

Les AG sont séparés sur une colonne capillaire garnie de phase polaire FFAP (Free Fatty Acid Phase). Préalablement à l'injection, la fraction n°2 recueillie en HPLC est évaporée jusqu'à un volume de 200  $\mu\text{l}$ . Le volume injecté est 2  $\mu\text{l}$ . Les conditions chromatographiques et la programmation de température sont rassemblées dans les tableaux 6 et 7. Pour les composés absents des solutions standards, leur quantification est réalisée en leur assignant le facteur de réponse du composé ayant un comportement chromatographique similaire. Après l'élution du standard interne (23:0), une programmation de la pression en tête de colonne est effectuée à une vitesse de 7.5  $\text{kPa}\cdot\text{min}^{-1}$  de 86 à 115 kPa dans le but d'obtenir une élution correcte et plus rapide des AG saturés à longue chaîne carbonée.

#### **b - dosage des stérols**

Après quelques essais infructueux, les stérols se sont avérés trop polaires pour être injectés directement dans la colonne HP-5 (phase méthyl/phényl, 95:5). Pour y remédier, une réaction de silylation est réalisée (remplacement de l'hydrogène de la fonction alcool par un groupement  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ). La fraction n°3 est évaporée sous pression réduite au rotovapeur, puis séchée sous courant d'azote. Ensuite, 40  $\mu\text{l}$  de BSTFA (N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) sont ajoutés à l'extrait sec, puis laissés à 60°C pendant 2 heures. Après refroidissement, le volume est complété avec de l'hexane pour obtenir un volume final de 200  $\mu\text{l}$ . 2  $\mu\text{l}$  de l'échantillon sont ensuite injectés selon les conditions chromatographiques résumées dans les tableaux 8 et 9.

Nous pouvons rappeler que le carbone n°24 de la chaîne latérale est asymétrique et par conséquent peut engendrer deux épimères  $\alpha$  et  $\beta$ . Avec les conditions chromatographiques utilisées, il est impossible de les séparer. De très longs temps d'élution (de l'ordre de 500 à 600



min) associés à des colonnes capillaires de 100 m de longueur sont requis pour résoudre ce problème analytique (Maxwell *et al.*, 1980 ; Thompson *et al.*, 1980). Ces épimères ne peuvent pas être différenciés par spectrométrie de masse, et par conséquent, nous ignorons la configuration exacte du composé dosé. Par souci de commodité, les noms usuels se référant à la configuration  $\alpha$  sont utilisés (campestérol, stigmastérol,  $\beta$ -sitostérol, etc...).

Dans le cas où deux composés ont le même temps de rétention, l'identification doit être confirmée soit par une analyse en utilisant des colonnes capillaires de polarités différentes, soit par un spectromètre de masse.

### **E - Identification par CPG/SM**

L'appareillage utilisé consiste en un chromatographe Hewlett Packard 5890 série II muni d'un injecteur "on column" couplé à un détecteur de spectrométrie de masse Hewlett Packard 5972. L'analyse des AG et des ST est réalisée à l'aide d'une colonne capillaire HP-ultra 2. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 10; les programmations de température pour les AG et les ST sont identiques à celles utilisées avec le chromatographe équipé du détecteur à ionisation de flamme (Tab. 6, 7, 8 et 9).

La spectrométrie de masse est une technique capable d'apporter des informations structurales sur un composé connu ou inconnu. L'identification d'une molécule par son spectre de masse peut se faire de deux façons :

- soit en recherchant l'identité du composé inconnu par comparaison de son spectre de masse à des spectres de référence contenus dans la banque de données NIST (National Institute of standards and technology). Cette approche est réalisée à l'aide d'un algorithme développé par MacLafferty (Probability-based matching) qui est basé sur la présence des principaux pics caractéristiques de la molécule. Après itérations, le logiciel Chemstation (Hewlett Packard) propose des réponses affectées d'un indice de corrélation.
  
- soit en interprétant les processus de fragmentation de la molécule, ce qui peut s'avérer fastidieux et complexe. Si la première approche est la plus couramment utilisée pour un grand nombre de composés, en revanche, la seconde s'avère

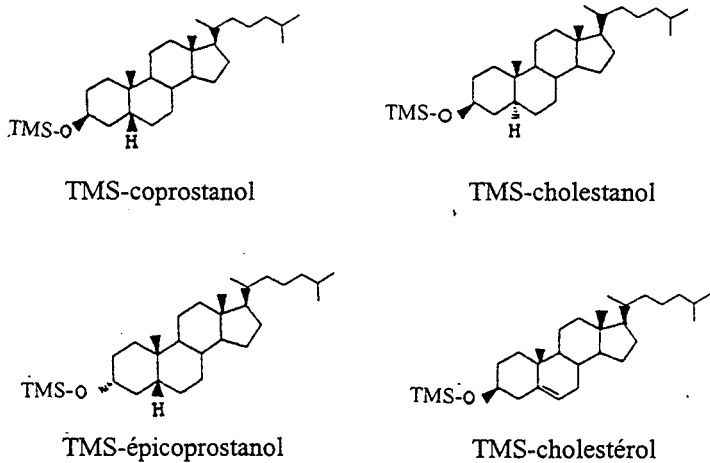
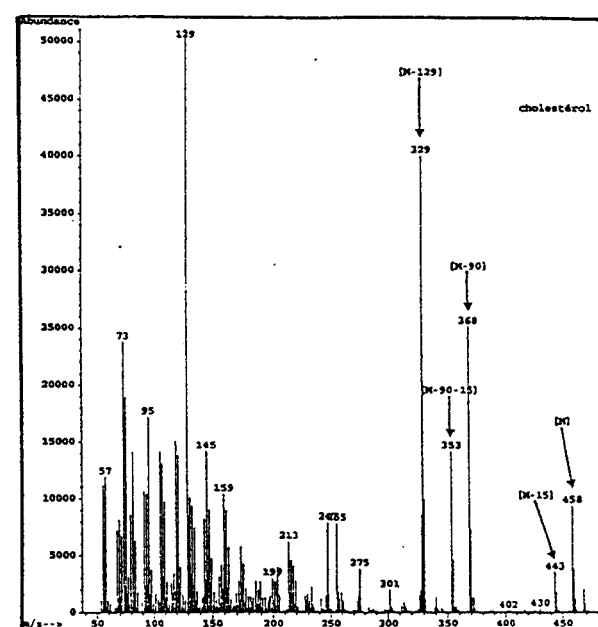
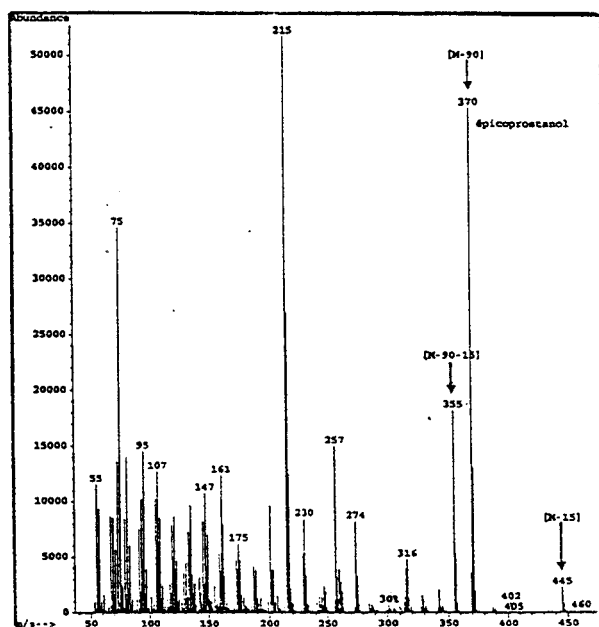
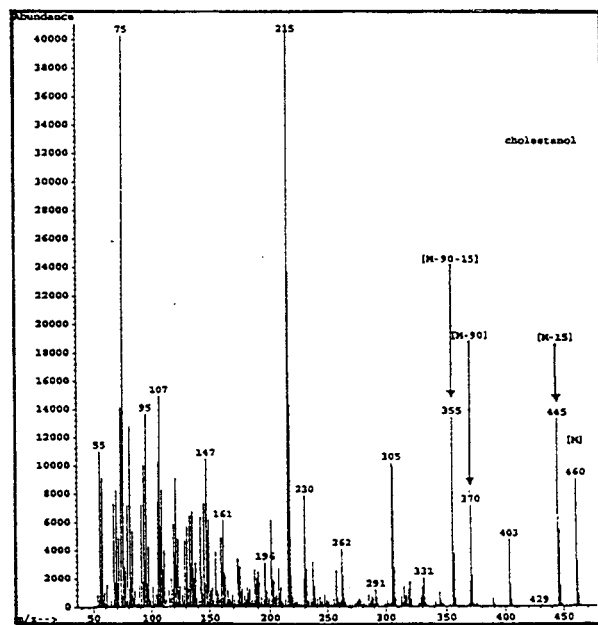
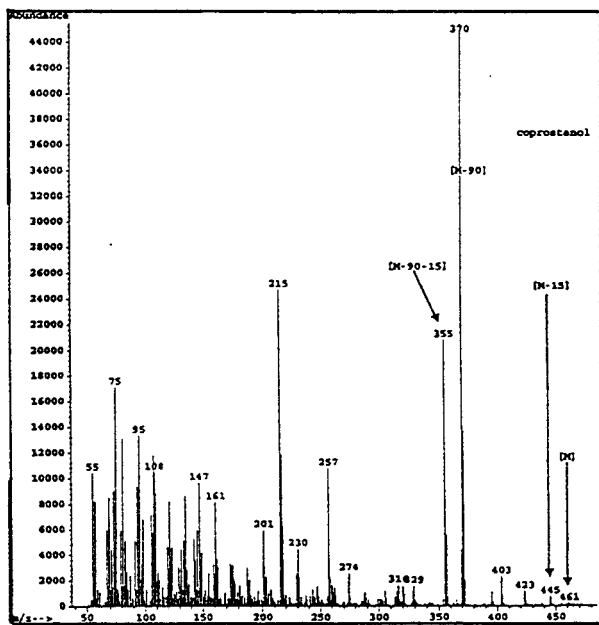


Figure 13: spectres de masse du coprostanol, de l'épiscoprostanol, du cholestanol et du cholestérol sous forme silylée

Colonne	HP ultra 2 longueur 30 m diamètre int.0.2 mm
Pression en tête de colonne (kPa)	155
Température détecteur (°C°)	300
Energie d'ionisation	70 eV
Gamme de masse	50 - 550 uma
Nombre de cycle (scan.s <sup>-1</sup> )	0.9

Tableau 10: conditions opératoire du CG/SM



nécessaire dans le cas où la molécule recherchée est absente de la banque de données initiale.

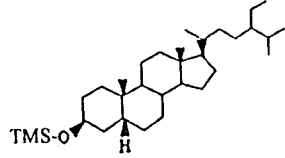
Les informations fournies par spectrométrie de masse ont permis de distinguer des isomères d'AG mais également de confirmer la présence de certains stanols. A travers deux exemples, nous illustrerons les principaux processus qui prennent place lors de la fragmentation.

Le premier exemple porte sur la différenciation du coprostanol, de l'épicoprostanol, du cholestanol et du cholestérol (Fig. 13). Le coprostanol adopte une conformation bateau pour son cycle A due à l'orientation  $\beta$  de l'hydrogène sur le carbone n°5, engendrant un effet stérique plus important entre les groupements triméthylsiloxyl  $[(CH_3)_3SiO-]$  et méthyl respectivement portés par les carbones n°3 et 10. De ce fait, la structure moléculaire du coprostanol est thermodynamiquement moins stable que celle du cholestanol (conformation chaise du cycle A). Par conséquent, la perte du  $(CH_3)_3SiO-$  du coprostanol correspondant à l'ion  $[M - 90]$  est plus favorable que dans son épimère  $5\alpha$ . Ce fragment ionique est le plus abondant dans le spectre de masse du coprostanol (Fig. 13). De plus, l'ion moléculaire  $[M]$  de  $m/z = 460$  et l'ion  $[M - 15]$  de  $m/z = 445$  correspondant à la perte du fragment radicalaire du  $CH_3$  sont quasi-absents dans le spectre du coprostanol. Par contre, ces ions sont beaucoup plus abondants dans le spectre du cholestanol confirmant la plus grande stabilité de cet épimère. Pour ce composé, c'est l'ion  $[M - 90 - CL - C_{15} - C_{17}]$  de  $m/z = 215$  qui est le plus abondant (CL = chaîne latérale). Ce fragment est très abondant pour les stanols en général et totalement absent dans les spectres de composés ayant au moins une double liaison.

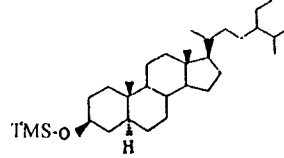
On peut remarquer qu'il existe très peu de différences entre les spectres de masse du coprostanol et de l'épicoprostanol. La seule différence structurale réside dans leur configuration  $\beta$  et  $\alpha$  respective de l'hydrogène porté par le carbone n°3. La stabilité de l'épicoprostanol est plus importante que celle de son épimère  $3\beta$ . En effet, l'interaction stérique se trouve diminuée du fait de la position en *anti* du groupement  $(CH_3)_3SiO-$  par rapport au méthyl attaché au carbone n°10. Ceci se traduit par une diminution relative des fragments  $[M - 90]$  et  $[M - 90 - 15]$  de  $m/z$  respective de 370 et 355.

Par contre, le spectre de masse obtenu pour le cholestérol est très différent (Fig. 13). La double liaison entre les carbones n°5 et 6 entraîne une masse moléculaire différente (458) comme l'indique l'ion moléculaire  $[M]$ . On retrouve également le fragment  $[M - 15]$  caractéristique de la

TMS-24-éthylcoprostanol



TMS- $\beta$ -sitostanol



TMS- $\beta$ -sitostérol

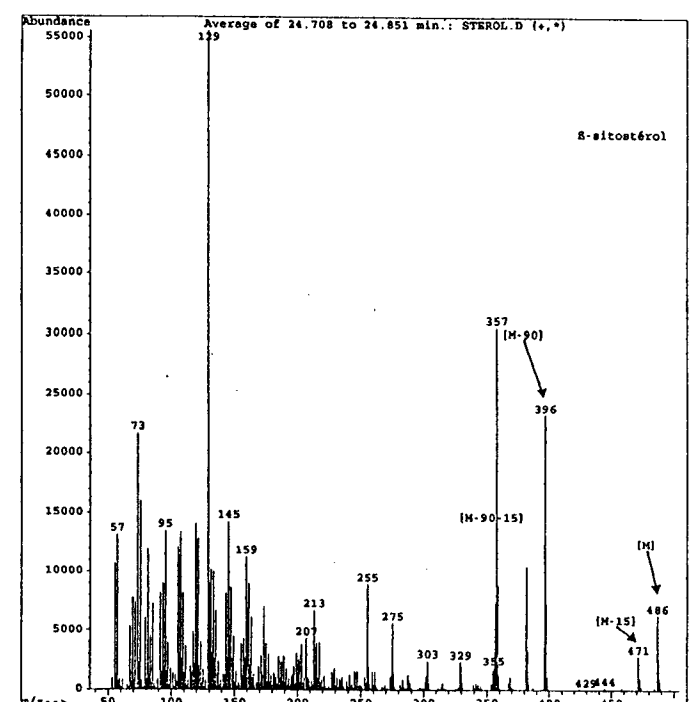
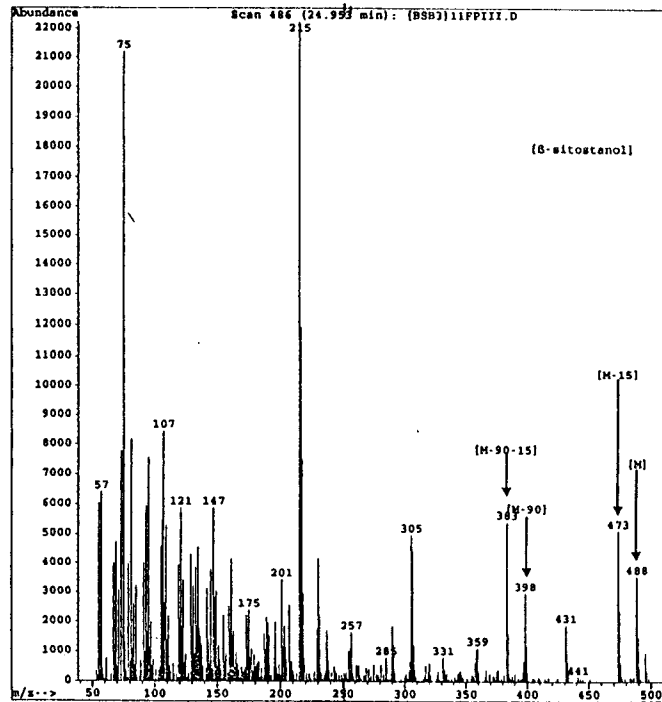
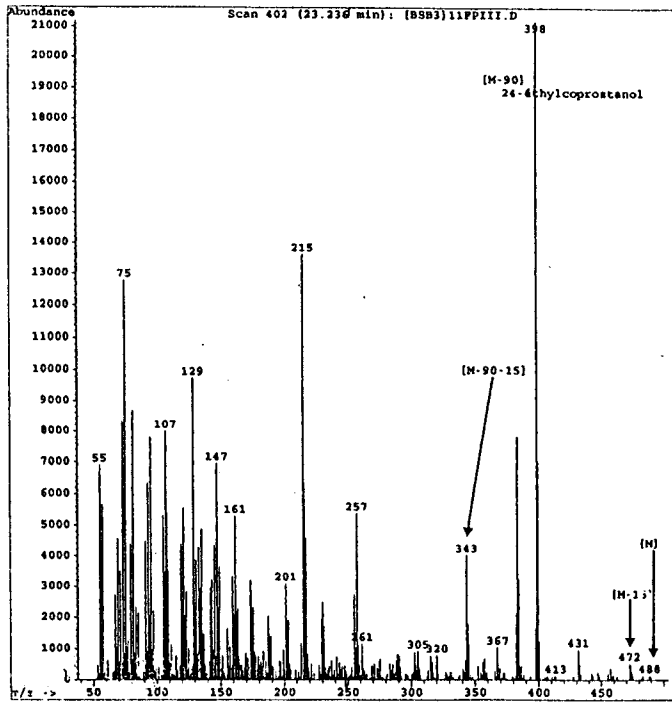
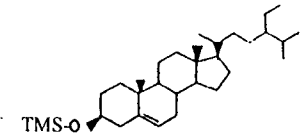


Figure 14: spectres de masse du 24-éthylcoprostanol, du  $\beta$ -sitostanol et du  $\beta$ -sitostérol



perte d'un radicalaire  $\text{CH}_3$ . On retrouve les ions  $[\text{M} - 90]$  et  $[\text{M} - 90 - 15]$  de  $m/z = 368$  et  $353$ . Les abondances intenses des pics de  $m/z$  129 et 329 ( $[\text{M} - 129]$ ) indique la présence d'une insaturation. Ces deux fragments proviennent du clivage bi-allylique des liaisons entre les carbones n°1 et 10 et les carbones n°3 et 4 avec transfert d'hydrogène.

Le deuxième exemple a trait à l'identification du 24-éthylcoprostanol, du  $\beta$ -sitostanol et du  $\beta$ -sitostérol (Fig. 14). Les deux premiers, sous forme silylée, ont un ion moléculaire de 488 tandis que le troisième a un ion de 486 en raison de la présence d'une insaturation. Les deux composés saturés (24-éthylcoprostanol et  $\beta$ -sitostanol) ont des spectres de masse comparables avec cependant quelques nuances qui permettent de les distinguer. Chacune de ces caractéristiques spécifiques vont être exposées brièvement. Les ions  $[\text{M} - 90]$  et  $[\text{M} - 90 - 15]$  de  $m/z$  398 et 383 sont très abondants sur le spectre du 24-éthylcoprostanol par rapport à celui du  $\beta$ -sitostanol. L'interaction stérique entre le groupement triméthylsiloxy  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-]$  et méthyl portés par les carbones n°3 et 10 est plus importante pour l'épimère  $\beta$  (24-éthylcoprostanol) que l'épimère  $\alpha$  ( $\beta$ -sitostanol). Par contre la plus grande stabilité du  $\beta$ -sitostanol engendre les présences de l'ion moléculaire  $[\text{M}]$  et du fragment  $[\text{M} - 15]$  de  $m/z$  respective 488 et 473. Ces deux ions sont pratiquement absents du spectre du 24-éthylcoprostanol.

Dans ce cas encore, un profil très différent est observé pour le  $\beta$ -sitostérol. Les ions de  $m/z$  de 129 et 357 sont les plus abondants. Le premier fragment correspond au groupement triméthylsiloxy lié aux carbones n°1 à 3 et le second à l'ion  $[\text{M} - 129]$ . Il semble donc que cette paire de fragments soit caractéristique des stérols comprenant une double liaison sur la partie cyclique. On peut noter également la présence des ions  $[\text{M} - 90]$  et  $[\text{M} - 90 - 15]$  de  $m/z$  respectives 396 et 381. La perte de la chaîne latérale et du groupement triméthylsiloxy génère un ion de  $m/z$  255 déjà observé dans le spectre de masse du cholestérol.

Le balayage de la gamme de masse étudiée (50 - 550 u.m.a) à des intervalles de temps très rapides ( $0.9 \text{ scan.s}^{-1}$ ) permet l'acquisition d'un grand nombre de spectres de masse pendant l'analyse. A partir de ces informations, le logiciel informatique peut reconstituer un chromatogramme (Fig. 15, 16). Quelques remarques peuvent être faites sur ces chromatogrammes obtenus à partir d'une colonne apolaire (HP5 ultra 2, 30 m x 0.2 mm x 0.1  $\mu\text{m}$ ). Sur le chromatogramme relatif aux AG (Fig. 15), on remarque que les composés insaturés élurent avant leur homologues saturés et après leur homologues branchés. Parmi les composés insaturés, l'ordre d'élution est différent suivant le groupe de composés ayant le même nombre d'atomes de carbone

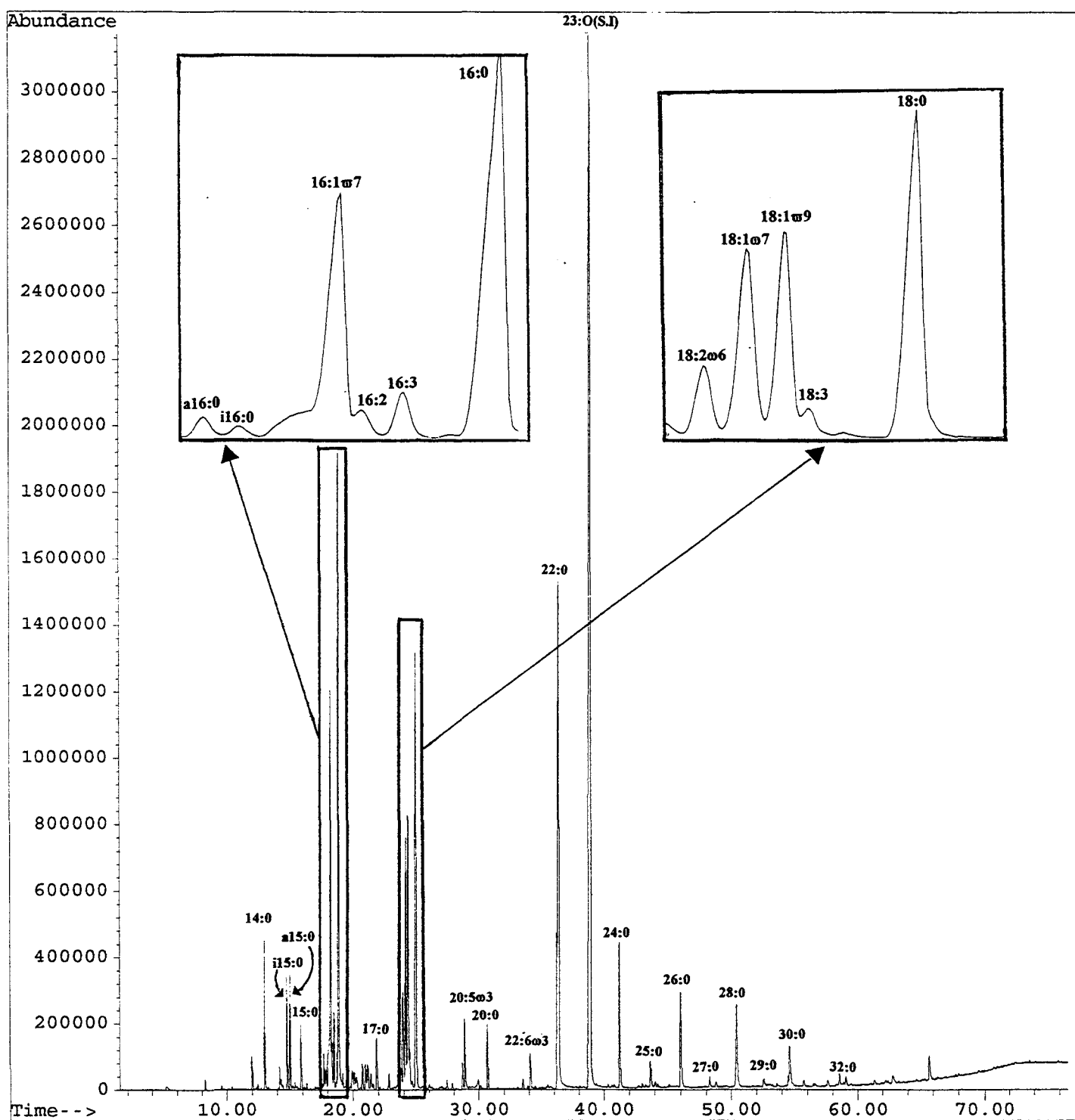


Figure 15: spectre d'acides gras reconstitué par CPG/SM issu d'un échantillon prélevé dans l'estuaire de la Seine à la B26 lors du coup de flot (SEAV D, 12 septembre 1995). SI = standard interne

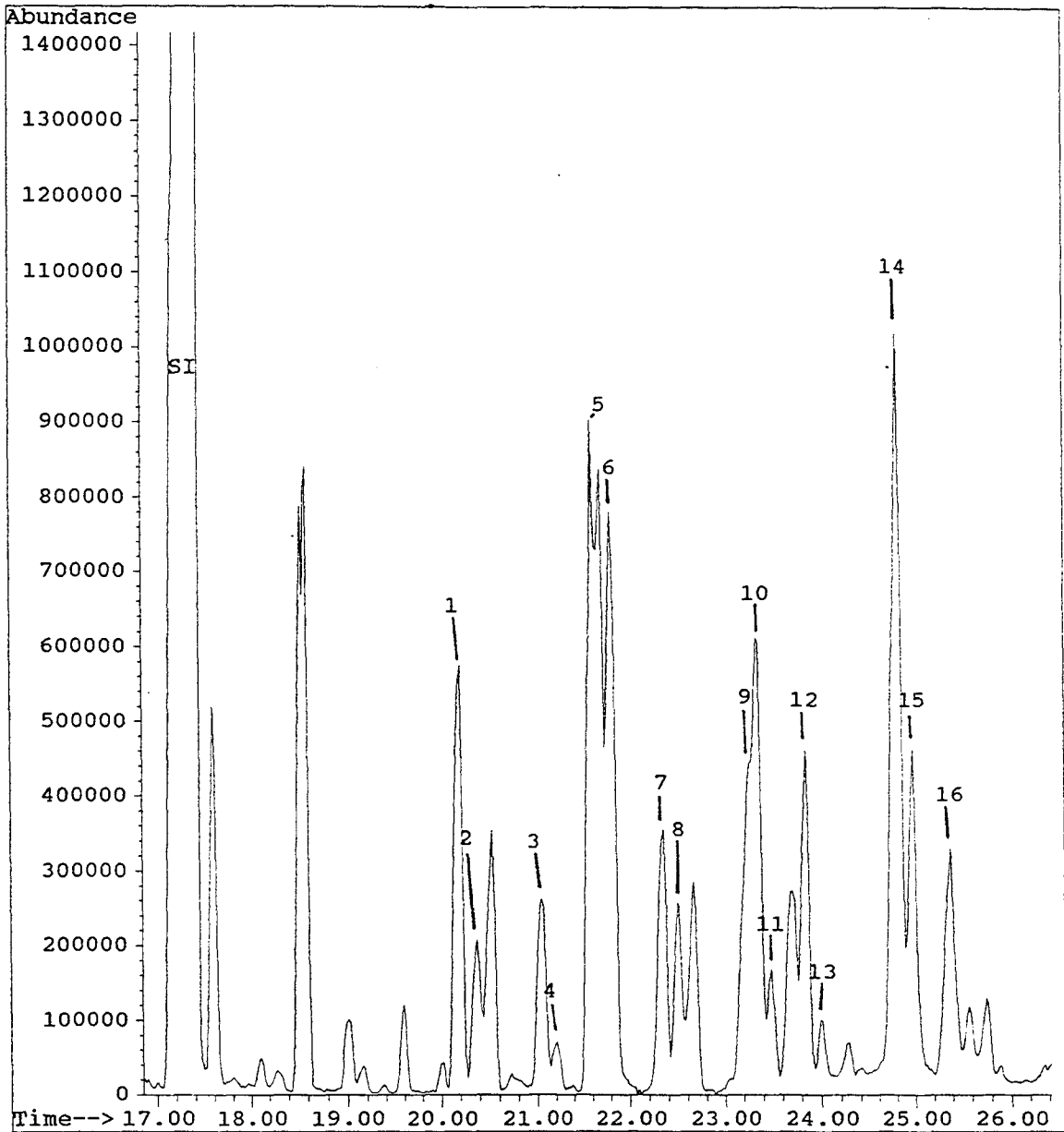


Figure 16: spectre de stérols (après silylation) reconstitué par CPG/SM issu d'un échantillon prélevé dans l'estuaire de la Seine à la B26 lors du coup de flot (SEAV D, 12 septembre 1995). SI = standard interne. La liste des différents stérols identifiés est consultable page 22 (Fig. 6, chap. I).

n°	1	2	3	valeur moyenne	écart-type
<b>COP(mg.l<sup>-1</sup>)</b>	5.08	4.84	4.61	4.84	0.19
<b>NOP (mg.l<sup>-1</sup>)</b>	0.77	0.74	0.74	0.75	0.01
<b>AG totaux particulaires (µg.l<sup>-1</sup>)</b>	86.22	84.77	88.84	86.61	1.36
<b>% des AG saturés</b>	36.33	35.96	36.98	36.42	0.42
<b>% des AG branchés</b>	11.31	10.72	12.32	11.45	0.66
<b>% des AG monoinsaturés</b>	20.72	21.63	19.16	20.50	1.02
<b>% des AG polyinsaturés</b>	31.05	31.20	30.77	31.01	0.18
<b>ST totaux particulaires (µg.l<sup>-1</sup>)</b>	5.97	6.12	6.24	6.11	0.11

Tableau 11: variations des résultats issus de triplicats prélevés dans l'estuaire de la Seine (pont de Tancarville) au jusant, le 13.09.95

n°	1	2	3	valeur moyenne	écart-type
<b>FX7S MARINA5</b>	1.90	2.01	1.91	1.94	0.05
<b>FX9S MARINA5</b>	0.62	0.65	0.95	0.74	0.15
<b>FX7S FLUWEST4</b>	1.11	1.25	1.33	1.23	0.09
<b>FX9S FLUWEST4</b>	1.32	0.89	1.09	1.10	0.18

Tableau 12: variations des résultats de COD (mg.l<sup>-1</sup>) issus de triplicats prélevés en Manche dans les eaux de surface aux stations FX7 et 9 pendant les campagnes MARINA5 (1 février 1995) et FLUWEST4 (3 juillet 1995)

considéré. Ceci est probablement attribué à l'influence du vide en sortie de colonne. L'exemple des ST (Fig. 16) nous montre qu'il est possible d'identifier des produits même dans le cas où ils sont mal séparés; cas du 24-éthylcoprostanol (9) et du campesterol (10). La coélution du 24-méthylcoprostanol et du cholestérol (5) ainsi que du 24-éthylcoprostanol et du campesterol (après silylation) a déjà été constatée (Quéméneur, 1992). Cependant une amélioration de nos conditions de séparation nous a permis de séparer ultérieurement ces produits.

## 2.4 Reproductibilité

Une méthode analytique fiable exige une bonne reproductibilité ainsi qu'une bonne sensibilité. Dans le but d'évaluer les erreurs commises lors de l'échantillonnage, la préparation et l'analyse d'un échantillon, nous avons réalisé certains prélèvements en triplicat.

La reproductibilité des dosages du COP a été estimée sur des échantillons prélevés dans l'estuaire de la Seine au niveau du pont de Tancarville en période de jusant (Tab. 10). La précision de la méthode est estimée à  $\pm 5\%$  pour des concentrations en COP de l'ordre de  $5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Concernant la méthode globale (prélèvement, extraction et analyse chromatographique) inhérente à la détermination des composés lipidiques, les précisions relatives aux AG et ST particulières totaux sont respectivement égales à 1.7 et 1.8 % pour des niveaux de concentration de l'ordre de 80 et  $6 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Chaque groupe (saturé, ramifié, mono et polyinsaturés) d'AG présente une précision similaire de l'ordre de 5 %.

La reproductibilité des dosages du COD a été estimée sur des échantillons prélevés en Manche au cours des missions *Fluxmanche II* sur la radiale entre l'île de Wight et Cherbourg (Tab. 11). La précision des méthodes est estimée à  $\pm 5\%$  pour des concentrations respectives en COD de l'ordre de  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ .

La limite de détection pour l'analyse des composés lipidiques (MeAG et stérols) a été évaluée à  $10 \text{ ng.l}^{-1}$ .



### **CHAPITRE III : VARIATIONS SAISONNIERES ET FLUX DE MATIERE ORGANIQUE EN MANCHE**

<b>3.1 Introduction</b>	<b>75</b>
<b>3.2 Présentation du site d'étude - Bilan des études antérieures - Echantillonnage</b>	<b>75</b>
<b>3.3 Variations de température, salinité, densité, MeS et chlorophylle <i>a</i></b>	<b>81</b>
<b>3.4 Variations du COP et COD</b>	<b>85</b>
<b>3.5 Flux de matière organique vers la Manche orientale</b>	<b>91</b>
<b>3.6 Variations saisonnières des différentes sources de MOP</b>	<b>97</b>
<b>3.7 Variations spatiales des sources de MOP observées en septembre 1994</b>	<b>105</b>
<b>3.8 Conclusion - résumé</b>	<b>115</b>

---

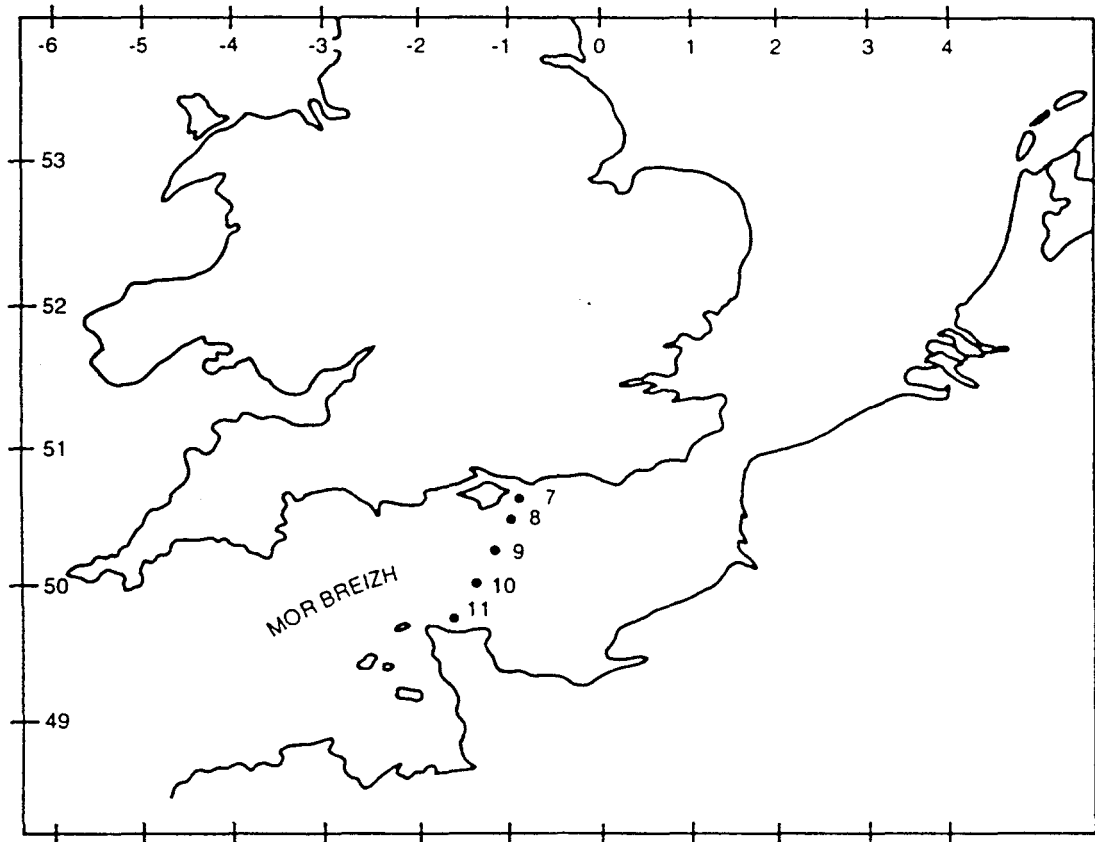


Figure 17: la Manche. Localisation des 5 stations échantillonnées lors de *Fluxmanche II*.



### 3.1 Introduction

Cette étude fait partie du programme européen *Fluxmanche II* (composante du Marine Sciences and Technologies) dont l'objectif essentiel est de quantifier les apports à la Manche. Dans une première partie, après avoir présenté les caractéristiques du site d'étude, nous nous proposons de résumer les principaux résultats acquis lors de la première phase du programme (*Fluxmanche I*), en soulignant plus particulièrement les points relatifs aux flux des éléments chimiques associés aux particules en suspension ou transportés en solution. Puis nous présenterons les résultats obtenus lors de la seconde phase (*Fluxmanche II*) durant laquelle nous nous sommes principalement intéressés à estimer les flux de matière organique dissoute et particulaire entrant en Manche orientale. L'utilisation des marqueurs lipidiques (acides gras et stérols) mais également de la chlorophylle, nous a permis d'examiner les variations saisonnières affectant les différentes sources de matière organique. Nous présenterons finalement les résultats majeurs relatifs à quelques profils réalisés en Mer Celtique et en Mer d'Irlande.

### 3.2 Présentation du site d'étude - Bilan des études antérieures - Echantillonnage

#### *Présentation du site d'étude*

La Manche est une mer épicontinentale qui relie l'océan atlantique à la Mer du Nord (Fig. 17). Elle est délimitée à l'ouest par une ligne entre le cap IZARD et la pointe de la Bretagne et dans sa partie orientale par le détroit du Pas de Calais. Une des caractéristiques essentielles de cette mer repose sur sa faible profondeur dépassant rarement 100 mètres. Elle peut être comparée à un bassin continental dont le fond est très différent de celui des océans. Il est essentiellement formé de roches ou de sédiments (cailloutis, sables, vases). La morphologie sous-marine entre l'île de Wight et Cherbourg est relativement simple. La profondeur augmente régulièrement de la côte vers le large, plus rapidement du côté français que du côté anglais jusqu'à un maximum de 88 mètres.

La Manche est une mer mégatidale pouvant présenter un marnage de 9 mètres en condition de vives-eaux. Les courants de marée sont alternatifs et oscillent avec les marées semi-diurnes. Ces courants de marée assurent un déplacement résiduel des masses d'eau vers la Mer du Nord. Les conditions météorologiques sont un facteur important sur l'hydrodynamisme de cette région. L'étude de la répartition des vents durant les mois précédents deux campagnes (GEDYMAC, le 12 septembre 1994 et DYMANCHE, le 18 novembre 1994) montre l'importance de la composante sud-ouest et

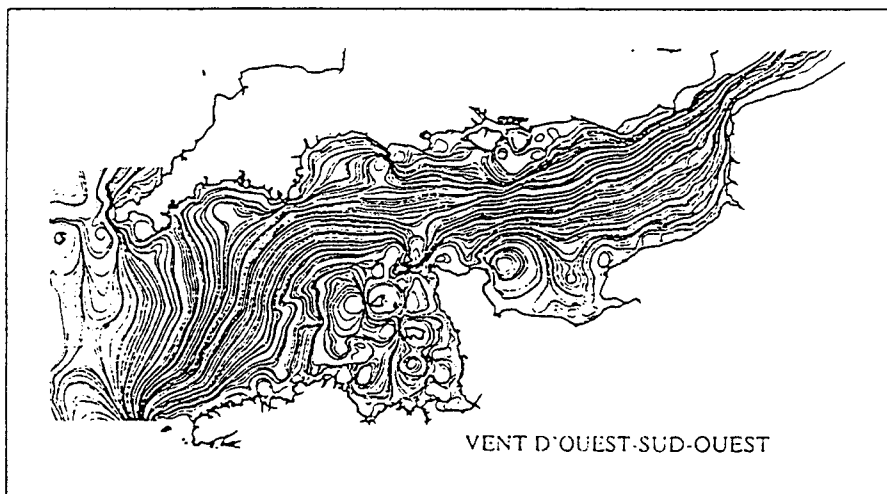
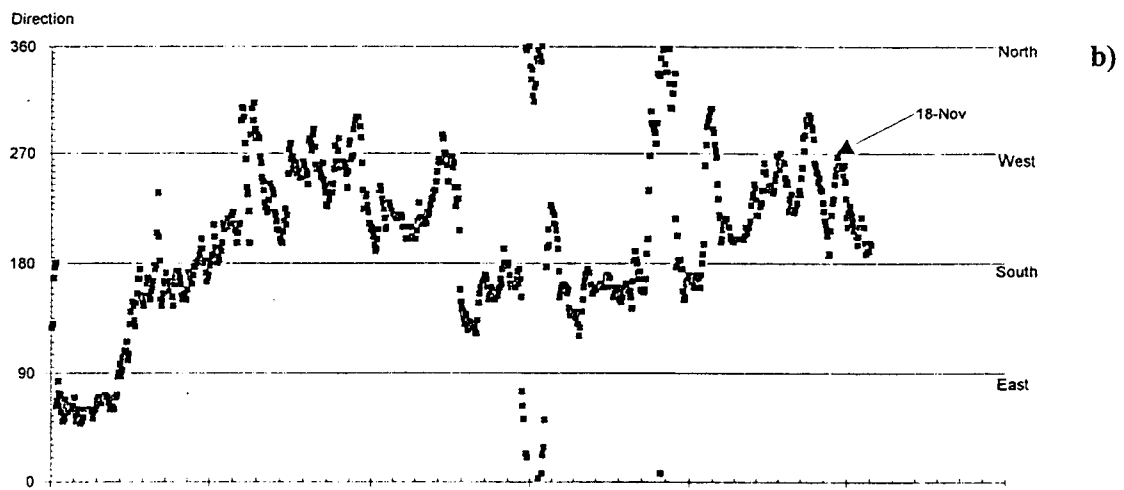
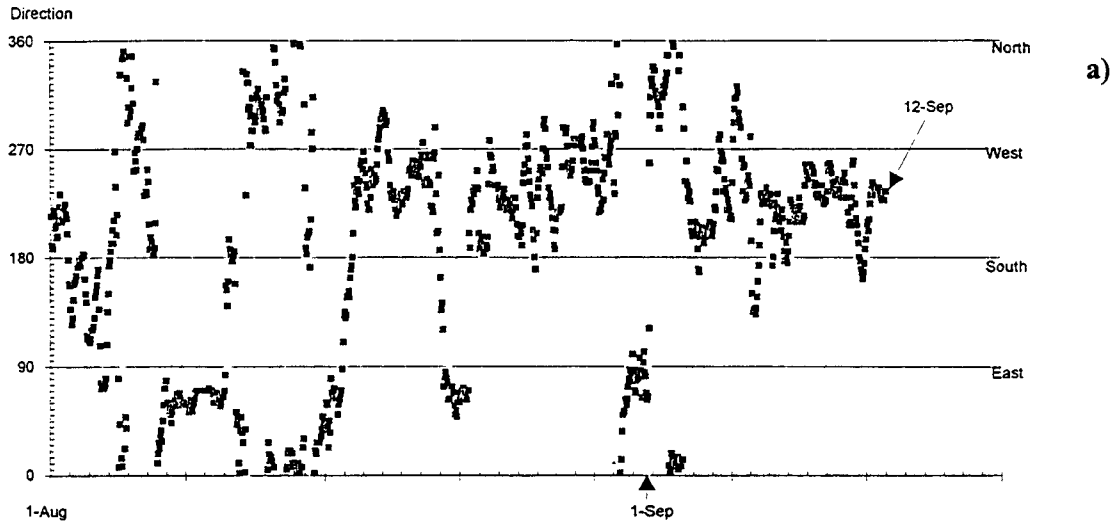


Figure 18: répartitions des vents au Cap de La Hague: a) avant la campagne GEDYMAC (29.08.94 - 13.09.94); b) avant la campagne DYMANCHE (18 novembre 1994); c) et trajectoires à long terme, pour une marée moyenne et des vents de  $10 \text{ m.s}^{-1}$  orientés ouest-sud-ouest, d'après Salomon et Breton (1993).

dans une moindre mesure celle de nord-est (Fig. 18 a, b). Les résultats obtenus par Salomon et Breton (1993) relatifs aux estimations des trajectoires à long terme empruntées par les masses d'eau en Manche sont représentés sur la figure 18 c pour des conditions de vents d'ouest-sud-ouest. D'un point de vue général, les eaux d'origine atlantique suivent les côtes nord de la Bretagne jusqu'à la baie de Lannion puis se dirigent vers Plymouth au nord. Ces eaux se scindent en deux veines; la première se dirige vers la pointe de la Cornouaille puis vers la Mer d'Irlande, alors que la seconde qui est la plus importante s'oriente vers la Mer du Nord. Les eaux de cette seconde veine empruntent soit une trajectoire longiligne par le centre de la Manche, soit suivent un chemin complexe le long des côtes où de nombreux tourbillons existent. Ces tourbillons latéraux présentent en général des vitesses de circulation supérieures à celles observées dans la partie centrale de la Manche. Si les tourbillons situés dans le golfe normand-breton autour des îles britanniques tendent à persister quelques soient les conditions météorologiques, en revanche, ceux localisés près de Barfleur, de Portland et de l'île de Wight peuvent disparaître durant des périodes de vents forts.

#### *Bilan des études antérieures*

Lors du premier programme *Fluxmanche I* (janvier 1990 à décembre 1993), une approche pluridisciplinaire a été menée dans le but d'accéder à une meilleure connaissance de l'hydrodynamisme en Manche orientale et de déterminer les flux de matières dissoutes et particulaires transitant par le détroit du Pas de Calais vers la Mer du Nord. Parmi les laboratoires qui ont participé à cette première phase du programme, on peut citer outre les Universités de Dundee, de Lille, de Rouen et de Southampton, les organismes de recherche tels que l'IFREMER (Brest et Nantes), l'Institut de mécanique de Grenoble, l'INTECHMER (Cherbourg), le RIKZ (La Haye) et le laboratoire du CEA-ISPAN (La Hague). Les principaux résultats sont résumés ci-dessous :

Un modèle hydrodynamique de circulation des masses d'eaux en Manche a été développé par Salomon et Breton (1992) et ceci pour deux raisons principales. En premier lieu, ce modèle permet de décrire, de prévoir et d'expliquer, outre le mouvement des masses d'eaux, la dispersion d'une substance dissoute présente en n'importe quel point de la Manche. D'autre part, le modèle à deux dimensions génère les données relatives aux flux d'eau résiduels qui permettent ensuite d'établir les flux de matières dissoutes et en suspension. Ces auteurs rapportent l'importance des facteurs que sont les conditions météorologiques et hydrodynamiques dans le calcul des trajectoires et des intensités des courants à long terme. Les mesures *in situ* de certains traceurs radioactifs ont permis de caler les



résultats théoriques du modèle (Salomon *et al.*, 1993). Un flux d'eau moyen annuel de l'ordre de  $114.000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  a ainsi pu être calculé sur une période de neuf années (1983-1991). Durant les dernières années examinées, une diminution des flux vers la Mer du Nord a été observée et serait une conséquence de la clémence des conditions météorologiques durant cette période. Les mesures en  $^{125}\text{Sb}$ , présentant un caractère conservatif et spécifique des rejets de l'usine de retraitement de La Hague, ont permis d'accéder au temps de transit des différentes masses d'eau. Ces temps sont estimés entre 2 et 4 mois pour les masses d'eau d'origine atlantique prenant une trajectoire directe par le centre de la Manche. Par contre, les temps de transit sont plus importants pour les eaux circulant près des côtes ; ils sont estimés entre 4 et 8 mois (Guéguéniat *et al.*, 1993).

Les flux de matières en suspension transitant par le détroit du Pas de Calais ont été obtenus en combinant les flux résiduels d'eau émanant du modèle mathématique et les concentrations en matières en suspension. Ce flux annuel a été estimé à  $19.2 \times 10^6$  tonnes.année<sup>-1</sup> (Lafite *et al.*, 1992). De plus une analyse qualitative (fluorimétrie, microscopie électronique à balayage, comptage des diatomées, granulométrie et contenu organique) a permis de caractériser la composition du matériel en suspension (Dupont *et al.*, 1993). Les fluctuations saisonnières des principaux constituants particuliers (coccolithes, grains minéraux, plancton et agrégats organo-argileux) ont été mises en évidence. En particulier les comparaisons hiver - été indiquent une densité apparente constante mais plus faible en été, ceci étant du à la composante biogénique. La densité apparente des particules minérales le long des côtes anglaises est plus importante que celle trouvée dans les eaux centrales ou françaises. Par contre, côté français, l'activité biologique y est beaucoup plus importante. De plus l'identification de valves de diatomées d'eaux douces ou d'eaux saumâtres dans les eaux centrales a permis de mettre en évidence des transferts particuliers côte-large (Huault *et al.*, 1994).

Finalement les flux annuels des espèces chimiques (métaux, sels nutritifs) ont été évalués au niveau du détroit du Pas de Calais. Les importances respectives des phases dissoutes et particulières varient selon l'élément considéré. Il semble que le plomb mais surtout le manganèse et le fer sont plus particulièrement véhiculés par les particules en suspension (Choisy, 1994). Une tendance inverse est observée pour le cuivre, le nickel et surtout le cadmium (Statham *et al.*, 1993) et l'arsenic (Michel *et al.*, 1993) qui sont principalement transportés en solution. Une répartition similaire entre phase dissoute et phase particulière est observée pour les éléments cobalt et zinc. La majeure partie des flux déterminés pour les sels nutritifs (nitrate, phosphate et silice) semble s'effectuer dans les eaux centrales d'origine atlantique qui présentent les concentrations en sels nutritifs les plus faibles mais les débits les plus importants (Bentley *et al.*, 1993). Ceci est vrai aussi pour les éléments métalliques. Choisy (1994) a déterminé la contribution relative de chaque station (de 1 à 6) au flux global. Cet

<b>Station</b>	<b>Latitude (°N)</b>	<b>Longitude (°W)</b>
FX7	50°40'N	00°58'W
FX8	50°30'N	00°59'W
FX9	50°12'N	01°18'W
FX10	50°00'N	01°30'W
FX11	49°45'N	01°40'W

Tableau 13: position des cinq stations situées le long du transect Cherbourg-île de Wight.

<b>Mission</b>	<b>Date</b>	<b>Navire océanographique</b>
GEDYMAC	10/09/94	Noroit
DYMANCHE	18/11/94	Côte d'Aquitaine
MARINA 5	1/02/95	Thalia
FLUWEST 2	4/05/95	Côte d'Aquitaine
FLUWEST 4	3/07/95	Côte d'Aquitaine

Tableau 14: synoptique des missions effectuées.

l'auteur a constaté qu'une forte proportion de flux métallique est représentée par l'ensemble des stations centrales 4 et 5 qui représentent respectivement entre 62 et 73 % et entre 46 et 70 % du flux global dissous et particulaire. Par ailleurs, les flux métalliques sont importants au niveau des stations côtières (1 et 6) malgré leur faible contribution au flux global d'eau et de matières en suspension. La contribution plus importante des stations côtières pour le Mn, Pb, Cd, Ca, Mg, Fe, Al et Ti est principalement due aux apports anthropiques et aux érosions côtières. En raison des équilibres réversibles entre la phase carbonatée (majoritaire dans les matières en suspension présentes en Manche) et la phase aqueuse, les métaux liés à cette phase sont qualifiés de mobilisables ou disponibles. D'après les études de spéciation réalisées par Choisy (1994), il apparaît que les carbonates contenus dans les matières en suspension soient une source importante en métaux lourds en raison des phénomènes réversibles dont ils sont le siège.

### *Echantillonnage*

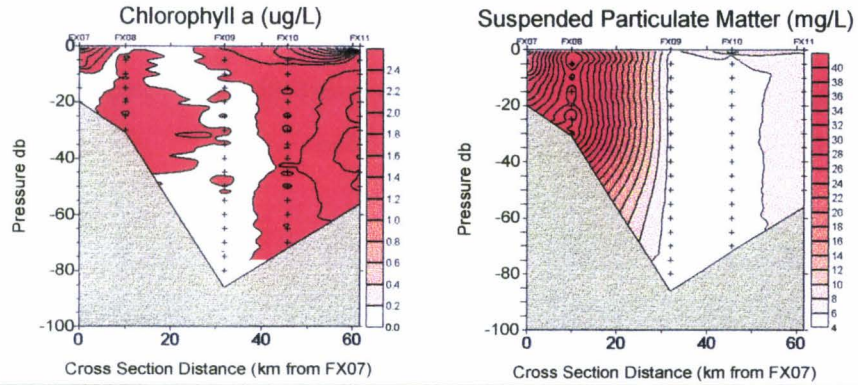
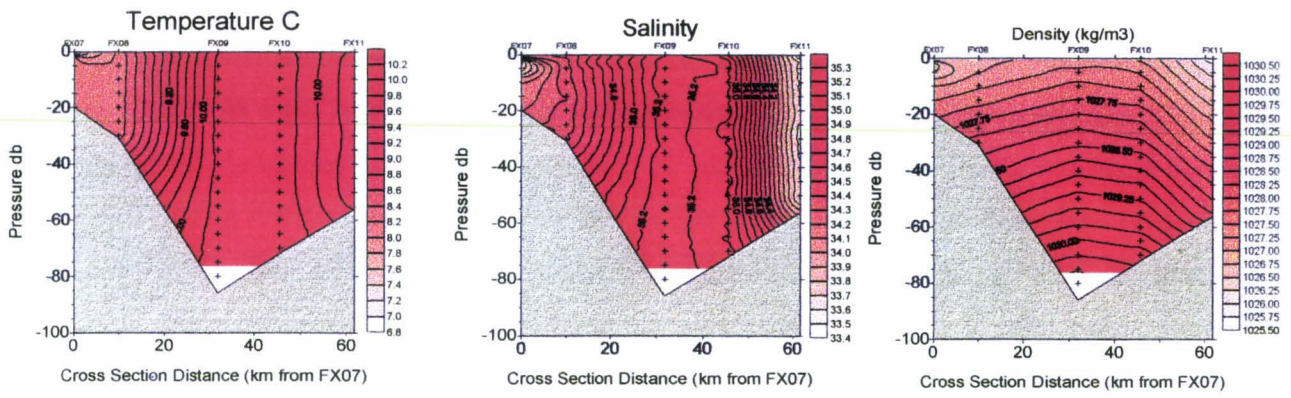
Toutes ces études focalisées principalement sur l'interface Manche orientale/Mer du Nord ont été appliquées à l'entrée de la Manche orientale au niveau d'un transect Cherbourg-île de Wight. Ces travaux font partie de la seconde phase du programme (*Fluxmanche II*) débutée en septembre 1994 et close en décembre 1996. Le long de la section transversale choisie pour l'établissement des flux de matières dissoutes et particulaires entrant en Manche orientale, 5 stations ont été positionnées en fonction de leur représentativité géographique et hydrodynamique. Leurs coordonnées respectives figurent dans le tableau 13 et leurs positionnements sur la figure 17. Les stations FX7 et 8 sont situées dans le domaine côtier anglais qui présente des profondeurs inférieures à 20 m. Ces eaux sont sous influence directe des apports du système Solent-Avon. Les eaux des stations FX9, 10 et 11 sont principalement d'origine atlantique. Les hauteurs d'eau sont importantes en particulier aux stations centrales FX10 et 9, pour cette dernière la profondeur est maximale et de l'ordre de 90 m. La station FX11, située côté français, est faiblement influencée par les apports fluviaux comparativement aux stations FX7 et 8. L'échantillonnage a été réalisé environ tous les deux mois. Les dates et noms des missions qui s'y réfèrent sont consignés dans le tableau 14. De plus, les impacts liés aux apports latéraux imputables essentiellement à la Seine et au système Avon-Solent ont également été étudiés respectivement par l'IFREMER et l'Université de Southampton.

### **3.3 Variations de température, salinité, densité, MeS et chlorophylle *a***

Les variations de température, de salinité et de densité ont été systématiquement mesurées ou calculées pour chaque mission (exceptée celles de septembre 1994 et de novembre 1994) Boxall *et al.* (1996). Les figures 19 et 20 ont été réalisées à l'aide du logiciel Surfer 3.0 à partir des profils réalisés à l'aide d'une sonde CTD et d'un fluorimètre (Chelsea Instruments Aquatracka).



Transect FX07-FX11 Marina 5. rv Thalia 1st February 1995.



Transect (FX07-FX11) Fluwest2 4th May 1995. rv Cote d'aquitaine

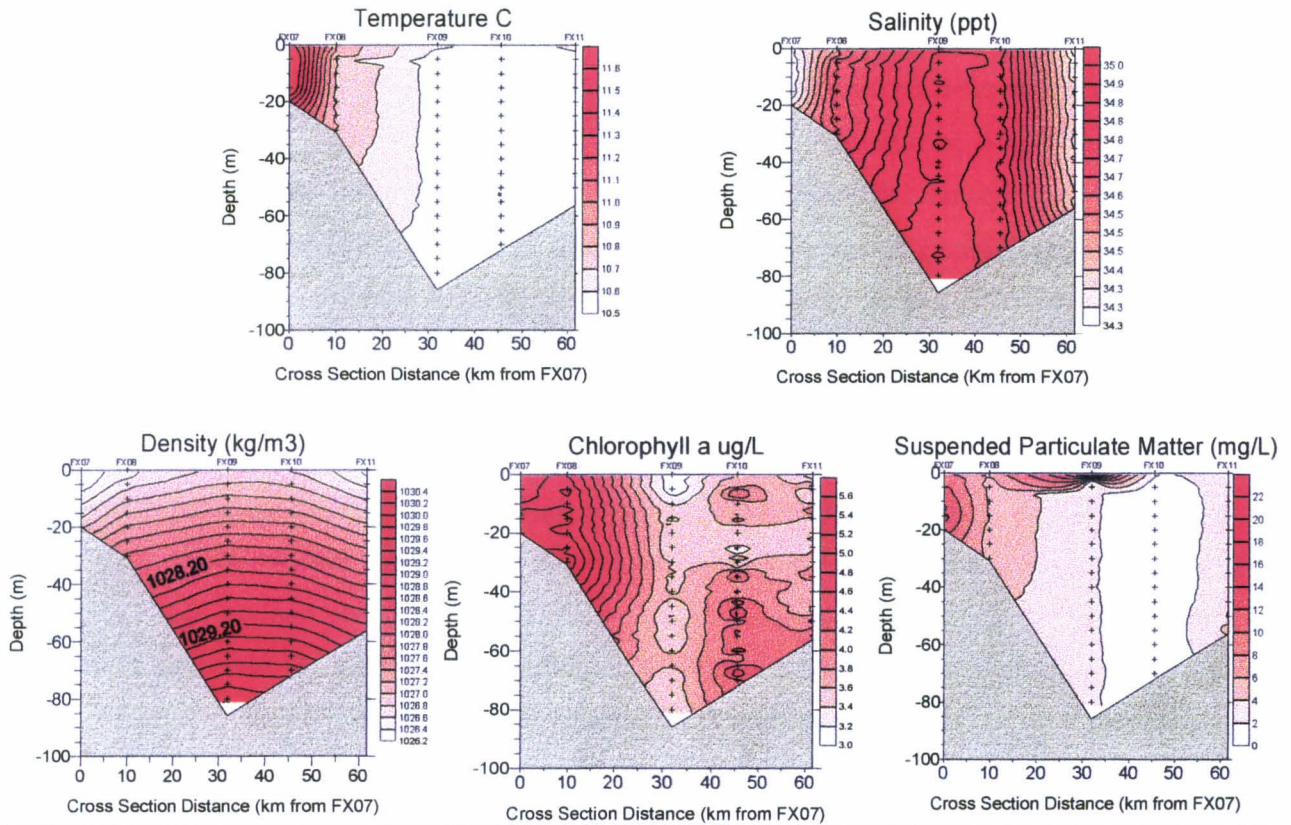


Figure 19: profils de température ( $^{\circ}\text{C}$ ), de salinité, de densité ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), de chlorophylle a ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) et de matières en suspension ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) obtenus en février 1995 et en mai 1995 le long du transect île de Wight (FX07) - Cherbourg (FX11).



## Transect (FX07-FX11) FluWest4. Cote d'aquitaine July 3rd 1995.

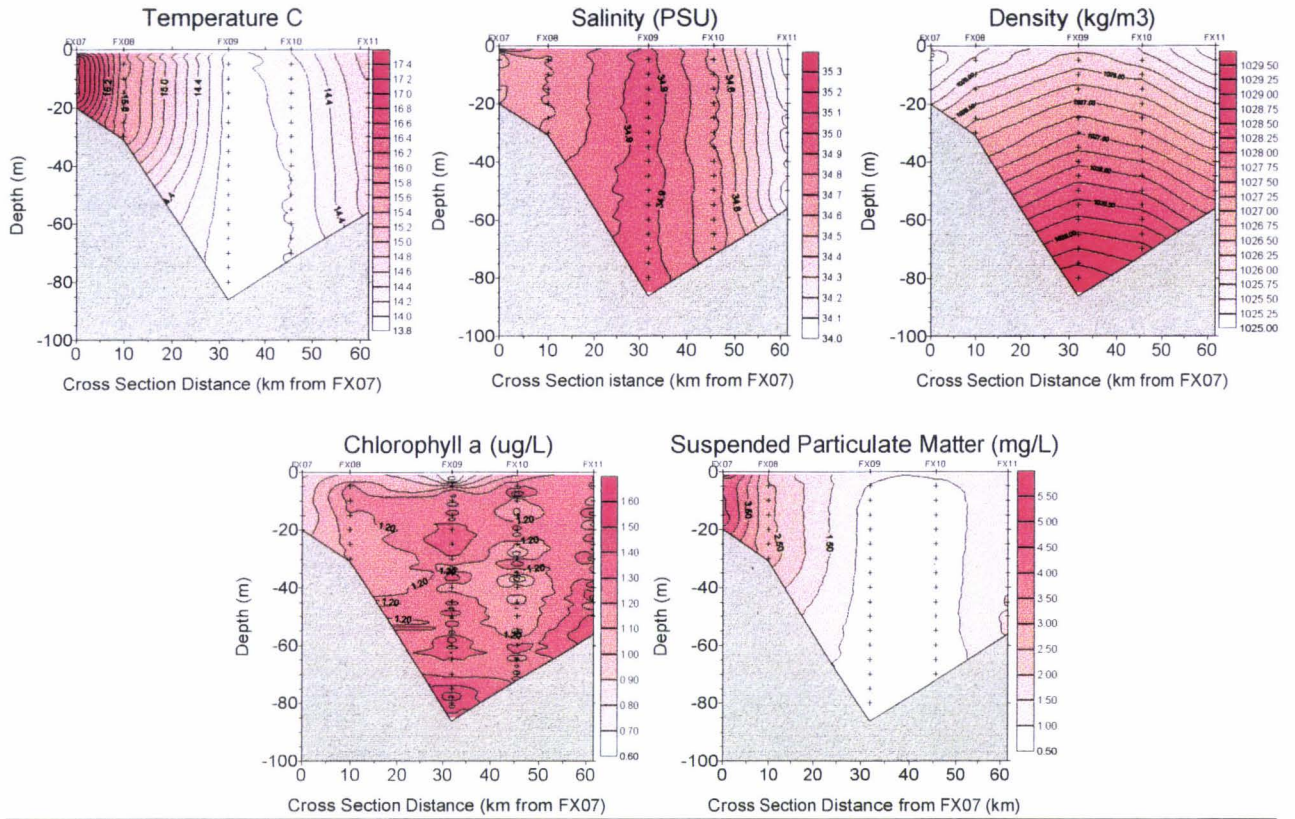


Figure 20: profils de température (°C), de salinité, de densité (kg.m<sup>-3</sup>), de chlorophylle a (µg.l<sup>-1</sup>) et de matières en suspension (mg.l<sup>-1</sup>) obtenus en juillet 1995 le long du transect île de Wight (FX07) - Cherbourg (FX11).

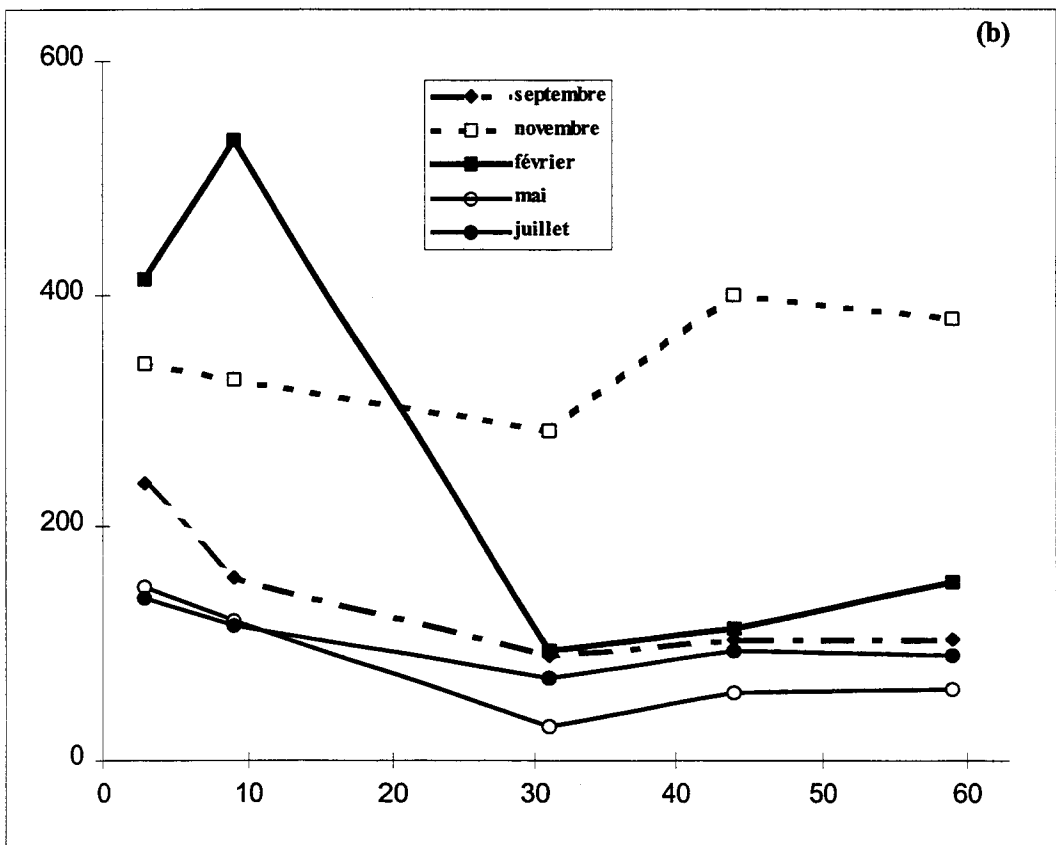
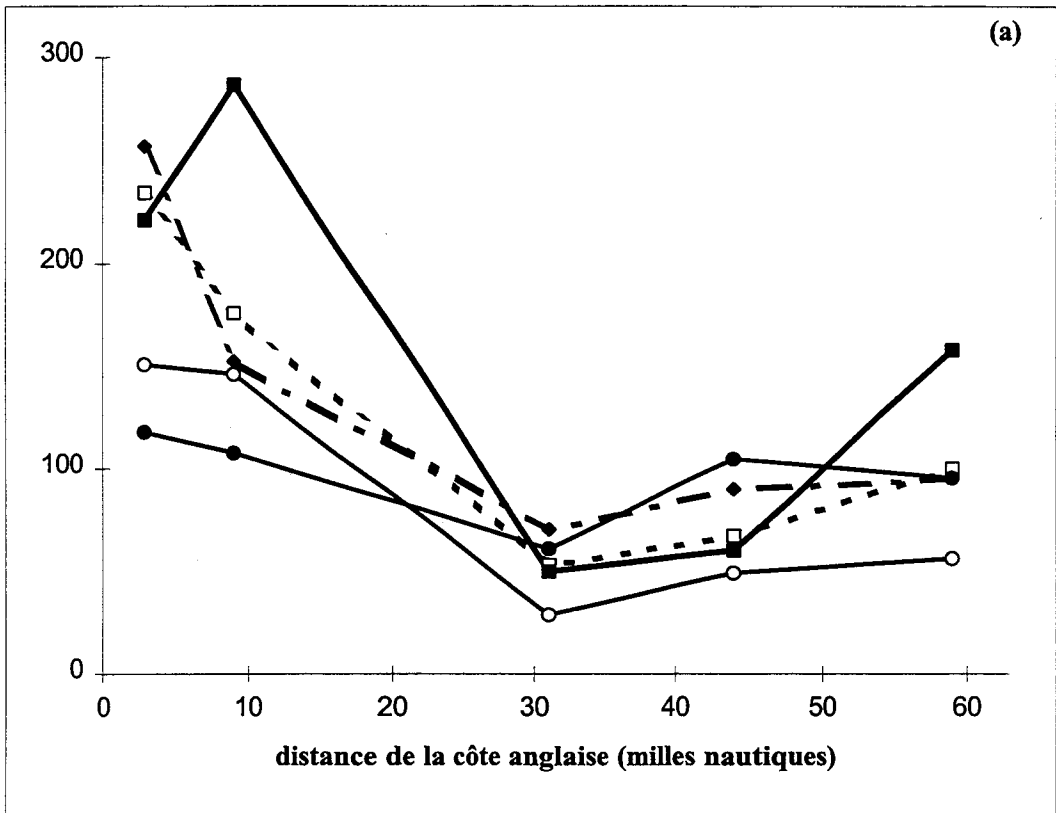


Figure 21 : variations en surface (a) et au fond (b) du COP ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) pour les 5 campagnes réalisées durant *Fluxmanche II*.

D'une manière générale on constate qu'aucune stratification verticale de température, de salinité ou de densité n'est observée pendant toute l'année. Ceci confirme l'homogénéité permanente de la colonne d'eau en Manche centrale. L'importance des phénomènes de mélange est aussi illustrée par les profils de MeS qui sont homogènes sur la colonne d'eau, excepté au mois de mai où un faible gradient est observé entre les stations FX8 et 10. Des gradients latéraux sont aussi observés notamment du côté britannique (stations FX7 et 8). Les variations de température sont ainsi plus importantes dans les eaux côtières. Par rapport aux eaux centrales, les eaux côtières aux stations FX7 et 8 sont plus froides en hiver mais plus chaudes en été. Cette différence est beaucoup plus atténuée du côté français où la profondeur est aussi beaucoup plus importante (stations FX10 et 11). La salinité relativement faible (33.5) observée à la station FX11 en février 1995, sur toute la colonne d'eau est très probablement due à l'influence des eaux de la Seine car à cette date les vents étaient orientés à l'est.

Les plus fortes valeurs de MeS sont généralement observées aux stations FX7 et 8, dans les eaux côtières anglaises qui reçoivent directement les apports terrigènes des bassins versants anglais *via* le Solent. Par ailleurs la faible profondeur y favorise la remise en suspension des sédiments.

Les profils en chlorophylle *a* sont relativement variables. En mai les plus fortes valeurs sont déterminées aux stations FX7 et 8. Le développement du phytoplancton y est favorisé grâce aux apports en sels nutritifs. La radiale de mai ne donne évidemment qu'une image très incomplète du développement phytoplanctonique, qui d'après les analyses des sels nutritifs (Bentley *et al.*, 1996) était probablement maximal au mois d'avril. Les teneurs en chlorophylle *a* sont faibles en juillet et surtout en février. Les gradients observés en profondeur en juillet ne paraissent pas significatifs.

### 3.4 Variations du COP et du COD

#### *Variations du carbone organique particulaire (COP)*

Les variations des concentrations en COP obtenues aux 5 stations en surface et au fond, et ceci pour les 5 campagnes, sont rapportées sur la figure 21. Les valeurs observées en surface et au fond varient respectivement entre 30 et 290  $\mu\text{g.l}^{-1}$  et entre 30 et 530  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Lors d'une radiale en Manche réalisée en juin-juillet 1991 de la Baie Sud de la Mer du Nord à la Mer Celtique, Dauby *et al.* (1994) ont obtenu des valeurs du même ordre de grandeur avec des concentrations en COP comprises entre 150 et 640  $\mu\text{g.l}^{-1}$  et ceci en absence de bloom phytoplanctonique important (teneurs en



chlorophylle *a* inférieures à  $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Des valeurs en COP comprises entre 150 et  $300 \mu\text{g.l}^{-1}$  ont été obtenues dans les eaux du large au droit des côtes picardes lors de 2 campagnes menées en mars et mai 1992 dans la partie orientale de la Manche (Bodineau, 1993 ; Brunet *et al.*, 1996). Cependant à la sortie des estuaires de la Seine et de la Somme, des valeurs comprises entre 1200 et  $1500 \mu\text{g.l}^{-1}$  ont été mesurées lors du développement phytoplanctonique en mai.

Des gradients de concentrations côte-large sont généralement observés et sont plus marqués du côté anglais que du côté français. Ceci concorde relativement bien avec les profils de MeS qui ont été obtenus (Fig. 19 et 20). En considérant les concentrations moyennes obtenues à partir des valeurs mesurées en surface et au fond, il est possible de distinguer 3 zones:

- la zone côtière anglaise, correspondant aux stations FX7 et 8, où les plus fortes concentrations sont observées ; celles-ci varient entre 108 et  $533 \mu\text{g.l}^{-1}$ , la moyenne étant de  $220 \mu\text{g.l}^{-1}$  en surface et au fond,

- une zone centrale représentée par la station FX9 où les concentrations les plus faibles ont été notées. Pour toutes campagnes confondues, elles se situent dans une gamme allant de 30 à  $90 \mu\text{g.l}^{-1}$ , exceptées pour la campagne DYMANCHE réalisée en novembre où une valeur de  $283 \mu\text{g.l}^{-1}$  est observée pour l'échantillon du fond,

- enfin une dernière zone qui correspond aux stations FX10 et 11 le long des côtes françaises. Les concentrations en COP présentent des valeurs intermédiaires comprises entre 50 et  $160 \mu\text{g.l}^{-1}$  pour toutes les campagnes confondues, exceptées en novembre où de très fortes valeurs ( $380$  et  $400 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) ont été mesurées au fond.

Au cours des campagnes de septembre, mai et juillet, les concentrations en COP sont similaires en surface et au fond. Par contre en février aux stations FX7 et 8 et surtout en novembre à toutes les stations, les eaux du fond sont beaucoup plus chargées que celles de surface. Ceci peut être dû à une agitation et à une remise en suspension des sédiments plus importantes dues aux vents forts observés pendant ces périodes. Cette différence surface-fond n'est pas confirmée par les MeS mesurées à partir des prélèvements réalisés. Par contre, ceci a été aussi constaté pour les acides gras et stérols totaux particuliers discutés ultérieurement (Bodineau *et al.*, 1996 a, b)

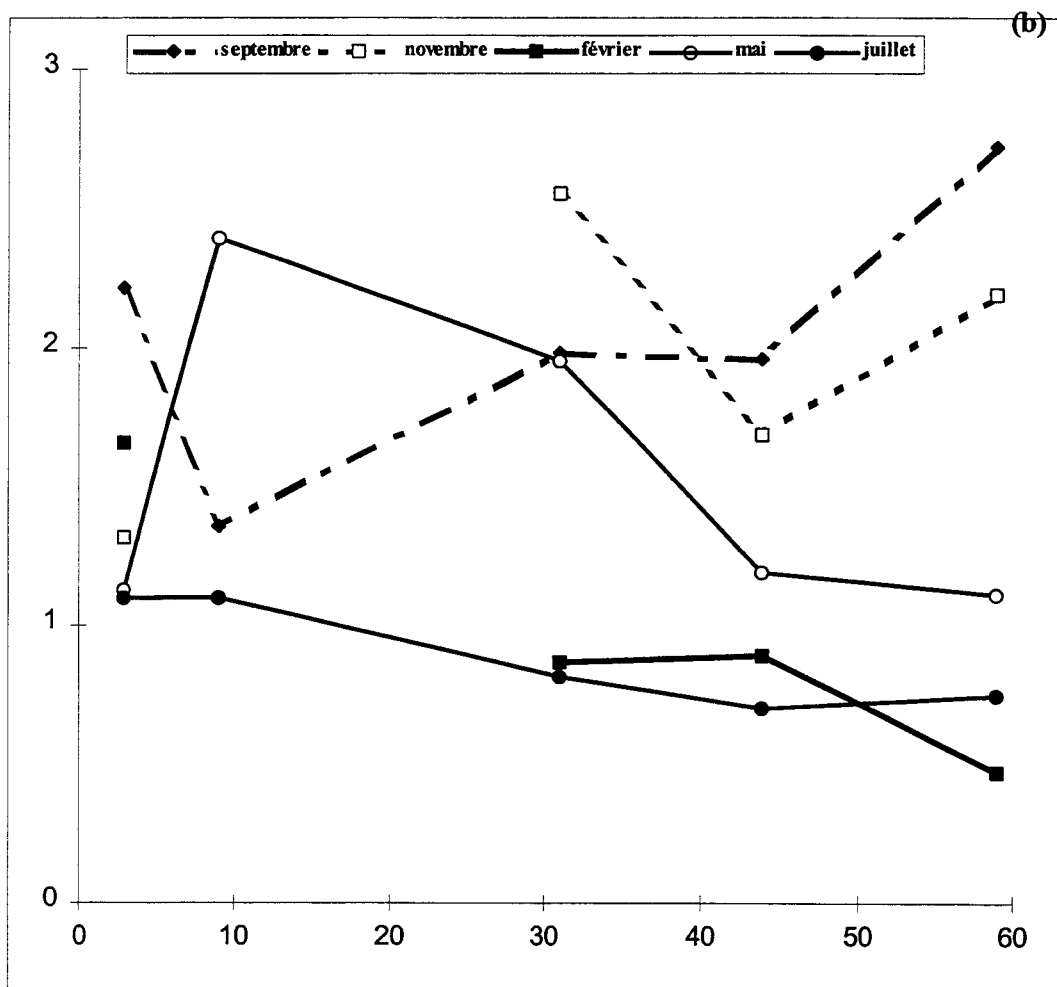
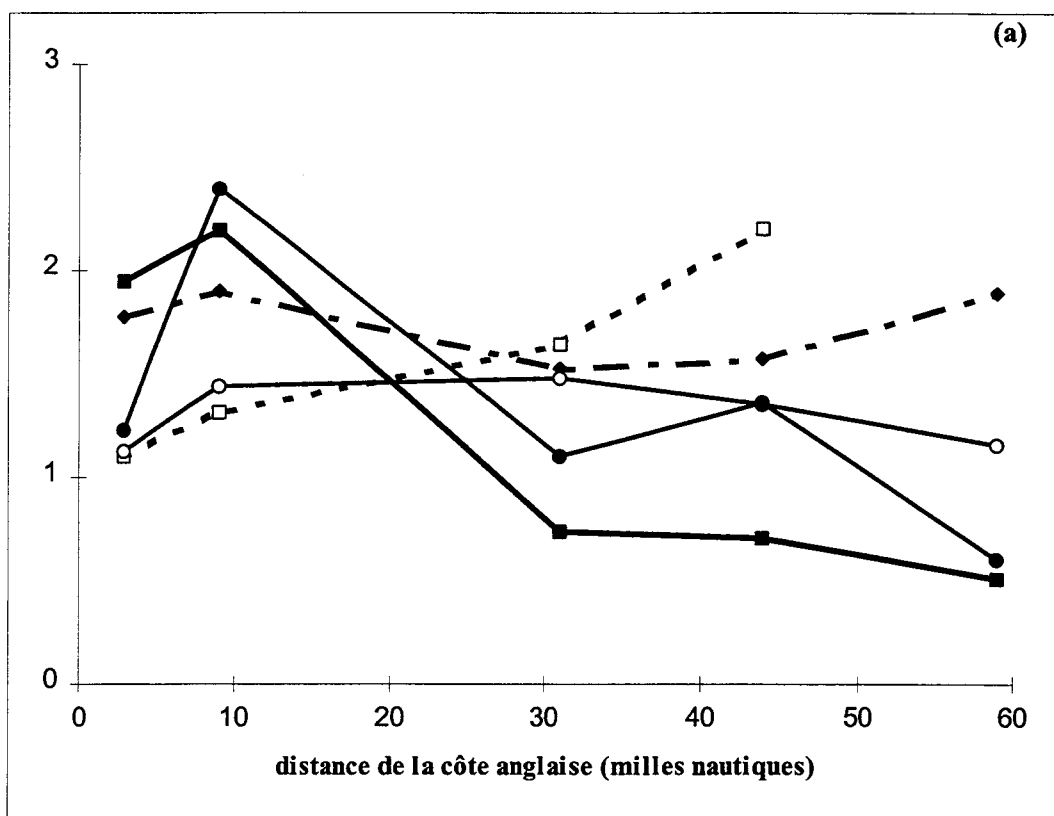


Figure 22 : variations en surface (a) et au fond (b) du COD ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) pour les 5 campagnes réalisées durant *Fluxmanche II*.

Pour l'ensemble des campagnes, le pourcentage de carbone organique varie entre 3 et 5 % des MeS. Il varie de façon opposée par rapport aux MeS. Il est ainsi maximum en Manche centrale (station FX9) et minimum dans les eaux côtières anglaises (stations FX7 et 8). Le pourcentage en COP est généralement supérieur dans les eaux de surface comparativement aux eaux du fond. Enfin, le pourcentage moyen du COP pour les 5 stations diminue de septembre à février de 4.9 à 1.4 % et de 3.0 à 1.6 % respectivement dans les eaux de surface et de fond. Le pourcentage déterminé en novembre dans les eaux du fond est cependant une exception (19 - 25 %). Il augmente par la suite et varie entre 2.7 et 6.5 % pour les mois de mai et juillet. Ces pourcentages relativement faibles confirment que le bloom phytoplanctonique n'a pas été échantillonné au maximum de son intensité.

#### *Variations du carbone organique dissous (COD)*

Les concentrations en COD varient entre 0.5 et 2.7 mg.l<sup>-1</sup> en surface et au fond (Fig. 22). Banoub et Williams (1973) au large de Plymouth ont obtenu sur une année (1968) une concentration moyenne de 0.78 mg.l<sup>-1</sup> en COD. Lors d'une étude menée en avril et mai en Mer du Nord (Fladen Ground), des concentrations de l'ordre de 0.5 mg.l<sup>-1</sup> ont été déterminées en dessous de 50 m de profondeur (Cadée, 1986). En surface, des concentrations supérieures atteignant 2.4 mg.l<sup>-1</sup> à la fin d'un bloom du microflagellé *Corymbellus aureus* ont été mises en évidence (Cadée, 1986). Wafar et Le Corre (1981) ont observé dans les eaux côtières de la Baie de Morlaix, des variations en COD comprises entre 1.11 et 2.21 mg.l<sup>-1</sup>.

Les variations saisonnières du COD sont relativement complexes (Fig. 22) et ne peuvent être reliées de manière évidente, par exemple à celles du COP. On peut constater qu'en septembre et en novembre, les concentrations au centre (station FX9) et dans les eaux côtières françaises (stations FX10 et 11) sont relativement élevées (supérieures à 1.5 mg.l<sup>-1</sup> en surface et au fond) et sont supérieures à celles déterminées dans les eaux côtières anglaises (stations FX7 et 8). Ces valeurs élevées sont probablement dues au brassage important par les vents de la colonne d'eau provoquant une remise en suspension des particules et donc un relargage d'eaux interstitielles, mais aussi aux apports continentaux du littoral français. En février, la situation est inversée et les valeurs les plus faibles (0.5 à 0.8 mg.l<sup>-1</sup>) sont alors mesurées aux stations FX9, 10 et 11. Les apports de la Seine évoqués précédemment pour expliquer la baisse de salinité à la station FX10 ne se traduisent pas par une augmentation de la teneur en COD. En mai, les valeurs en surface sont supérieures à celles observées en février, et ceci est probablement la conséquence du développement phytoplanctonique. On peut remarquer aux stations FX8 et 9, les valeurs relativement fortes au fond qui sont supérieures

<b>campagne</b>	<b>date du prélèvement</b>	<b>période correspondante exprimée en 1/10<sup>ème</sup> de mois</b>	<b>période d'interpolation exprimée en 1/10<sup>ème</sup> de mois</b>
GEDYMAC	10/09/94	1	1 - 13
DYMANCHE	18/11/94	22	14 - 34
MARINA 5	01/02/95	48	35 - 62
FLUWEST 2	04/05/95	79	63 - 87
FLUWEST 4	03/07/95	99	88 - 120

Tableau 15: périodes utilisées pour l'interpolation temporelle dans l'établissement des flux en COD et COP.

<b>groupe de boîtes</b>	<b>n° des boîtes ayant la même concentration</b>	<b>station utilisée pour l'estimation des concentrations</b>
1	1 - 16	FX11
2	17 - 31	FX10
3	32 - 47	FX9
4	48 - 55	FX8
5	56 - 63	FX7

Tableau 16: répartition spatiale des 63 boîtes en 5 groupes affectés de la même concentration que la station échantillonnée.



à celles observées en surface, et ceci traduit peut-être une contribution due à des cellules phytoplanctoniques ayant au préalable sédimentées. Une augmentation du COD pendant et à la fin du bloom phytoplanctonique printanier a déjà été observé dans la partie méridionale de la Mer du Nord (Duursma, 1961; Cadée, 1982). Enfin, en juillet, les teneurs au fond sont inférieures à celles observées en surface excepté à la station FX11.

### 3.5 Flux de matière organique vers la Manche orientale

La base de données utilisée pour l'établissement des flux en COD et COP vers la Manche orientale peut être décrite comme le produit de deux matrices. La première matrice correspond aux informations issues du modèle mathématique de Salomon *et al.* (1996). Elle contient les données relatives aux flux d'eau résiduels projetés sur la direction est-ouest pour un temps et à un lieu donnés. L'échelle spatiale représente le transect divisé en 63 boîtes (numérotées de 1 à 63 de la côte française à la côte anglaise) ayant chacune une largeur de 1 mile nautique, ce qui correspond au maillage utilisé dans le modèle 2D. Pour chaque boîte, le flux d'eau résiduel intégré sur toute la colonne d'eau est donné pour une période de 3.014 jours correspondant à 1/10<sup>ème</sup> de mois. On dispose donc d'une matrice à 63 colonnes et à 120 lignes (12 x 10, pour l'estimation d'un flux moyen annuel) représentant respectivement les échelles spatiale et temporelle.

La seconde matrice est générée à partir de la moyenne des concentrations en carbone organique obtenues en surface et au fond. Seules les données relatives à 5 boîtes et pour 5 périodes sont disponibles à partir des 5 campagnes de prélèvements réalisées. Afin de couvrir une année complète et l'ensemble de la section considérée, il s'avère nécessaire d'interpoler les concentrations en COD et COP sur les échelles de temps et d'espace. Pour nos calculs, l'année commence le 12 septembre 1994 (période 1, date de la mission GEDYMAC) et se termine 120 périodes de 1/10<sup>ème</sup> de mois plus tard (12 septembre 1995). Le tableau 15 résume les différentes périodes d'interpolation utilisées dans le calcul des flux.

Pour chaque boîte, les concentrations ont été obtenues selon deux méthodes. Dans la première les concentrations sont calculées par régression polynomiale à partir des concentrations trouvées à chaque campagne. Dans la seconde, 5 groupes de boîtes ayant toutes la même concentration ont été distingués et contiennent individuellement une station réellement échantillonnée. Le détail de cette répartition spatiale est rapporté dans le tableau 16. Ces deux méthodes d'interpolation des concentrations vont donc générer deux résultats différents dans l'estimation des flux.

<b>type d'interpolation choisi pour l'estimation des concentrations</b>	<b>flux annuel de COD (10<sup>12</sup>g)</b>	<b>flux annuel de COP (10<sup>11</sup>g)</b>
régression polynômiale	6.59	5.92
répartition spatiale des boîtes en 5 groupes	6.30	5.64

Tableau 17: estimations des flux annuels en COD et COP à travers la radiale Cherbourg-Ile de Wight vers la Manche orientale selon le type d'interpolation choisi.

<b>station</b>	<b>FX7</b>	<b>FX8</b>	<b>FX9</b>	<b>FX10</b>	<b>FX11</b>
<b>eau</b>	4.0	9.0	27.2	38.0	21.8
<b>COD</b>	4.9	9.9	28.7	36.2	20.3
<b>COP</b>	7.8	11.2	18.4	36.5	26.1

Tableau 18: contribution relative de chaque station au flux global annuel d'eau, de COD et de COP.

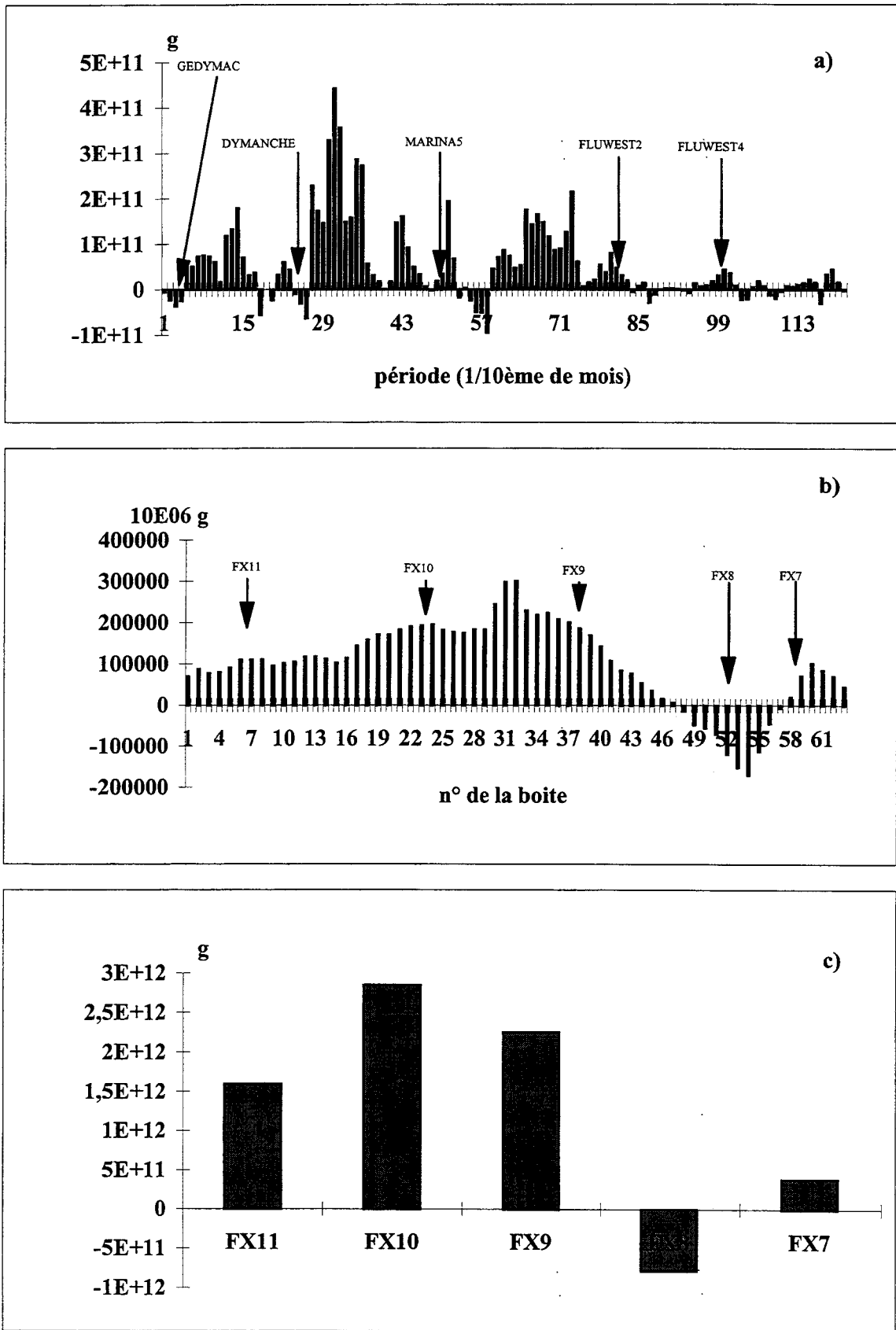


Figure 23: a) variations temporelles du flux annuel de COD à partir du 12.09.94 (GEDYMAC); b) variations spatiales du flux annuel de COD par boîte (les boîtes sont numérotées de 1 à 63 à partir du côté français); c) flux de COD par stations (voir tableau 16).

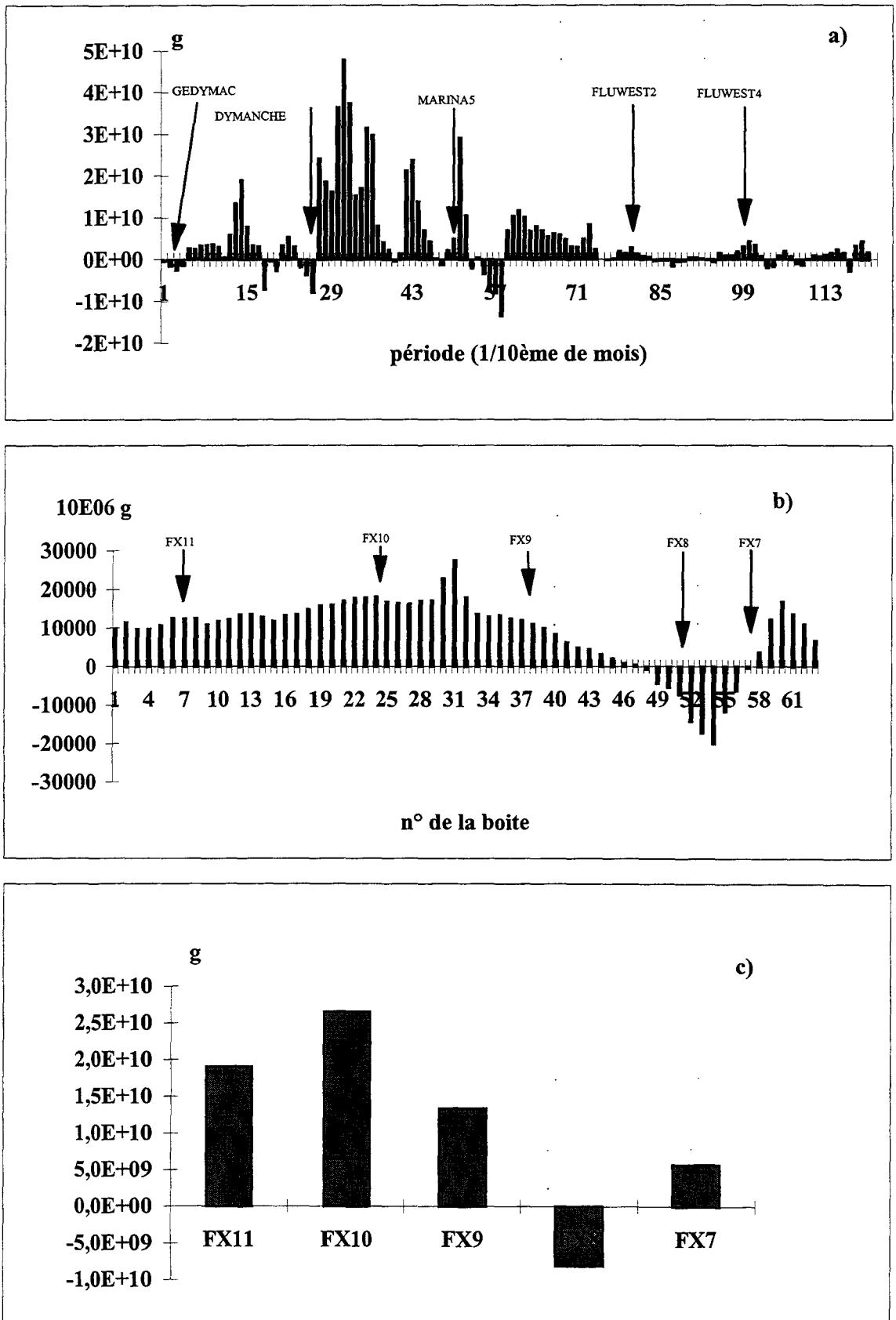


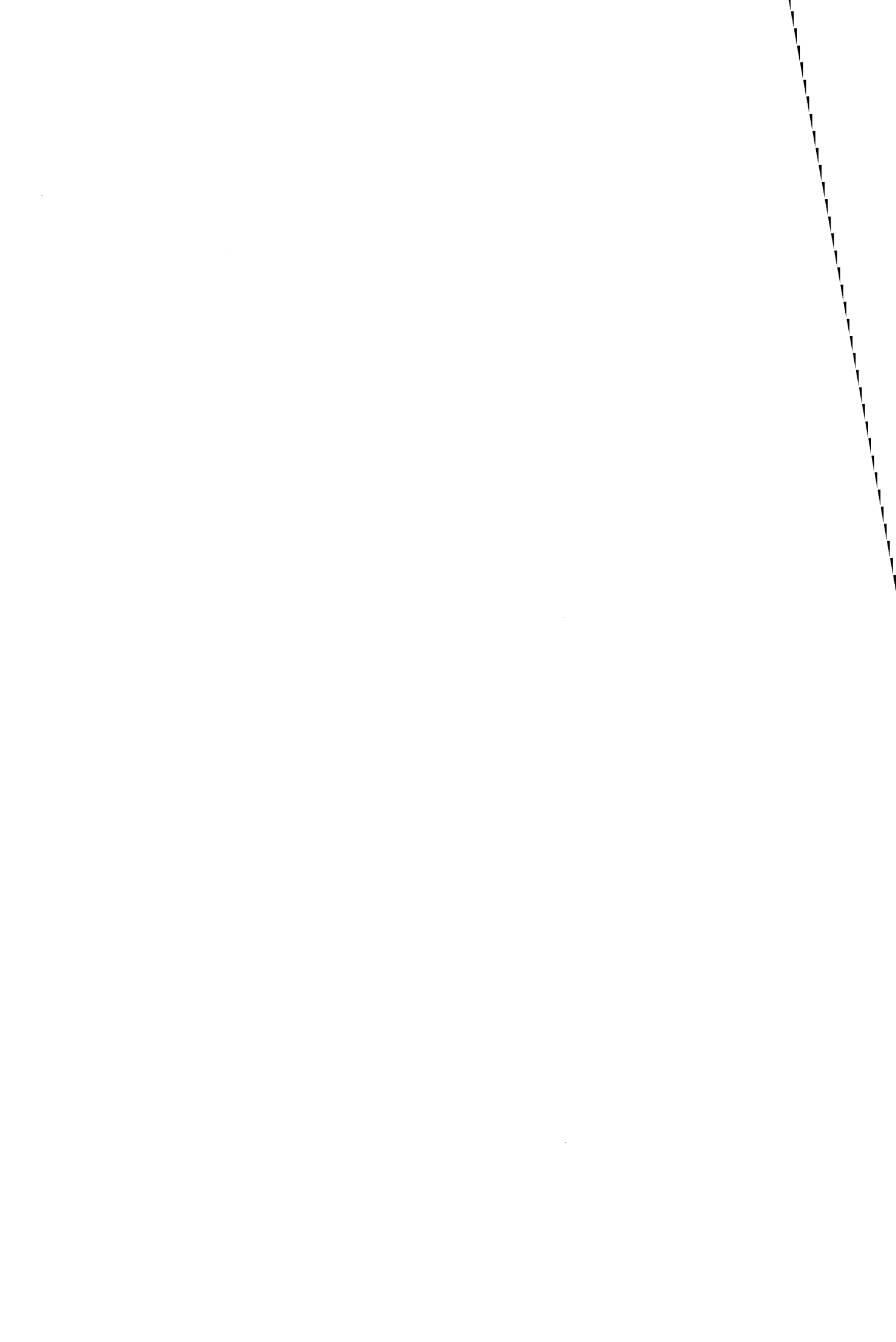
Figure 24: a) variations temporelles du flux annuel de COP à partir du 12.09.94 (GEDYMAC); b) variations spatiales du flux annuel de COP par boîte (les boîtes sont numérotées de 1 à 63 à partir du côté français); c) flux de COP par stations (voir tableau 16).

Les flux individuels de COD et de COP sont obtenus en multipliant le flux d'eau résiduel par la concentration appropriée, puis sont ensuite sommés sur toute l'année. Les résultats relatifs aux flux annuel sont rassemblés dans le tableau 17. Deux séries de résultats sont données correspondant aux deux méthodes utilisées dans l'interpolation des concentrations. On peut remarquer que les résultats pris deux à deux sont assez similaires. Pour un même compartiment, l'écart entre les 2 valeurs de flux est inférieur à 5 %. Ceci montre que la méthode de calcul, régression polynomiale ou répartition spatiale, n'affecte que faiblement l'estimation des flux qui dépendent essentiellement du flux d'eau résiduel. On obtient donc un flux annuel moyen de COD et de COP respectivement de  $6.5 \times 10^{12}$  g et de  $0.6 \times 10^{12}$  g. Compte tenu des approximations réalisées, ces valeurs ne représentent qu'un ordre de grandeur des quantités mises en jeu.

Si on compare les flux de COP et de COD, on constate une prédominance de la phase dissoute qui représente environ 91 % du carbone organique total. Ceci est conforme avec les données bibliographiques concernant les importances relatives des réservoirs de COD et de COP dans l'océan (Cauwet, 1978).

Dans le but d'examiner les variations temporelle et spatiale, les fluctuations des flux de COD et de COP sont successivement et conjointement interprétées avec les flux d'eau. Les flux annuels de COD et de COP résultant de la somme des flux élémentaires sont calculés sur des périodes de 1/10<sup>ème</sup> de mois. Les variations temporelles de ces flux estimés du 12 septembre 1994 au 12 septembre 1995 sont données sur les figures 23 et 24. On peut constater que les flux d'ouest en est sont principalement observés entre septembre et mai, avec des valeurs maximales en décembre. Par contre, les flux minima sont observés en été, du début de juin à la fin août. On observe toutefois en automne ou en hiver, sur de courtes durées (par exemple pour les périodes 18 à 20, 24 à 26, 55 à 58) des flux négatifs, c'est à dire orientés est-ouest.

Les différentes stations échantillonnées possèdent leur propres caractéristiques physiques (hauteurs, débits d'eau, de MeS). D'après le modèle de Salomon *et al.* (1996), la majeure partie du flux d'eau s'effectue par la veine centrale où la colonne d'eau est maximale, stations FX9 et aussi FX10. Néanmoins la contribution de la station FX11, la plus proche de la côte française, est importante également (Tab. 18). Ces trois stations représentent 87 % du flux d'eau total, les faibles contributions relatives aux deux stations FX7 et 8 le long des côtes anglaises reflètent leur plus faible bathymétrie. Comme l'ont indiqué Salomon *et al.* (1993), les masses d'eau situées à proximité de l'île de Wight peuvent être soumises sous certaines conditions météorologiques à des tourbillons. D'après



le modèle mathématique, il apparaît que les boîtes 47 à 57, encadrant la station FX8, présentent des flux d'eau résiduels négatifs, c'est à dire que leur projection sur l'axe est-ouest est orientée à l'ouest (Fig. 23 et 24). Ceci est dû à la présence d'un tourbillon centré entre FX8 et FX7 tournant dans le sens des aiguilles d'une montre. On retrouve ensuite des flux positifs pour les boîtes 58 à 63 encadrant la station FX7. Des travaux antérieurs réalisés par Boxall et Robinson (1987) ont montré la présence saisonnière de ce tourbillon résiduel capable de piéger le matériel en suspension pour des périodes de l'ordre de 30 jours.

Dans le but d'évaluer la contribution de chaque station aux flux globaux de COD et de COP, nous avons calculé l'importance relative de chacune d'elle (Tab. 18). Comme pour les flux d'eau, la majorité du flux en COD et en COP s'effectue par le centre de la Manche. Les stations FX9 et 10 représentent à elles seules respectivement 65 % et 55 % du flux de COD et de COP. La contribution de la station FX11 est cependant importante. Elle a même une plus forte contribution pour le COP que la station FX9. Ceci traduit l'influence des concentrations en COP, supérieures le long des côtes françaises par rapport au centre de la Manche et ceci malgré des débits d'eau plus faibles calculés à la station FX11. Par contre, la contribution relative pour le COD de la station FX9 est supérieure à celle de la station FX11. Les stations FX8 et 7 ne représentent que 13 % du flux d'eau total, ceci étant imputable aux faibles profondeurs (inférieures à 30 m) de la zone côtière anglaise. Ces deux stations représentent, conformément à leur contribution relative au flux total d'eau, une faible fraction des flux en COD et COP. Il est important de noter que les flux calculés à la station FX8 sont en réalité négatifs, c'est à dire sont orientés selon une direction est-ouest. Ils correspondent à une partie du tourbillon latéral localisé dans le système Avon-Solent (Boxall et Robinson, 1987).

### **3.6 Variations saisonnières des différentes sources de MOP**

Les études menées sur le COD et le COP ne donnent aucune indication sur les origines de la matière organique et sur les variations saisonnières de sa composition. Aussi nous avons utilisé dans ce but les marqueurs biogéochimiques que sont les acides gras et les stéroïdes. Seuls les résultats relatifs à la fraction particulaire seront ici présentés.

#### *Estimation des différentes sources de MOP*

L'estimation de l'importance en concentration et en proportion d'une source de matière organique a été réalisée en utilisant les concentrations des marqueurs relatifs à cette source. Trois

Source de COP	Expression (%)	Référence
<b>algale (diatomée)</b>	$5 \times C_{20:4\omega6 + 20:5\omega3 + 22:6\omega3} (\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}) / \text{COP} (\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$	Volkman <i>et al.</i> , 1989.
<b>bactérienne</b>	$4 \times C_{i+a 15:0 \text{ et } 17:0} (\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}) / \text{COP} (\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$	Canuel et Martens, 1993
<b>terrigène</b>	$25 \times C_{\text{AG vairs } 26-32} (\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}) / \text{COP} (\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$	Canuel et Martens, 1993

Tableau 19: estimation des différentes sources de COP sur la base des concentrations de leur marqueurs lipidiques spécifiques.



sources de MOP ont été estimées à partir des groupes constitués par le 20:4 $\omega$ 6, le 20:5 $\omega$ 3 et le 22:6 $\omega$ 3 (source algale), les AG *iso* et *antéiso* 15:0 et 17:0 (source bactérienne) et les AG saturés à longue chaîne carbonée du 26:0 au 32:0 (source terrestre). A partir de données bibliographiques, nous avons fait les hypothèses que ces acides gras représentent une fraction relativement constante du contenu lipidique total qui constitue lui-même une partie constante du carbone organique de la source considérée. Les concentrations en  $\mu\text{g.l}^{-1}$  de ces différentes catégories de marqueurs multipliées par un facteur de proportionnalité permettent de déterminer la contribution en carbone organique des organismes correspondants. Le calcul des différentes contributions en pourcentage à partir des concentrations en acides gras exprimées en  $\mu\text{g.l}^{-1}$  et de la concentration en COP exprimée en  $\text{mg.l}^{-1}$  est explicité dans le tableau 19.

Afin d'illustrer cette méthode, nous donnons ci-après l'évaluation du facteur de proportionnalité utilisé pour estimer la fraction organique phytoplanctonique en faisant l'hypothèse que les diatomées prédominent au sein de la communauté algale. D'après la littérature, les AG polyinsaturés à 20 et 22 atomes de carbone représentent environ 25 % des AG totaux chez les diatomées (Pohl, 1982; Volkman *et al.*, 1989). En faisant l'hypothèse que les AG totaux représentent 40 % des lipides totaux et que 20 % du carbone organique est dû aux lipides totaux (Volkman *et al.*, 1989), nous obtenons finalement après expression de la concentration en AG en  $\mu\text{g.l}^{-1}$  et celle du COP en  $\text{mg.l}^{-1}$  un facteur de 5. Ce calcul concernant la proportion de matière organique phytoplanctonique est approximatif puisque nous n'avons pris en compte que la contribution des diatomées alors que des marqueurs spécifiques de groupes algaux comme les chlorophycées et les dinophycées ont également été identifiés mais en concentrations moindres. De plus, l'état physiologique et par conséquent la composition biochimique des espèces peut changer qualitativement et quantitativement selon les saisons (Mayzaud *et al.*, 1989), mais également sous l'impact de facteurs environnementaux tels que l'intensité et la durée de la lumière mais aussi la température et la concentration en sels nutritifs (Mayzaud *et al.*, 1990).

Il faut noter qu'une quatrième fraction organique a été estimée à partir de la différence entre le COP total et la somme des trois fractions individuelles précédemment estimées. Elle correspond à la fraction de la matière organique pour laquelle aucune origine précise n'a été attribuée. Elle sera dénommée par la suite fraction non caractérisée. Cette fraction correspond, au moins en partie, à de la matière organique ancienne qui est sous forme de macromolécules complexes.

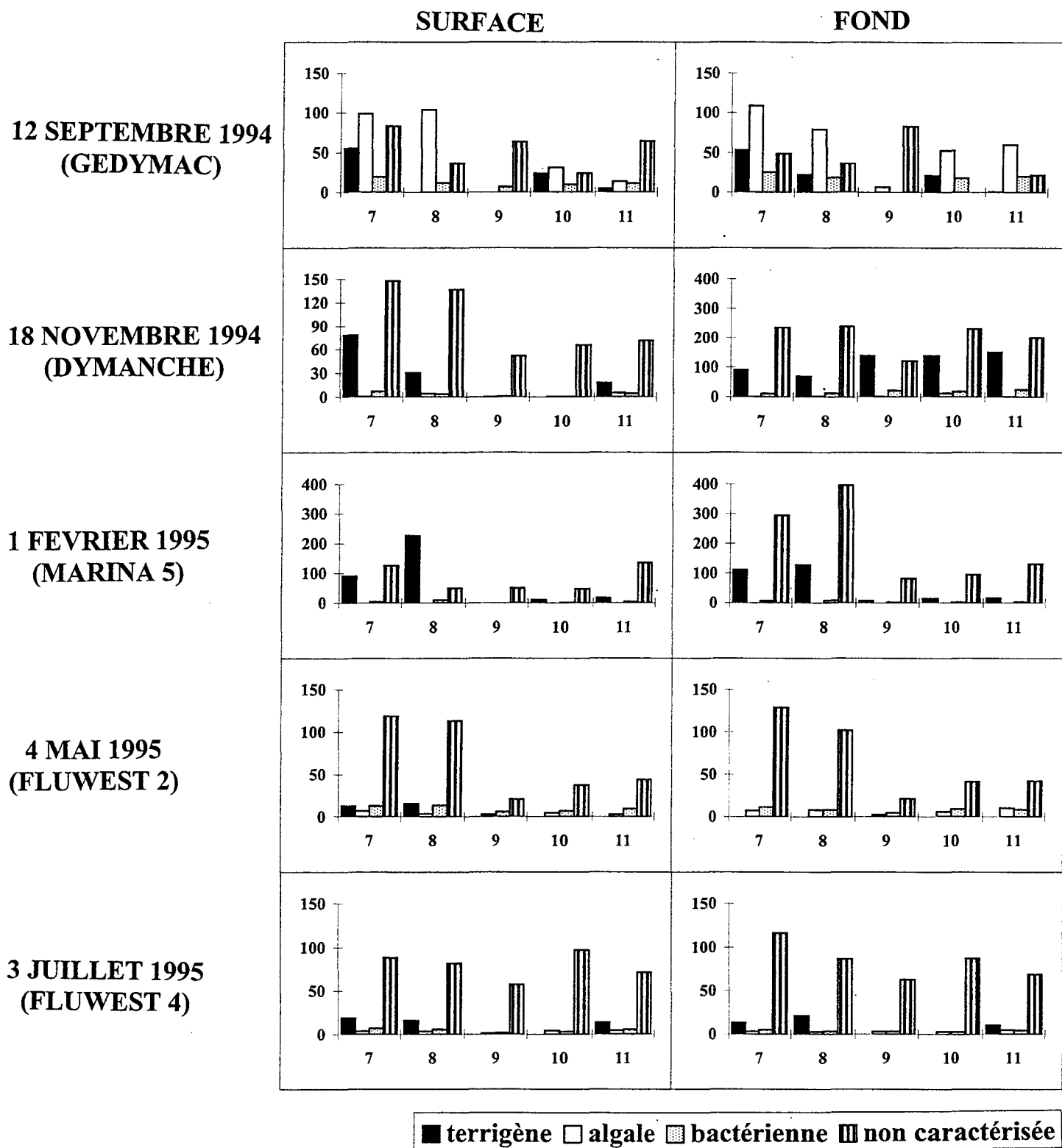


Figure 25: estimation des sources de MOP (terrigenne, algale, bacterienne et non caractérisée) pour les 5 campagnes. Variations des concentrations absolues (en  $\mu\text{g.l}^{-1}$  de COP) dans les eaux de surface (gauche) et les eaux du fond (droite).

### *Variations saisonnières des sources de MOP*

Les variations saisonnières en concentrations et en proportions des 4 sources de matière organique sont représentées sur les figures 25 et 26, pour les eaux de surface et de fond prélevées le long du transect Cherbourg-île de Wight durant les 5 missions *Fluxmanche II*. Les variations pour chaque source seront décrites et discutées successivement ci-après en relation avec les mesures hydrologiques et chimiques réalisées par les autres participants du programme *Fluxmanche II*. On pourra consulter en annexe (Bodineau *et al.*, 1996b) les résultats relatifs aux variations individuelles de certains AG et ST obtenus en septembre 1994 (GEDYMAC) et en novembre 1994 (DYMANCHE).

#### *source algale (Fig. 25 et 26):*

De fortes abondances relatives et absolues en COP algal ont été estimées en septembre (GEDYMAC) dans les eaux de surface et de fond des côtes françaises et surtout anglaises (stations FX7 et 8). Entre 15 et 68 % du COP total est d'origine planctonique, ce qui correspond aux plus fortes proportions et concentrations absolues (de 14 à 104  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) estimées au cours des 5 campagnes. Lors de la croissance phytoplanctonique en Mer du Nord, Reid *et al.* (1990) ont estimé à partir des teneurs en protéines, lipides et glucides que 25 à 65 % du COP total est issu du plancton vivant.

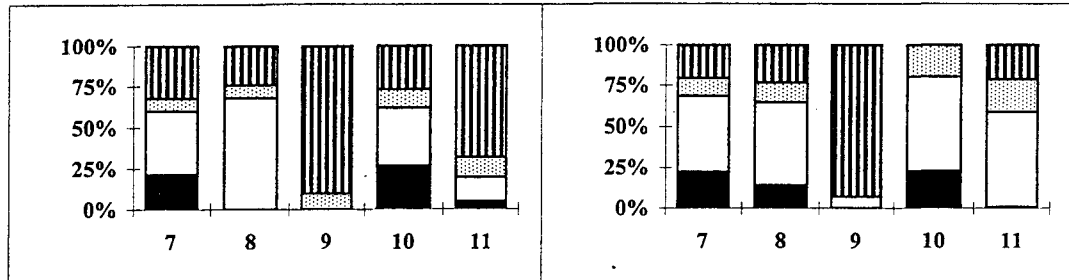
En novembre et en février, la contribution planctonique est minimale. Ceci est en bon accord avec les très faibles teneurs en chlorophylle *a* mesurées au fluorimètre.

On observe au début du mois de mai, la présence de populations planctoniques sur tout le transect mais en faibles proportions entre 2 et 17 % du COP total (Fig. 25 et 26). On peut noter que la répartition est globalement homogène sur toute la colonne d'eau et que les proportions les plus faibles sont observées dans la zone côtière anglaise (FX7 et 8). Cependant, en terme d'abondances absolues, les teneurs les plus faibles en COP algal sont déterminées dans la zone centrale (station FX9, concentration de 2  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ), tandis que les valeurs les plus fortes en COP algal sont observées aux stations FX7 et 8 (8  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ). Cette faible signature planctonique est probablement due au fait que le bloom printanier a débuté en avril, ceci est supporté par le fait que les concentrations en sels nutritifs (nitrate, phosphate et silicate) diminuent au cours de cette période (Bentley, communication personnelle).

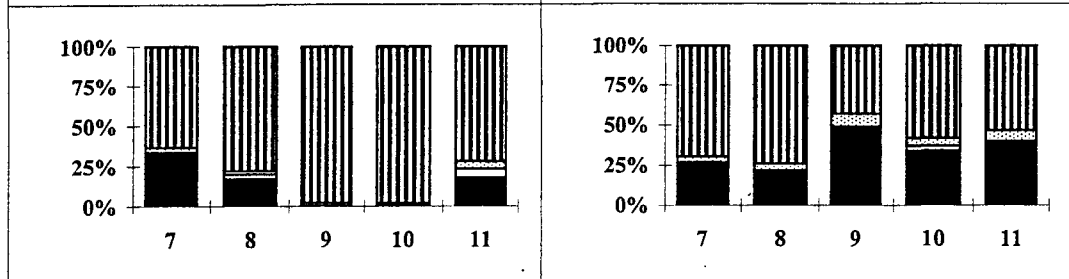
12 SEPTEMBRE 1994  
(GEDYMAC)

SURFACE

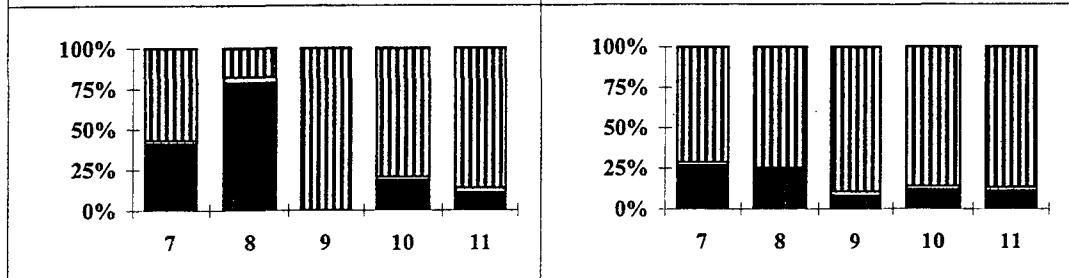
FOND



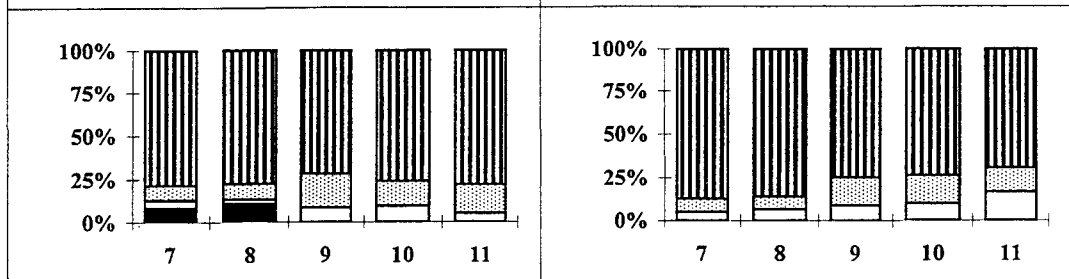
18 NOVEMBRE 1994  
(DYMANCHE)



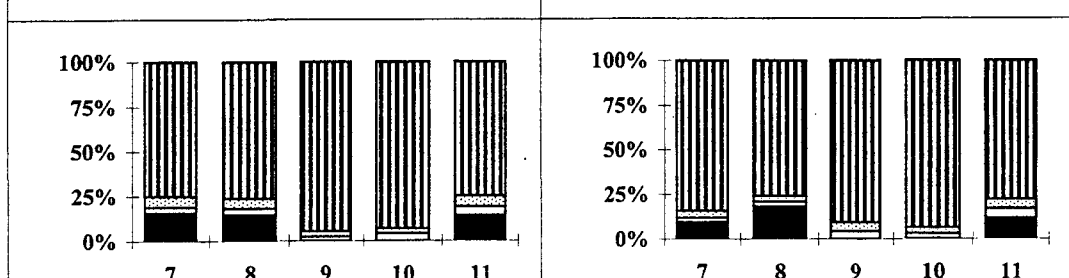
1 FEVRIER 1995  
(MARINA 5)



4 MAI 1995  
(FLUWEST 2)



3 JUILLET 1995  
(FLUWEST 4)



■ terrigène □ algale ▒ bactérienne ▨ non caractérisée

Figure 26: estimation des sources de MOP (terrigène, algale, bactérienne et non caractérisée) pour les 5 campagnes. Variations des proportions relatives (en % du COP total) dans les eaux de surface (gauche) et les eaux du fond (droite).

Lors de la mission de juillet (FLUWEST4) les abondances relatives et absolues du COP algal sont plus faibles que celles mesurées durant la mission précédente (FLUWEST2). Cette période estivale correspond à une très faible activité photosynthétique comme le révèlent les teneurs en chlorophylle *a* inférieures à  $1.6 \mu\text{g.l}^{-1}$ . On peut remarquer que les fortes biomasses planctoniques ( $6 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) enregistrées le 22 mai dans les eaux centrales (Bentley, communication personnelle) ont disparues. Ceci suggère que ce matériel a déjà été consommé ou dégradé et contribue probablement peu aux teneurs en COD (concentration moyenne de l'ordre de  $1.11 \text{mg.l}^{-1}$ ) qui sont aussi très faibles à cette période.

*source bactérienne (Fig. 25 et 26):*

Les plus fortes concentrations relatives et absolues de COP bactérien ont été déterminées en septembre, notamment dans les eaux côtières (stations FX7, 8, 10 et 11). Les proportions varient ainsi entre 7 et 20 % du COP total. Cette contribution bactérienne est simultanée à la présence phytoplanctonique. Ceci traduit probablement l'association d'une biomasse bactérienne active avec la biomasse phytoplanctonique (phénomène déjà décrit dans l'estuaire de la Loire par Saliot *et al.*, 1984).

En novembre et en février, les abondances relatives en COP bactérien sont les plus faibles de toute la période d'étude et sont estimées entre 0 et 8 % du COP total. Durant ces périodes hivernales, l'activité biologique est minimale.

En mai, les proportions et les concentrations absolues de COP bactérien sont supérieures à celles estimées pour la fraction algale. Ceci pourrait être relié à une dégradation récente du phytoplancton qui a pu se développer en avril. Ceci pourrait alors supporter qu'une partie de l'augmentation du COD observée à cette période serait imputable à la décomposition de matière organique d'origine algale. En juillet, la contribution bactérienne est redevenue très faible.

*source terrigène (Fig. 25 et 26):*

En septembre, le COP terrigène est retrouvé dans les eaux côtières et notamment du côté anglais à la station FX7 directement soumise aux apports continentaux. En novembre et dans une moindre mesure en février, les apports terrigènes sont mis en évidence aux autres stations notamment

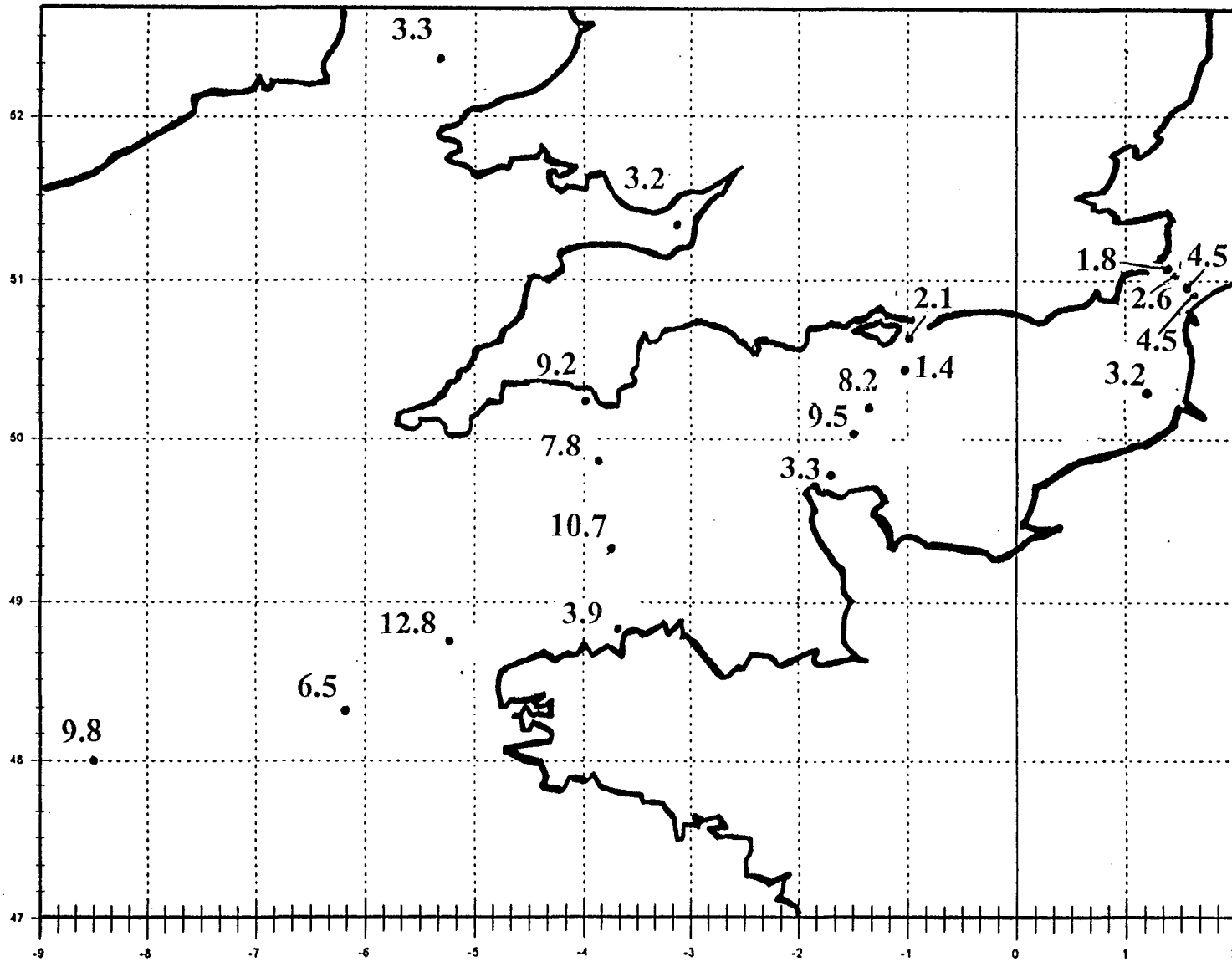


Figure 27: distribution du COP (% des matières en suspension) dans les eaux de surface durant la mission GEDYMAC (29.08.94 - 13.09.94).

dans les eaux du fond. Les fortes teneurs en COP déterminées dans les eaux du fond en novembre (entre 300 et 400  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) sont ainsi caractérisées par une fraction terrigène importante (entre 20 et 50 % du COP total, soit entre 60 et 150  $\mu\text{g.l}^{-1}$  de COP). Les apports terrigènes aboutissant ainsi dans les eaux du fond de la Manche centrale *via* des transferts latéraux à partir des côtes anglaises ou françaises. On peut remarquer cependant que les eaux de surface de la Manche centrale contiennent quelque soit la saison, une fraction terrigène nulle ou insignifiante. Ces eaux sont en effet celles qui proviennent de l'océan atlantique et qui sont les moins influencées par les apports côtiers. Enfin en mai et en juillet, la fraction terrigène est mise en évidence de façon inégale dans les eaux côtières (stations FX7, 8 et 11).

*fraction non caractérisée (Fig. 25 et 26):*

La fraction non caractérisée tend à être majoritaire quelle que soit la saison. C'est le cas notamment aux stations FX7 et 8 directement soumises aux apports continentaux. Le COP d'origine fluviale est en effet composé de deux fractions: l'une labile, c'est à dire sensible à la biodégradation et qui est minoritaire (35 % en moyenne) et une fraction réfractaire (environ 65 %). Seule cette dernière aboutit dans le milieu marin pour y sédimenter (Ittekkot, 1988; Chester, 1990). On peut cependant noter que la prédominance de la fraction non caractérisée est diminuée, sinon supprimée, en cas de phénomènes ponctuels comme le développement du phytoplancton. Ceci est le cas en septembre dans les eaux côtières (stations FX7, 8, 10 et 11).

### **3.7 Variations spatiales des sources de MOP observées durant la mission GEDYMAC**

Pendant la mission GEDYMAC (du 29.08.94 au 13.09.94), l'échantillonnage a été réalisé en Manche occidentale et orientale, ainsi qu'en Mer Celtique. L'étude de la répartition spatiale du COP et de sa composition en terme de sources de matière organique a été effectuée. Les variations des teneurs en carbone organique dans les matières en suspension sont représentées sur la figure 27 pour les eaux de surface. Les pourcentages de COP varient entre 1.4 et 12.8 %. Des valeurs supérieures et couvrant une gamme plus large (de 11.2 à 32.9 %) avaient été calculées en juin 1991 par Dauby *et al.* (1994) dans la même région. Deux groupes de stations peuvent être distingués:

Le premier présente des pourcentages en carbone faibles compris entre 1 et 5 et le second est caractérisé par des valeurs supérieures variant entre 6 et 13 %. Le détroit du Pas de Calais appartient à la première zone, ceci est en bon accord avec les observations faites précédemment par

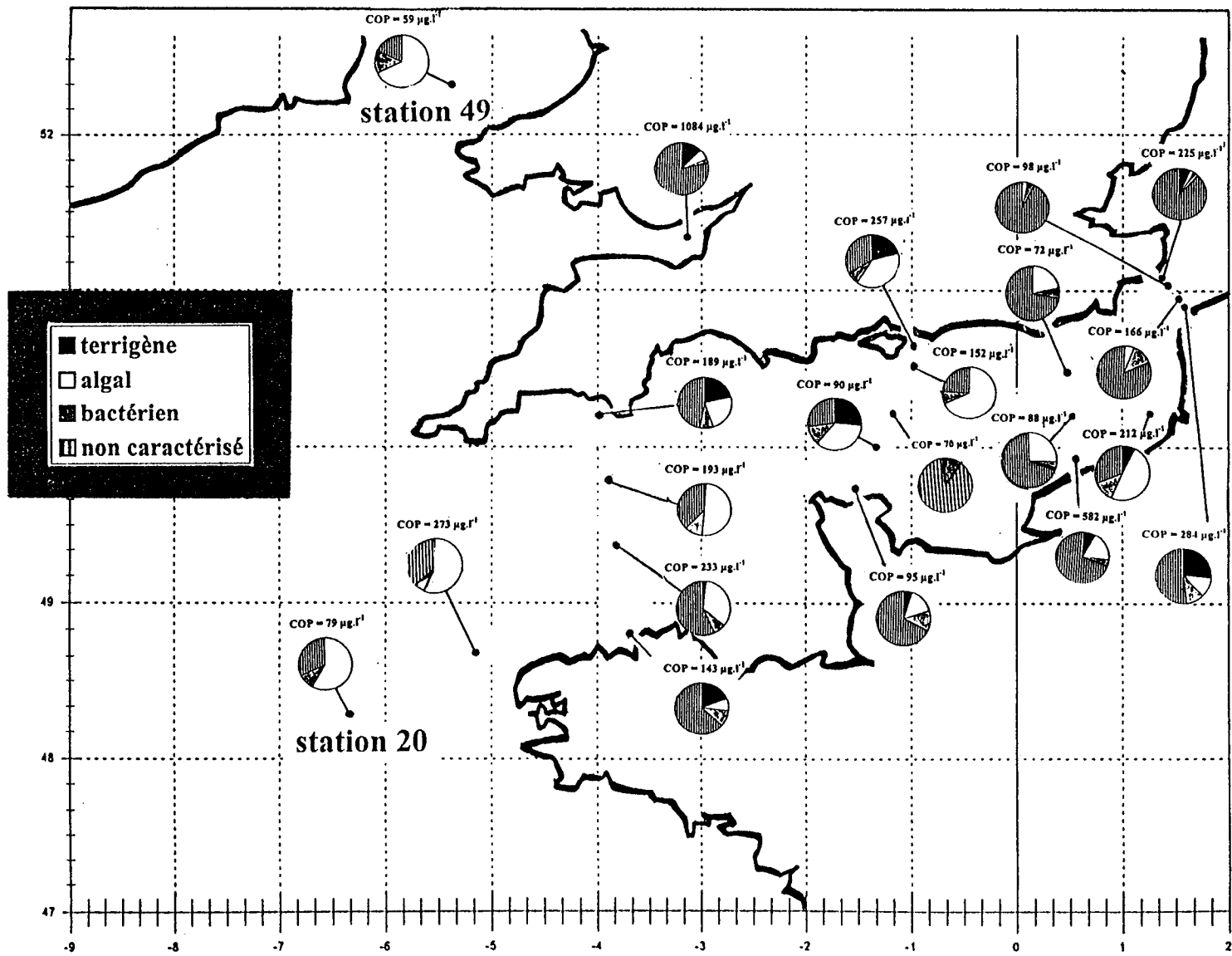


Figure 28: distributions des différentes sources de matière organique (% du COP total) et du COP (µg.l<sup>-1</sup>) dans les eaux de surface durant la mission GEDYMAC (29.08.94 - 13.09.94).



Dauby *et al.* (1994). Les faibles pourcentages se situent dans la gamme (entre 2 et 4 %) établie par Eisma et Kalf (1987) et Kersten *et al.* (1991) obtenus respectivement en janvier et en octobre. De plus on peut souligner que ces valeurs sont légèrement plus faibles du côté anglais, ce qui peut être relié aux conclusions faites par Dupont *et al.* (1993) et Brunet (1994). Ces auteurs suggèrent en effet que les apports minéraux sont plus importants et que l'activité biologique est plus faible le long des côtes anglaises dans le détroit du Pas de Calais. Ceci est en contradiction avec les résultats aux stations FX7 et 8 précédemment décrits. Les eaux turbides peuvent avoir un faible pourcentage en COP. Cependant si elles sont plus riches en sels nutritifs, elles peuvent entraîner un développement biologique plus important. La relative pauvreté en biomasse des eaux côtières anglaises par rapport aux côtes françaises peut être reliée aux plus faibles apports fluviaux et nutritifs (Lafite *et al.*, 1992; Bentley *et al.*, 1993). Les faibles pourcentages en carbone organique sur l'ensemble du détroit du Pas de Calais peuvent également être associés aux faibles profondeurs rencontrées dans cette zone qui favorisent le transfert des particules du fond vers la surface lors des remises en suspension des matériaux lithogéniques. Ceci peut se généraliser à toutes les stations côtières échantillonnées, notamment au droit de Primel-Trégastel, de Cherbourg et autour de l'île de Wight. Dans ce dernier cas, l'influence du système turbide Solent-Avon est aussi responsable des faibles pourcentages en carbone observés. De même la faible teneur en COP (3.2 %) calculée dans l'estuaire de la Severn est due au fait que celui-ci est très turbide. A une station voisine dans cet estuaire, Mantoura et Woodward (1983) ont mesuré en août 1977 lors d'un point fixe une teneur moyenne en carbone de 4.7 % et ce en dépit des fortes variations de turbidité (de 30 à 515 mg.l<sup>-1</sup>) inhérentes à la présence du bouchon vaseux.

On peut remarquer que les stations appartenant au second groupe se situent globalement dans la partie occidentale de la Manche et en Mer Celtique. Ces stations sont en général plus au large que celles du premier groupe et sont donc moins influencées par les MeS d'origine continentale qui sont majoritairement de nature minérale. On peut noter cependant que la station la plus proche des Cornouailles britanniques a un pourcentage élevé (9.2 %) malgré sa proximité du littoral.

L'analyse des acides gras a permis d'estimer les importances relatives des sources de matière organique algale, bactérienne, terrigène et non-caractérisée. Sur la figure 28, les abondances relatives de ces 4 fractions sont représentées conjointement avec la concentration en COP correspondante.

La distribution spatiale du COP d'origine terrigène est restreinte principalement aux stations les plus proches du littoral, directement soumises aux apports continentaux. La station FX10 du transect Cherbourg-île de Wight est une exception puisque le COP d'origine terrigène y est d'environ

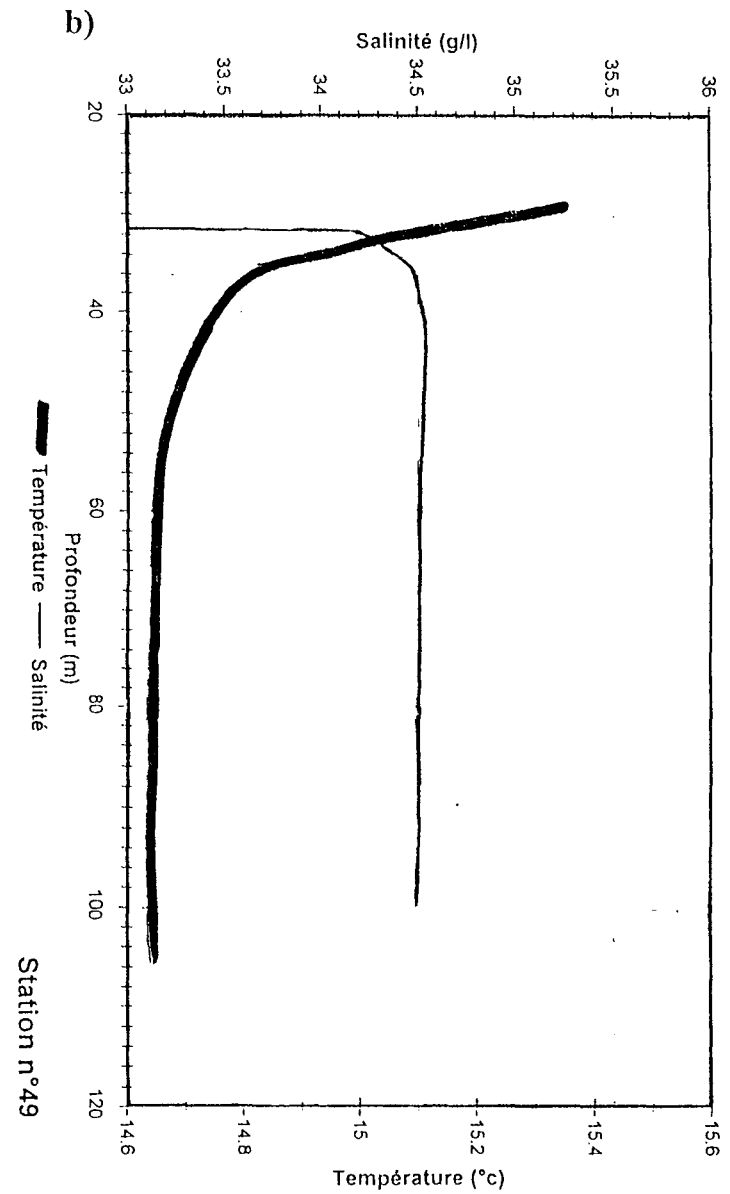
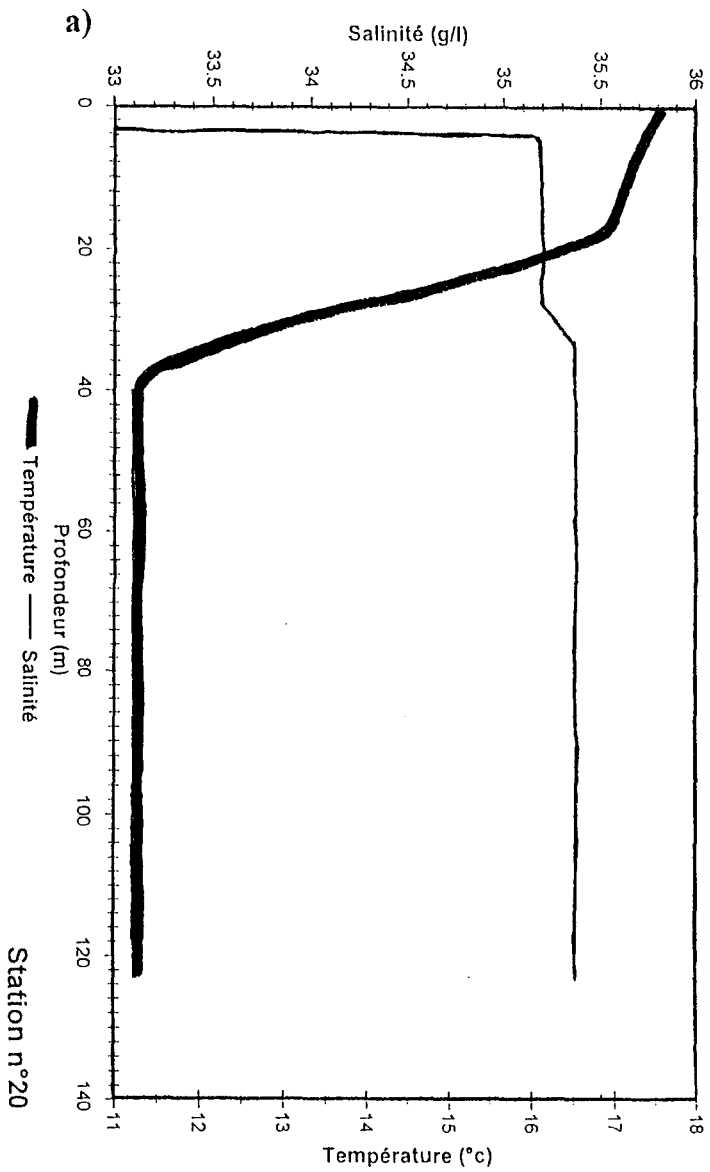


Figure 29: profils de température (°C) et de salinité obtenus pendant GEDYMAC en Mer Celtique et en Mer d'Irlande respectivement aux stations 20 (a) et 49 (b).

30 %. Cette valeur est nettement supérieure à celle observée à la station FX11 plus proche des côtes du Cotentin. Ces apports terrigènes à la station FX10 en surface, mais aussi au fond, peuvent être expliqués par un transfert d'eaux littorales originaires du golfe normano-breton *via* les tourbillons situés au niveau des îles anglo-normandes (Fig 18).

Le COP algal est prédominant (40 - 80 % du COP total) dans les eaux prélevées en Mer Celtique et en Manche occidentale, et aussi dans le prélèvement réalisé en Mer d'Irlande. Il est également prédominant dans certaines zones en Manche orientale, notamment au niveau de l'île de Wight et au droit de la Baie de Somme. Ces deux zones étant directement soumises aux apports en sels nutritifs. Tout ceci témoigne en effet d'un développement planctonique à la fin de l'été sur la zone étudiée. On peut noter une faible contribution en COP algal (< 12 % du COP total) dans le détroit du Pas de Calais. Ceci peut être imputable aux courants importants existant dans cette zone qui induisent des conditions peu propices au développement du phytoplancton.

La proportion de COP bactérien varie entre 2 et 15 % du COP total à toutes les stations. La proportion en COP bactérien n'est pas négligeable en particulier dans les zones où le pourcentage en COP algal est important. Ceci tend à confirmer l'association d'une biomasse bactérienne avec la biomasse planctonique.

Enfin on peut constater que la proportion de COP non caractérisé est plus importante en Manche qu'en Mer Celtique. Les valeurs maximum sont atteintes au niveau du détroit du Pas de Calais. La station réalisée dans l'estuaire de la Severn présente aussi une fraction non caractérisée très importante. Ceci peut être expliqué par le fait que cet estuaire est très turbide et que les temps de résidence des eaux est très long (entre 100 à 200 jours). Ces processus expliquent que la MOP sortant de l'estuaire est principalement de nature non dégradable et que suite aux processus de maturation qu'elle a subie, on ne peut lui attribuer une origine précise.

Au cours de la campagne GEDYMAC (septembre 1994), plusieurs profils de température et de salinité ont été effectués en Manche, en Mer Celtique et dans la partie méridionale de la Mer d'Irlande. Ces profils ont mis en évidence une thermocline dans les eaux du large (Mer Celtique) tandis que celles de la Manche et du sud de la Mer d'Irlande sont homogènes ou peu stratifiées thermiquement. Ils correspondent à la situation précédemment décrite par plusieurs auteurs (voir notamment Pingree et Griffiths, 1978; Morin, 1984): un front thermique de la pointe du Raz à la Cornouaille britannique. Ce front sépare les eaux de la Mer Celtique fortement stratifiées en

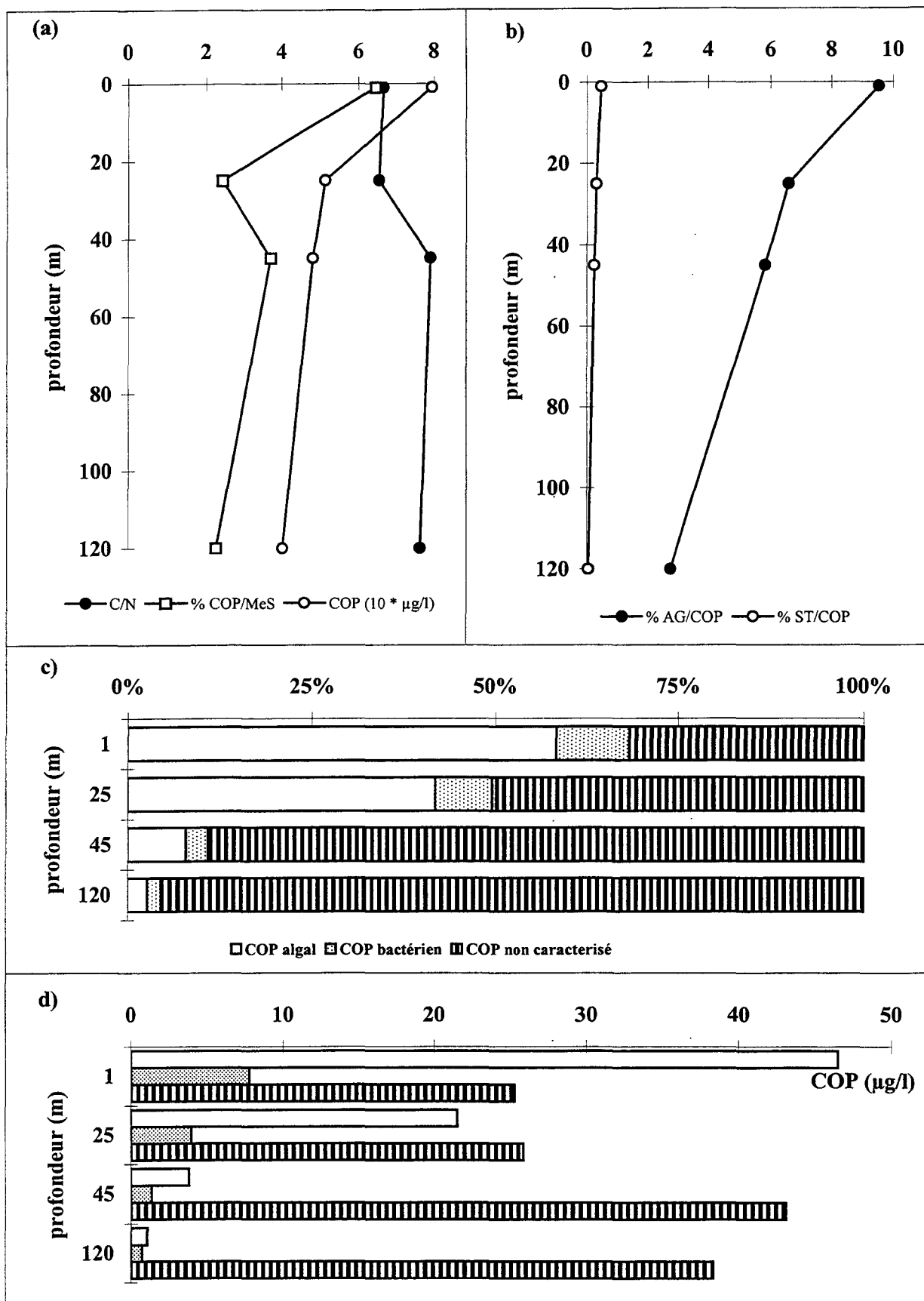


Figure 30: station 20 (Mer Celtique), profils: a) du COP (en  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  et en % des MeS), du rapport atomique C/N; b) des AG et ST totaux (% du COP); c) des proportions des différentes sources de COP (% du COP total) et d) des concentrations des sources de COP ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

température en été des eaux de la Manche homogènes ou peu stratifiées à cause des forts courants de marée. De même un front thermique existe aussi entre la partie méridionale de la Mer d'Irlande et la Mer Celtique (Pingree et Griffiths, 1978; Garreau, 1996).

Pour illustrer l'influence du profil de température sur les variations de la teneur en matière organique ainsi que sur son changement de composition, deux stations ont été sélectionnées: la station 20 (48°17' N, 6°09' W) située en Mer Celtique qui présente un profil stratifié, et la station 49 (52°21' W, 5°07' N) située à la limite du front entre la Mer Celtique et la mer d'Irlande qui présente un profil peu stratifié (Fig. 29a, b).

A la station 20, 4 prélèvements ont été réalisés en subsurface (1 m), au dessus et en dessous de la thermocline (25 et 45 m) et au fond (120 m) (Fig. 29a). Le profil de température montre que la thermocline est établie entre 20 et 40 m de profondeur. Pour les différentes espèces chimiques étudiées, des variations quantitatives et qualitatives sont observées entre la surface et le fond. On peut ainsi remarquer une concentration plus importante en COP en surface qu'en profondeur (Fig. 30a). De même le pourcentage de COP dans les MeS est relativement important en subsurface (6.5 %) mais il est relativement faible à 25 m (2.4 %). Il augmente de nouveau en dessous de la thermocline (3.7 % à 45 m) mais est minimum au fond (2.3 %). Le rapport atomique C/N (Fig. 30a) présente en subsurface et à 25 m des valeurs typiquement rencontrées dans les organismes phytoplanctoniques (6.1 par exemple chez *Skeletonema costatum*, Shifrin et Chrisholm, 1981). Ce rapport augmente légèrement au dessous de la thermocline. Le pourcentage en AG (Fig. 30b) par rapport au COP est relativement important en surface (9.5 %). Il diminue en fonction de la profondeur pour atteindre 2.8 % à 120 m. On peut remarquer que les deux valeurs intermédiaires sont néanmoins relativement proches. Le pourcentage en ST par rapport au COP diminue aussi de la surface vers le fond (Fig. 30b).

L'estimation des différentes fractions du COP indique une nette différence entre les eaux au dessus de la thermocline (1 et 25 m) et celles qui sont au dessous (Fig. 30 c, d). Pour les profondeurs 1 et 25 m, le COP phytoplanctonique représente un pourcentage important du COP total puisqu'il varie entre 42 et 59 %. Il est majoritaire en subsurface. Le COP bactérien est également important et provient, ainsi que cela a été précédemment discuté, d'une population bactérienne associée à la population phytoplanctonique. En dessous de la thermocline, les fractions phytoplanctonique et bactérienne sont considérablement réduites. Le rôle de barrière joué par la thermocline entre les eaux de surface et celles du fond est ainsi clairement illustré. Par ailleurs la dégradation de la matière organique phytoplanctonique semble s'effectuer au niveau de la thermocline (Fig. 31a) comme l'indique la variation importante de la proportion des AG insaturés, très sensibles à la dégradation, par

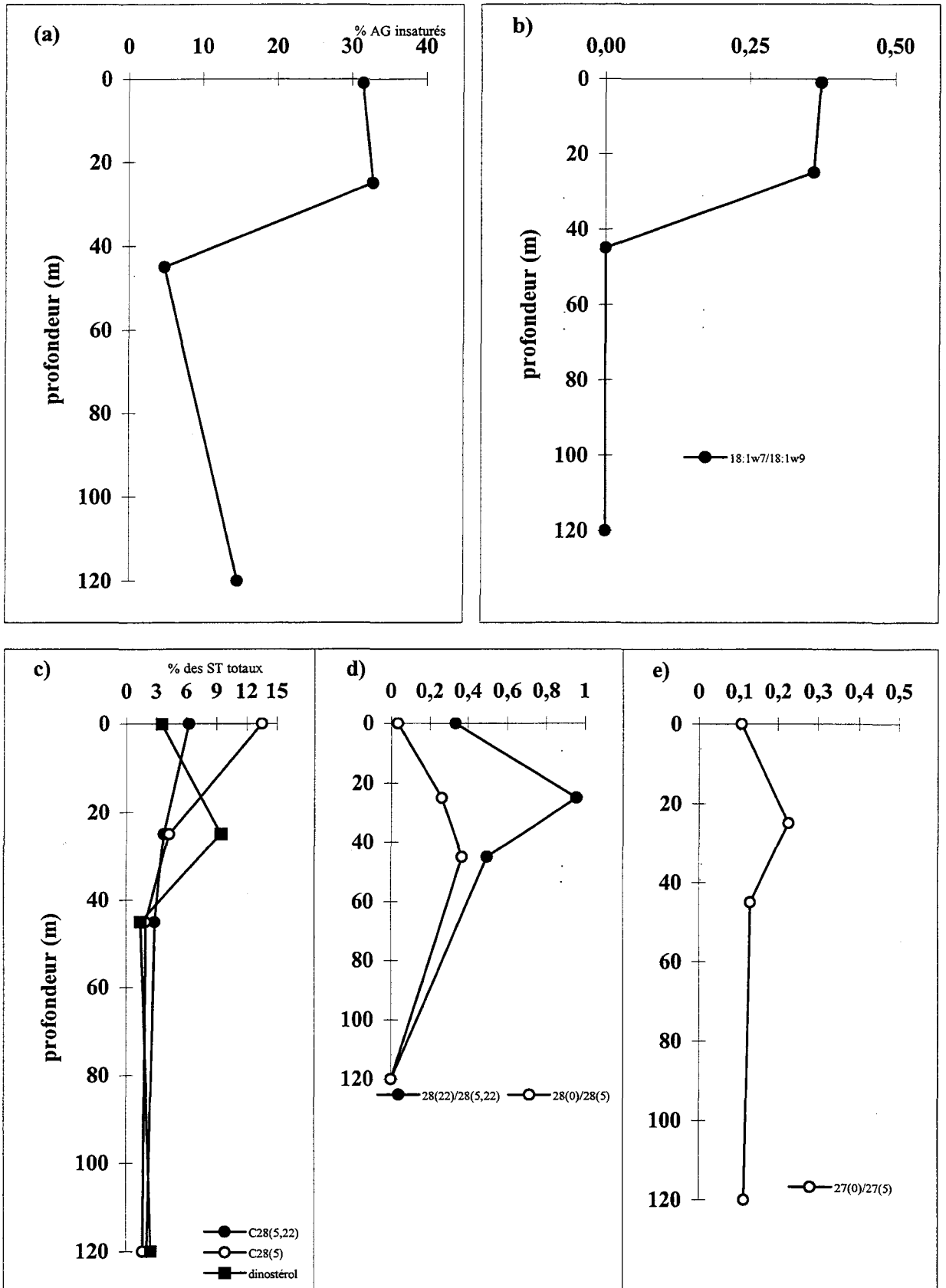


Figure 31: station 20 (Mer Celtique), profils: a) du % des AG insaturés/ AG totaux; b) du rapport 18:1w7/18:1w9; b) de ST individuel (exprimé en % des ST totaux); d) des rapports stanol/stérol: 28(22)/28(5,22) et 28(0)/28(5) et e) du rapport 27(0)/27(5). (Les différents stérols énoncés sont reportés sur la figure 6; 28(22):8, 28(5,22): 7, 28(0): 11, 28(5): 10, 27(0): 6 et 27(5): 5).

rapport aux AG totaux observée entre 25 et 45 m. L'augmentation de ce pourcentage à 120 m est due à un accroissement des abondances des AG monoinsaturés, tels que le 16:1 $\omega$ 9, le 16:1 $\omega$ 7 et le 18:1 $\omega$ 9.

Certains composés lipidiques ou certains rapports entre deux composés présentent des évolutions intéressantes. Le rapport 18:1 $\omega$ 7/18:1 $\omega$ 9 a ainsi une valeur de 0.4 au dessus de la thermocline et est nul au dessous (Fig. 31b). Le 18:1 $\omega$ 7 est l'AG insaturé majoritaire chez les bactéries, mais il est aussi synthétisé en proportions moindres chez les algues phytoplanctoniques par rapport au 18:1 $\omega$ 9. Une valeur inférieure à 1 de ce rapport doit être associée à la population phytoplanctonique, ce qui est apparemment le cas ici.

Certains stérols comme le campestérol (28(5)) et le brassicastérol (28(5,22)) sont typiquement synthétisés par les diatomées (Volkman, 1986). Ils confirment ici, la présence des diatomées principalement en subsurface (Fig. 31c). Ceci est renforcé par la diminution des concentrations absolues de ces deux composés entre 1 et 25 m; de 58 à 8 ng.l<sup>-1</sup> et de 27 à 7 ng. l<sup>-1</sup> respectivement pour le campestérol et le brassicastérol. On peut noter que la proportion en dinostérol (Fig. 31c) est maximale à 25 m. Ce stérol est typiquement synthétisé par les dinoflagellés (Volkman, 1986). De plus les concentrations absolues de ce composé sont constantes et maximales (15 - 17 ng. l<sup>-1</sup>) au dessus de la thermocline indiquant ainsi une contribution maximale des dinoflagellés dans les eaux de surface.

Au cours de la dégradation de la matière organique, certaines molécules changent de structure. C'est le cas des stérols qui peuvent être transformés en stanols par hydrogénation. Les rapports stanol/stérol peuvent ainsi traduire l'importance du processus d'altération de la matière organique. Les distributions verticales des rapports 27(0)/27(5), 28(22)/28(5,22) sont maximums à 25 m tandis que le rapport 28(0)/28(5) l'est à 45 m (Fig. 31 d,e).

A la station 49 la colonne d'eau est faiblement stratifiée puisqu'un écart de température maximal de 0.8 °C seulement est observé entre la surface et le fond (Fig. 29b). L'homogénéité thermique est ainsi due aux courants de marée et aux vents. A cette station, 3 profondeurs ont été échantillonnées (subsurface, 25 et 80 m). Contrairement à la station 20, le COP ne présente pas de gradient de concentration entre la surface et le fond (Fig. 32a). Par ailleurs, le pourcentage en COP dans les MeS varie moins (Fig. 32a). En surface il est de 3.3 % et inférieur à celui déterminé en surface à la station 20 où il est de 6.5 %. Par ailleurs, le rapport C/N augmente en fonction de la profondeur. On peut remarquer aussi une absence de variation des pourcentages en ST et en AG par rapport au COP (Fig. 32b). Ceci renforce l'idée d'une homogénéité de la composition de la matière

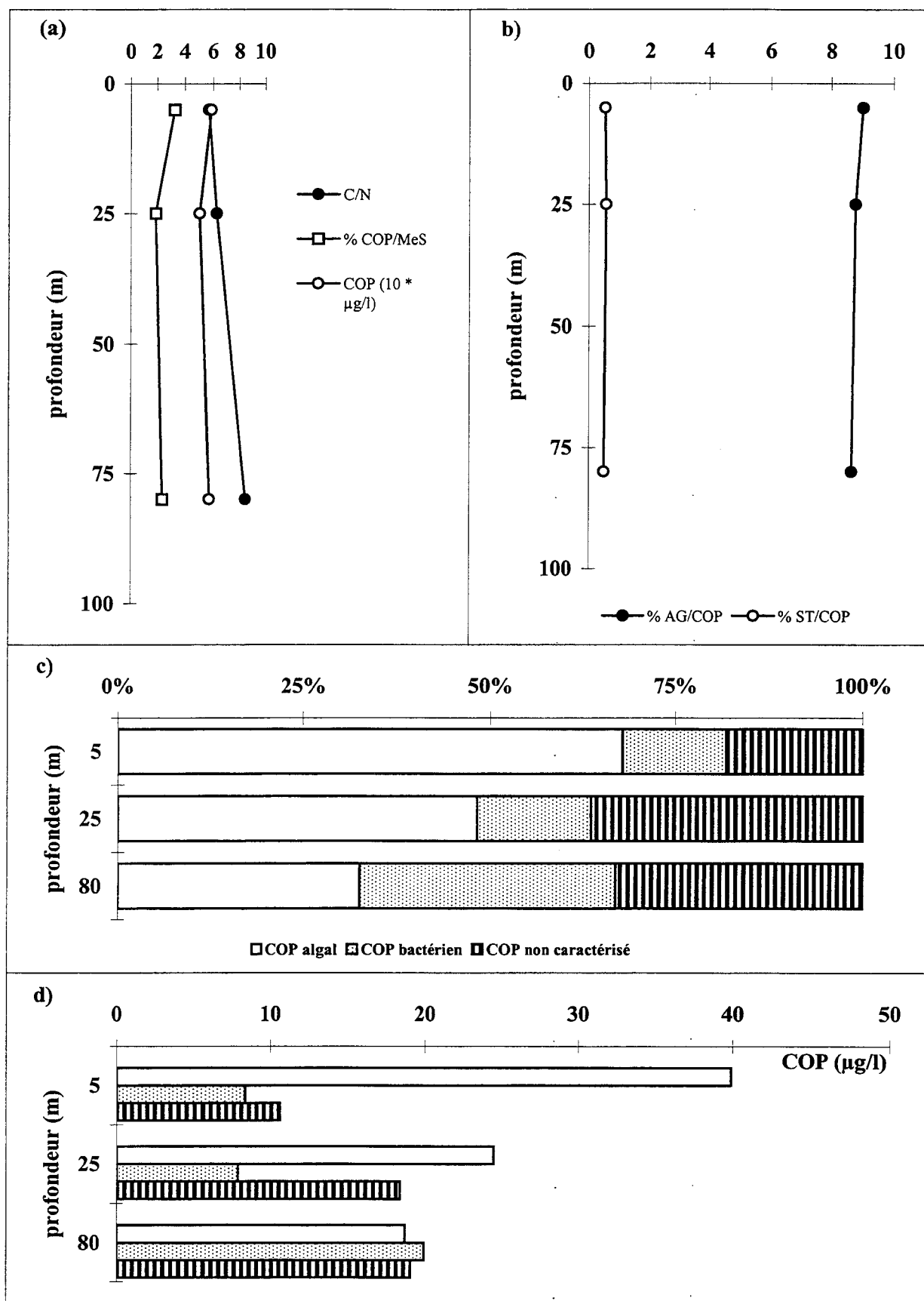


Figure 32: station 49 (Mer d'Irlande), profils: a) du COP (en  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  et en % des MeS), du rapport atomique C/N; b) des AG et ST totaux (% du COP); c) des proportions des différentes sources de COP (% du COP total) et d) des concentrations des sources de COP ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ).



organique sur toute la colonne d'eau. Enfin, le COD a des concentrations similaires dans toute la colonne d'eau et celles-ci sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à la station 20.

Les proportions des différentes sources (Fig. 32 c,d) indiquent que le COP planctonique est présent dans toute la colonne d'eau. La plus faible proportion est cependant déterminée au fond, en même temps que le maximum en pourcentage bactérien. Ceci semble indiquer que la dégradation s'effectue cette fois principalement au niveau du sédiment. En concentration absolue ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ), le COP phytoplanctonique a des concentrations du même ordre de grandeur que celles déterminées à la station 20. Une concentration de  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$  est ainsi déterminée en subsurface à la station 49 contre  $47 \mu\text{g.l}^{-1}$  à la station 20. Ceci est *a priori* surprenant si l'on suppose qu'un milieu agité est moins favorable vis à vis de la croissance du phytoplancton qu'un milieu stratifié plus stable. Néanmoins, ceci peut s'expliquer par la proximité de la station 49 vis à vis de la zone frontale où s'accumule le phytoplancton. Peut-être reçoit-elle ainsi des apports en MOP planctonique *via* la zone frontale. La part modeste de la fraction non caractérisée est aussi surprenante. Peut-être s'agit-il ici d'un biais dû à la méthode de calcul. La question se pose en effet de savoir, si le pourcentage de lipide dans le phytoplancton soumis à un stress, ici l'agitation dans la colonne d'eau, est le même que celui déterminé dans du phytoplancton se développant dans des conditions plus favorables.

Les variations du rapport  $18:1\omega 7/18:1\omega 9$  (Fig. 33a) ainsi que celles des pourcentages de différents stérols confirment l'homogénéité de la colonne d'eau. On peut noter cependant la présence d'un AG bactérien, le  $\nabla 17:0$  (9,10), à 25 et 80 m (Fig. 33a), ce composé étant absent en surface. Cet AG est principalement retrouvé chez les bactéries aérobies (Parkes et Taylor, 1983) et renforce l'hypothèse que l'activité bactérienne se produit principalement au niveau du sédiment. Par contre, les valeurs des rapports stanol/stérol sont relativement faibles et homogènes sur la colonne d'eau. L'augmentation de l'activité bactérienne au niveau du fond ne se traduit donc pas par une augmentation de ces rapports (Fig.33c).

### 3.8 Conclusion - résumé

Les concentrations en COD et en COP ont été déterminées dans les eaux de la Manche le long d'un transect établi entre Cherbourg et l'île de Wight. Elles varient respectivement entre  $0.5$  et  $2.7 \text{ mg.l}^{-1}$  et entre  $30$  et  $530 \mu\text{g.l}^{-1}$  pour le COD et le COP. Les flux moyens annuels de COD et de COP entrant en Manche orientale sont respectivement de l'ordre de  $6.5 \times 10^{12} \text{ g}$  et de  $0.6 \times 10^{12} \text{ g}$ . Enfin, comme pour les flux d'eau dirigés globalement d'ouest en est, la majorité du flux en COD et

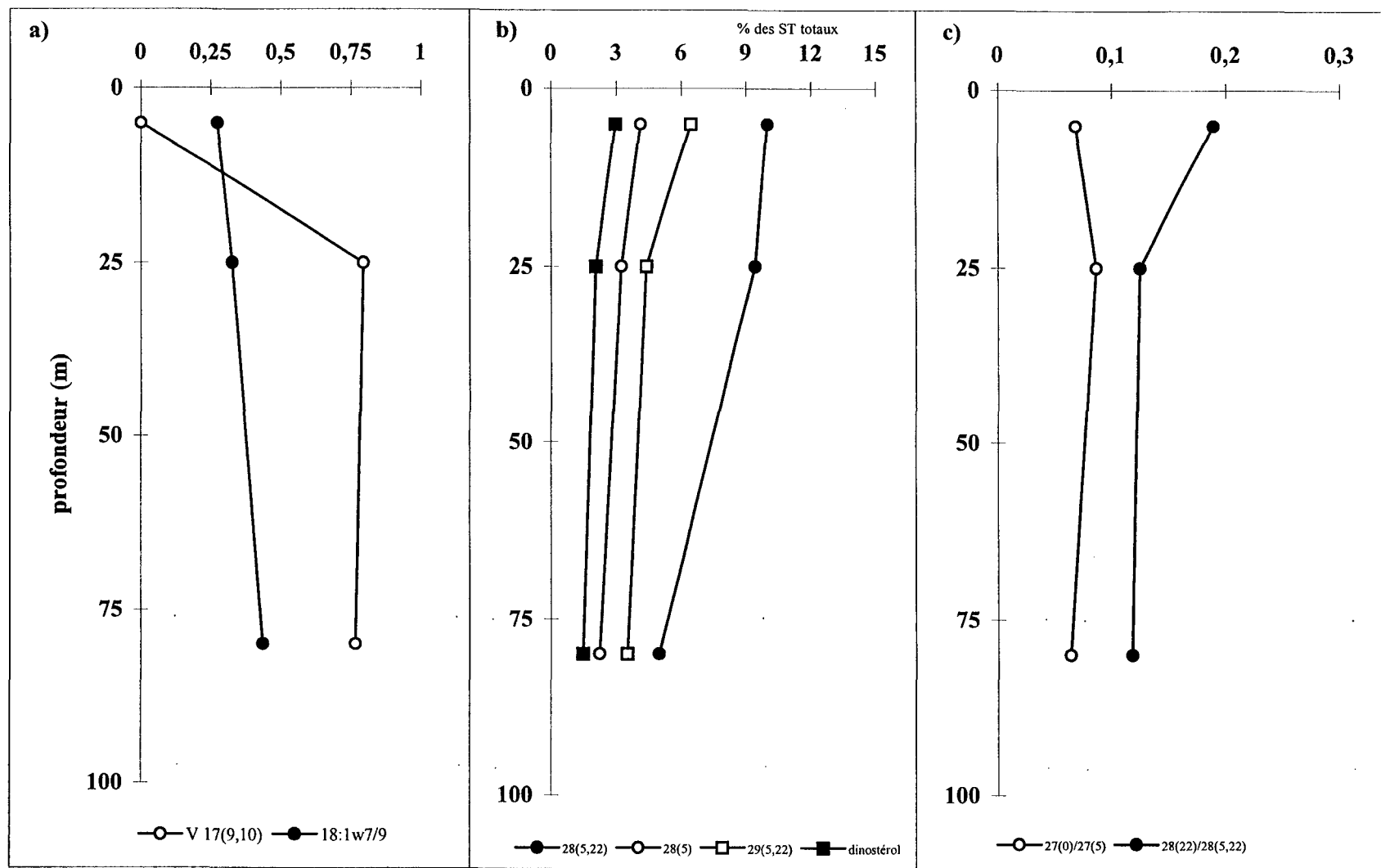


Figure 33: station 49 (Mer d'Irlande), profils: a) du  $\nabla$  17(9,10) (% des AG totaux) et du rapport 18:1w7/18:1w9; b) de ST individuel (exprimé en % des ST totaux); c) des rapports stanol/stérol: 28(22)/28(5,22) et 27(0)/27(5). (Les différents stérols énoncés sont reportés sur la figure 6; 28(22):8, 28(5,22): 7, 27(0): 6 et 27(5): 5).

en COP s'effectue par le centre de la Manche avec localement autour de l'île de Wight un flux « négatif » dû à la présence d'un tourbillon localisé dans le système Avon-Solent.

Les variations saisonnières des sources de MOP (terrigené, algale, bactérienne et non caractérisée) ont été examinées pour les 5 campagnes effectuées. En septembre, la fraction algale est relativement abondante avec une prédominance de diatomées le long des côtes anglaises où plus de 60 % du COP total est d'origine phytoplanctonique. Par contre de très faibles contributions sont observées en hiver. L'abondance du carbone bactérien semble liée à celle du carbone algal : faible en hiver lorsque l'activité biologique est réduite et plus importante en période de bloom ou de post-bloom comme par exemple en mai. Le carbone terrigène, restreint à la côte en septembre et minoritaire en mai et en juillet, est identifié sur tout le transect en novembre mais surtout en février, en particulier pour les eaux du fond où il peut représenter jusqu'à 50 % du COP total.

Au cours d'une campagne réalisée en septembre 1994 et couvrant l'ensemble de la Manche et une partie de la Mer Celtique, les distributions spatiales des sources de MOP ont été examinées. Le COP terrigène est alors essentiellement restreint aux zones littorales. Par contre le COP algal est prédominant dans les eaux du large ainsi que le COP bactérien. Par ailleurs, la fraction non caractérisée est majoritaire dans les eaux de la Manche.

Enfin, l'influence des profils de température sur la répartition de la matière organique a été étudiée lors de deux stations de prélèvements. Dans les eaux stratifiées de la Mer Celtique, la thermocline sépare les eaux de surface, qui contiennent une fraction algale importante et à un moindre degré ne fraction bactérienne, des eaux du fond plus riches en matière organique non caractérisée. En revanche, dans les eaux peu stratifiées de la Mer d'Irlande, les différentes fractions de la matière organique sont réparties de façon plus homogène. La contribution bactérienne est cependant maximale au niveau du sédiment.



**CHAPITRE IV: ORIGINES ET TRANSPORT DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS  
L'ESTUAIRE DE LA SEINE - ROLE DU BOUCHON VASEUX**

<b>4.1 Introduction</b>	<b>121</b>
<b>4.2 Le milieu estuarien</b>	<b>121</b>
<b>4.3 L'estuaire de la Seine</b>	<b>125</b>
<b>A - Cadre géographique</b>	<b>125</b>
<b>B - Cadre hydrodynamique</b>	<b>127</b>
<b>C - Dynamique sédimentaire</b>	<b>131</b>
<b>4.4 Echantillonnage</b>	<b>135</b>
<b>4.5 Résultats</b>	<b>137</b>
<b>A - Variations de la salinité</b>	<b>137</b>
<b>B - Variations des MeS</b>	<b>139</b>
<b>C - Variations du COP et relation COP - MeS</b>	<b>143</b>
<b>a - variations du COP</b>	<b>143</b>
<b>b - relation linéaire entre COP et MeS</b>	<b>143</b>
<b>D - Variations du COD</b>	<b>145</b>
<b>E - Variations du rapport C/N</b>	<b>149</b>
<b>F - Variations de la chlorophylle, des phéopigments, du COP algal et de l'O<sub>2</sub>         dissous en étiage</b>	<b>151</b>
<b>G - Variations des AG et ST totaux</b>	<b>153</b>
<b>a - AG et ST particulières</b>	<b>153</b>
<b>b - AG et ST dissous</b>	<b>153</b>
<b>H - Variations de la contribution des sources de MOP</b>	<b>155</b>
<b>I - Comparaison des variations individuelles des AG et ST particulières en crue         et en étiage à la B26</b>	<b>165</b>
<b>a - AG particulières</b>	<b>167</b>
<b>b - ST particulières</b>	<b>169</b>
<b>4.6 Conclusion - résumé</b>	<b>171</b>

---



## 4.1 Introduction

L'étude présentée dans ce chapitre entre dans le cadre du programme scientifique SEINE-AVAL débuté en avril 1995 et qui s'attache à étudier l'ensemble des problèmes liés à la qualité des eaux dans l'estuaire de la Seine. Plus particulièrement, les axes de recherche développés portent sur la contamination chimique et les perturbations induites par la modification des cycles naturels (matière organique vivante et détritique, micro-organismes, oxygène dissous). Afin d'atteindre ces objectifs, le projet SEINE-AVAL s'articule selon quatre grands thèmes qui ont pour optique d'être intégrés dans un modèle mathématique, outil prédictif à l'usage des « gestionnaires » de l'environnement. Les thèmes « Microbiologie et oxygénation » et « Chimie des contaminants » ont pour objectifs de faire le point sur la situation actuelle de l'estuaire, sur les sources et les niveaux de contaminations minérales et organiques ainsi que sur les principaux processus qui les gouvernent. Les interactions avec le compartiment biologique, le transfert et le niveau des contaminants au sein des maillons trophiques sont examinés dans le thème « Edifices biologiques » qui a également vocation de faire un état des ressources vivantes afin de définir les voies privilégiées des chaînes trophiques. Finalement, afin de connaître comment les constituants se déplacent, les modes de transport des particules sont étudiés dans le thème « Hydrodynamique et transport sédimentaire » ainsi que la dynamique d'érosion des matériaux fins. L'utilisation des marqueurs organiques et radioisotopiques permettra de mieux comprendre l'origine des particules notamment au sein du bouchon vaseux. Dans une première partie de ce chapitre, nous présenterons les principales caractéristiques hydrodynamiques du milieu estuarien en général et de celui de la Seine en particulier. Puis nous exposerons et commenterons les principaux résultats issus des mesures eulériennes concernant les origines et le transport de la matière organique lors de son transit estuarien.

## 4.2 Le milieu estuarien

Dans son sens le plus commun, le terme estuaire évoque l'aboutissement ultime d'un fleuve à l'océan (Martin *et al.*, 1976). Cependant de nombreuses définitions et classifications rassemblées par Perillo (1995) ont été réalisées. On peut citer l'une d'entre elles énoncée par Perillo (1989) dans les termes suivants: « *An estuary is a semi-enclosed coastal body of water that extends to the upper limit of tidal influence, where sea water entering from one or more free connections with the open sea, or any other saline coastal body of water, is significantly diluted with freshwater derived from land drainage* ». Cette version modifiée découle de la définition originale de Pritchard (1952): « *An estuary is a semi- enclosed coastal body of water having a free connection with the open sea and containing a measurable quantity of sea water* ». Les estuaires sont donc des environnements

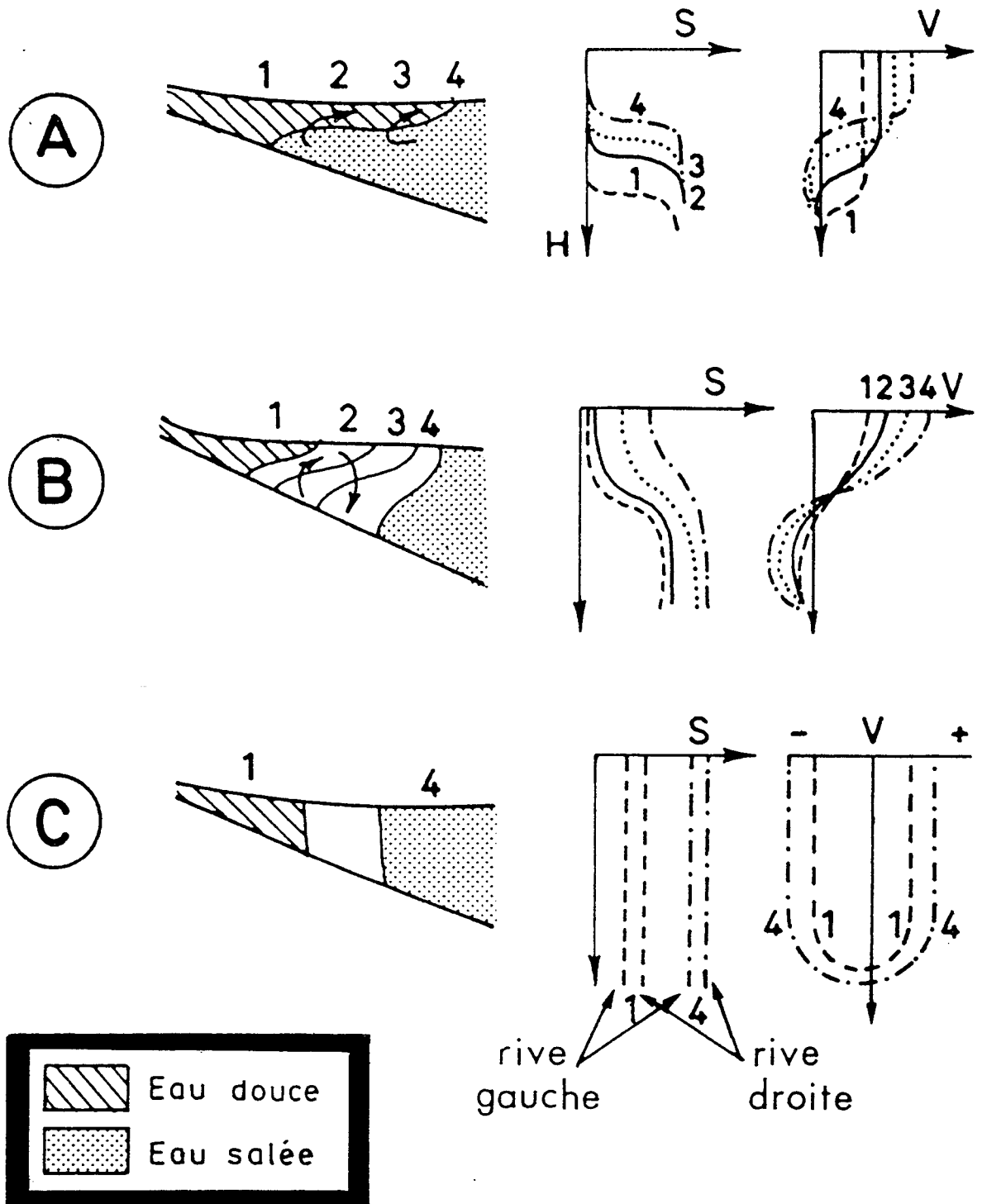


Figure 34: structure schématique des principaux types d'estuaires: estuaire à coin salé (A), estuaire partiellement mélangé (B) et estuaire verticalement homogène, mais à variations latérales (C). 1, 2, 3, 4 position des profils, V vitesses, S salinité. D'après Martin *et al.*, 1976.



complexes dans lesquels les eaux douces se mélangent avec les eaux salées dans des proportions variables dépendant essentiellement du débit fluvial et de l'amplitude de marée.

Pritchard (1955) a proposé à partir de la distribution de la salinité une classification des estuaires en trois grands types : estuaires stratifiés, partiellement stratifiés et mélangés (Fig. 34).

Dans les estuaires très stratifiés (Fig. 34a), les eaux douces se déplacent au dessus d'une masse d'eau marine plus dense qui forme un « coin salé ». La stabilité de cette zone dépend des conditions hydrodynamiques et notamment de la marée, généralement faible, et du débit fluvial. Le marnage n'excède généralement pas deux mètres et ce type d'estuaire est qualifié de microtidal. Le mélange des eaux, restreint à l'interface, s'effectue uniquement de la couche inférieure vers la couche supérieure et le matériel sédimentaire est transporté du fleuve vers l'océan par la couche superficielle. Les deltas du Rhône, du Mississippi et de l'Ebre, l'estuaire de la Krka et la Baie de Chesapeake peuvent être intégrés à cette catégorie.

On peut regrouper les estuaires partiellement (fig. 34b) à bien mélangés (Fig. 34c) puisqu'ils se rencontrent dans les zones où les marées ont une amplitude relativement forte. Ces estuaires sont qualifiés de mésotidaux et de macrotidaux lorsque le marnage est respectivement compris entre deux et quatre mètres et supérieur à quatre mètres. Dans ces types d'estuaires, les masses d'eau s'échangent verticalement dans les deux sens. Une des caractéristiques essentielle d'un point de vue sédimentologique est la présence d'un bouchon vaseux correspondant à une zone de forte turbidité. A titre d'exemple, on peut citer d'une part le Niger, le Zaïre, l'Orinoco, le Rio de la Plata et d'autre part l'Amazone et les estuaires du Nord-Ouest de l'Europe dont celui de la Seine comme faisant partie respectivement des estuaires mésotidaux et macrotidaux.

Cette classification n'est qu'approximative. Elle ne tient pas compte des différences de morphologie de chaque estuaire ainsi que des changements de conditions hydrauliques. En effet une augmentation importante du débit fluvial déplace l'équilibre vers la stratification alors qu'une augmentation du marnage améliore le mélange (Martin *et al.*, 1976). Un même estuaire peut ainsi être partiellement mélangé en cas de crue et de faible marée et être totalement homogène en cas d'étiage et de marée de vive eau.

La matière organique présente dans les estuaires est un mélange complexe de composés provenant d'origines diverses. Les végétaux supérieurs provenant de l'érosion des bassins versants, le

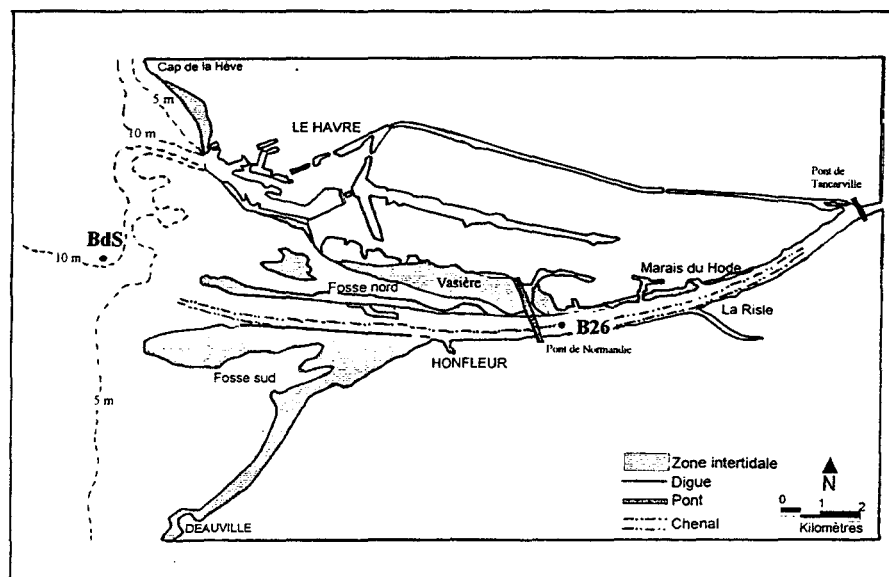
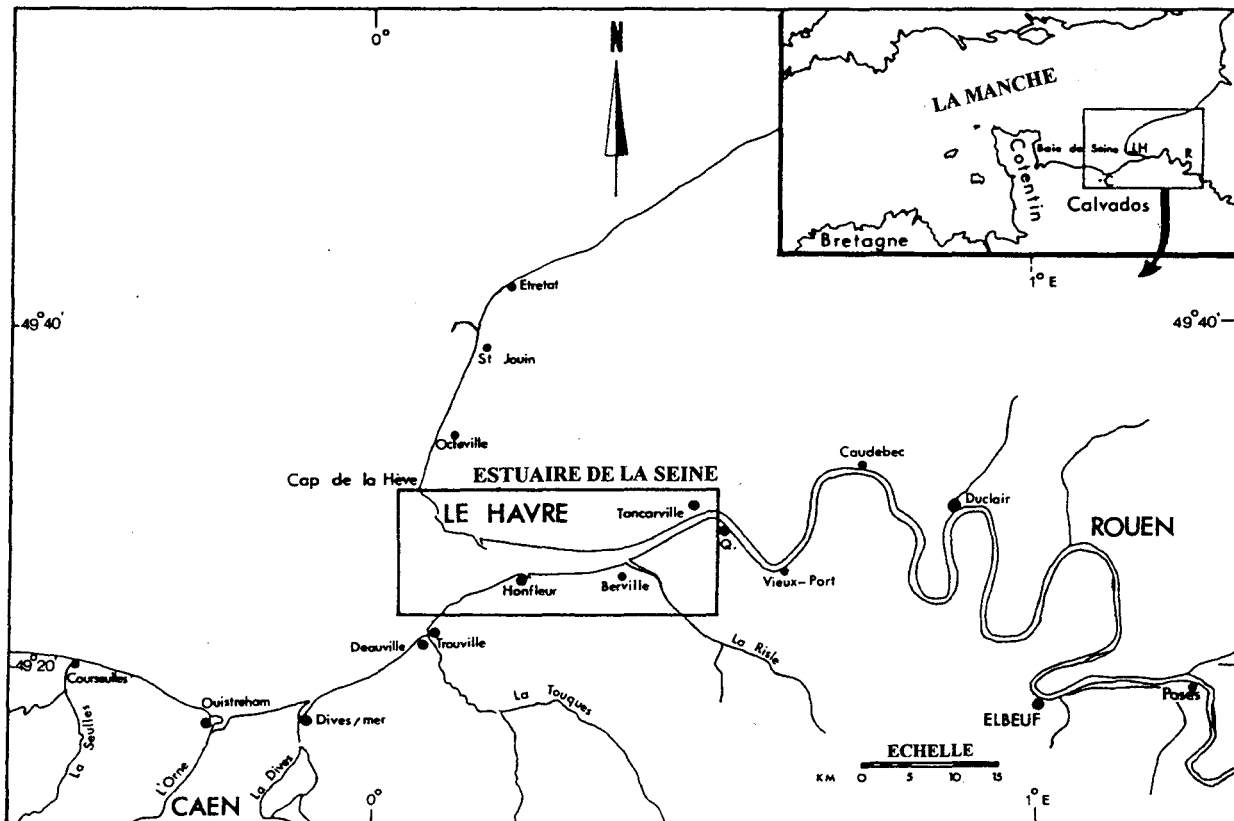


Figure 35 : l'estuaire de la Seine.

plancton et dans une moindre mesure les micro-organismes hétérotrophes ainsi que les algues macrobenthiques font partie des sources naturelles. La contribution anthropique est essentiellement due aux rejets urbains et dans une moindre mesure aux rejets industriels et agricoles.

Globalement, un flux net de matière organique est observé du continent vers les zones côtières adjacentes. Si les composés dissous sont rapidement exportés vers l'extérieur de l'estuaire, les composés associés aux particules sont soumis aux mécanismes de transport sédimentaire. La présence d'une zone de forte turbidité, encore appelée bouchon vaseux, est une des caractéristiques principales d'un estuaire macrotidal. Il est admis que le bouchon vaseux agit comme un piège à particules. En conséquence, les matières en suspension peuvent être transportées d'amont en aval le long de l'estuaire avant d'échapper à la circulation résiduelle.

### 4.3 L'estuaire de la Seine

#### A - Cadre géographique

La Seine draine un bassin versant d'une superficie de 75000 km<sup>2</sup> et s'étend de la Basse Normandie jusqu'à la Lorraine. Environ 30 % de la population nationale et près de 40 % des activités industrielles sont concentrés sur le bassin de la Seine, estuaire inclus (Cossa *et al.*, 1994). Dans la partie estuarienne, les plus importantes concentrations industrielles sont observées autour de Rouen, Port-Jérôme et le Havre. Parmi les nombreuses et diverses activités (raffinage, pétrochimie, chimie, papeterie, industrie du verre, traitement de surface, teinturerie...) implantées le long de la Seine, la région Haute-Normandie compte 48 entreprises relevant de la directive SEVESO, sources de risques technologiques majeurs, sur les 370 entreprises recensées en France (DRIRE, 1994). A ces rejets urbains et industriels qui trouvent leur exutoire naturel dans l'estuaire de la Seine, s'y ajoutent les apports agricoles inhérents à une activité importante et diversifiée occupant environ 80 % du bassin versant. Enfin, l'estuaire de la Seine a une richesse écologique importante : plus de 250 espèces d'oiseaux séjournent sur les vasières, les roselières, les zones humides, et plus de 60 espèces de poissons et crustacés fréquentent son biotope aquatique.

L'estuaire de la Seine a une longueur totale d'environ 180 km (Fig. 35). Sa limite maritime se trouve à 20 km au large du Havre et sa limite fluviale est délimitée artificiellement au niveau du barrage de Poses, en amont de Rouen, à environ 163 km du Havre (Guézennec, 1994). L'estuaire est communément divisé en trois parties (Dupont *et al.*, 1994) :



- une zone fluvio-estuarienne, du barrage de Poses à Caudebec-en-Caux, qui correspond au domaine fluvial caractérisé par l'influence de la marée dynamique,

- l'estuaire interne entre Caudebec-en-Caux et le Havre soumis à l'intrusion saline est caractérisé par une embouchure calibrée avec un chenal central de navigation limité par des digues submersibles et les Fosses de Flot Nord et Sud qui sont en court de comblement par les apports sableux marins et les produits de la décantation des matières en suspension. Ces domaines sont le siège d'une accumulation transitoire de matières en suspension qui constitue le bouchon vaseux,

- l'estuaire externe en aval du Havre qui s'élargit sur 40 km environ. Cette zone de transition entre estuaire et baie correspond à la zone de mélange entre les eaux de l'estuaire moyen et la Baie de Seine, elle-même zone de transition avec la Manche orientale.

Depuis une vingtaine d'année, cet estuaire a fait l'objet de nombreuses études menées dans le but de mieux comprendre l'impact croissant des rejets et des aménagements sur cet écosystème. Parmi celles-ci on peut notamment citer celles relatives à l'étude de la distribution et à la spéciation des métaux lourds (Boust, 1981; Avoine *et al.*, 1986 et Chiffolleau *et al.*, 1994) mais également les travaux portant sur le transport du matériel en suspension (Avoine, 1981, Dupont *et al.*, 1994) sur les éléments nutritifs (Guillaud, 1983) et sur le transport de la matière organique (Texier *et al.*, 1993). Dans ce dernier cas, l'utilisation des marqueurs phénoliques a permis de différencier les apports de diatomées d'eaux douces et marines.

## **B - Cadre hydrodynamique**

Dans un système estuarien la marée est un des deux facteurs prédominants avec le débit du fleuve. Elle intervient notamment dans les phénomènes de mélange eaux douces-eaux salées mais aussi dans le transport sédimentaire.

L'onde de marée est composée d'un cycle semi-diurne (12h24) et bimensuel (cycle vive-eau et morte-eau), le marnage maximal observé à l'embouchure de la Seine peut atteindre 7 à 8 m en vive eau et 2 m en morte eau (Le Floch, 1961). Ces fortes amplitudes sont générées par l'onde de marée entrant en Manche qui se déforme lors de sa propagation par faibles profondeurs et réflexion partielle le long des côtes. Il en résulte une forte dissymétrie dans la répartition des courants de flot et de -

## DEBITS DE LA SEINE A POSES

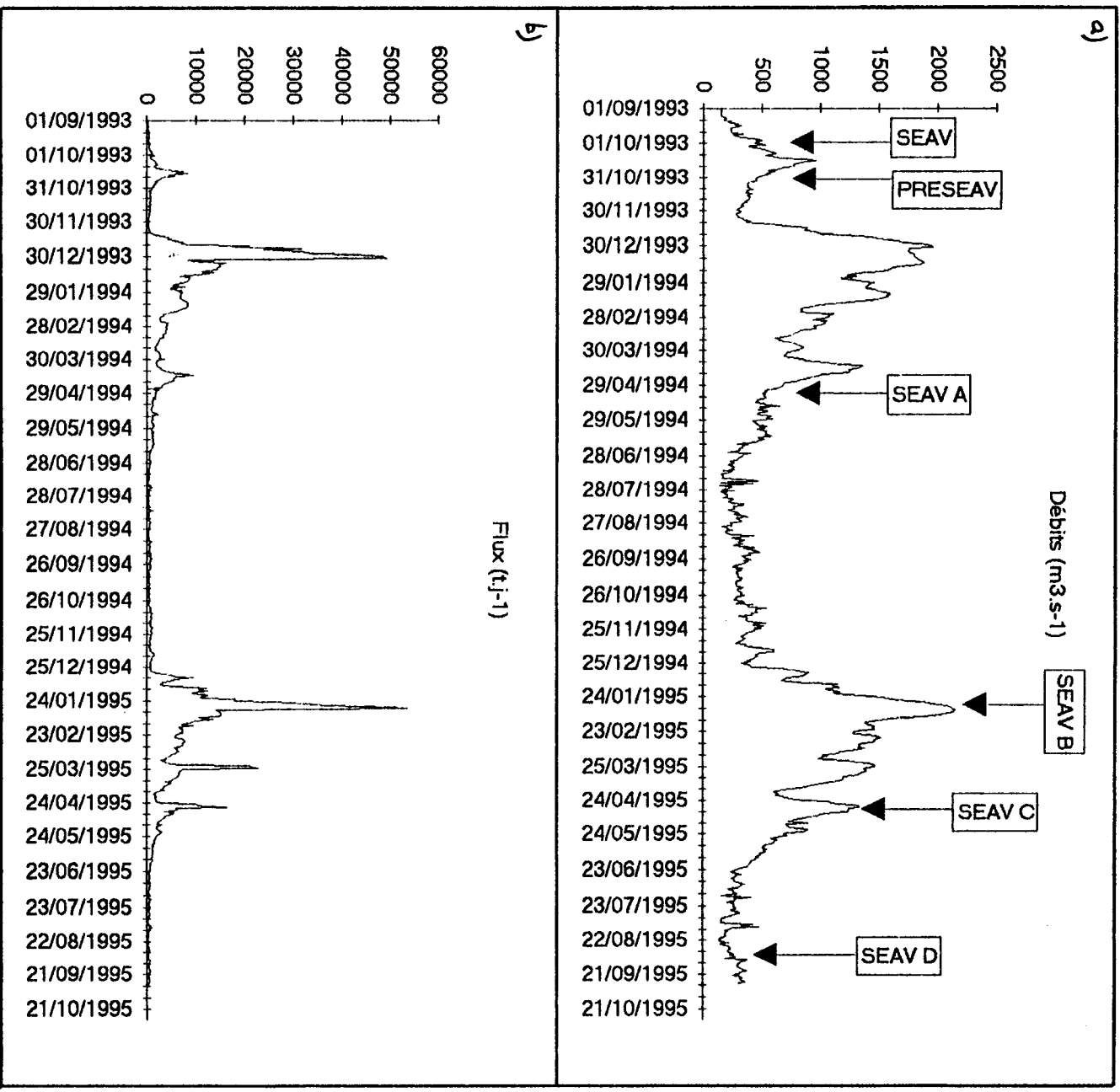


Figure 36: débits liquides (a) et solides (b) mesurés à Poses entre septembre 1993 et octobre 1995.

jusant. Si le jusant se déclenche progressivement, en revanche, le flot s'établit très rapidement mais dure beaucoup moins longtemps. En vive eau, les vitesses maximales du flot sont supérieures à celles du jusant, sur toute la tranche d'eau en étiage et pour la tranche d'eau inférieure en crue (Avoine, 1981). Ceci entraîne aux abords du Havre une tenue au plein (étales de pleine mer) d'une durée de 2h à 2h30 alors que l'étales de basse mer est très réduite du fait de la permanence des courants fluviaux. La déformation de l'onde de marée s'accroît durant sa propagation dans l'estuaire sous l'effet du rétrécissement vers l'amont, de la réflexion sur les rives et de la perte d'énergie par friction. Par conséquent, le marnage décroît progressivement de l'aval vers l'amont et la durée du jusant devient supérieure à celle du flot (Avoine, 1981).

Le temps de renouvellement de l'eau douce, calculé à partir du rapport du volume d'eau douce dans l'estuaire durant un cycle de marée par le débit fluvial, oscille entre trois et vingt jours en vive eau et entre deux et neuf jours en morte eau. Pendant les crues, les eaux se renouvellent en deux à cinq jours et en étiage entre sept et vingt jours. Dans les conditions les plus défavorables (étiage, vive eau), le temps de renouvellement des eaux ne dépasse probablement pas trois semaines. Ce transit rapide résulte de l'endiguement de l'estuaire induisant un effet de chasse important (Avoine, 1981). Dans l'estuaire de la Gironde qui est faiblement aménagé, le transit peut être supérieur à trois à quatre mois (Allen, 1972).

La Seine présente un étiage en été, entre mai et octobre, avec des débits compris entre  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les débits sont maximums de décembre à mars, en période hivernale, et peuvent atteindre  $1800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $2100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le débit moyen de la Seine calculé sur la période 1960-1978 a été de  $400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Durant l'année 1995, le débit moyen mesuré à Poses était de  $745 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et les débits minimum et maximum respectivement de  $139 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2153 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

L'examen de l'hydrogramme des débits mesurés à Poses (Fig. 36a) montre, pour l'année 1995, un grand pic de crue (fin janvier - début février) ; on observe aussi des petites crues où les débits dépassent  $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (mars et mai) et des débits d'étiage de  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à la fin de l'été. Cette variation du débit est conforme au régime pluvial océanique auquel est soumis la Seine (Cossa *et al.*, 1994).

Une relation linéaire entre débit et matières en suspension (MeS) (Avoine, 1981) permet d'estimer le débit solide journalier à Poses (Fig. 36b). Comme Avoine (1981) l'a rapporté, l'essentiel des apports a lieu durant les mois pluvieux de janvier à mars. Les apports de MeS par la Seine

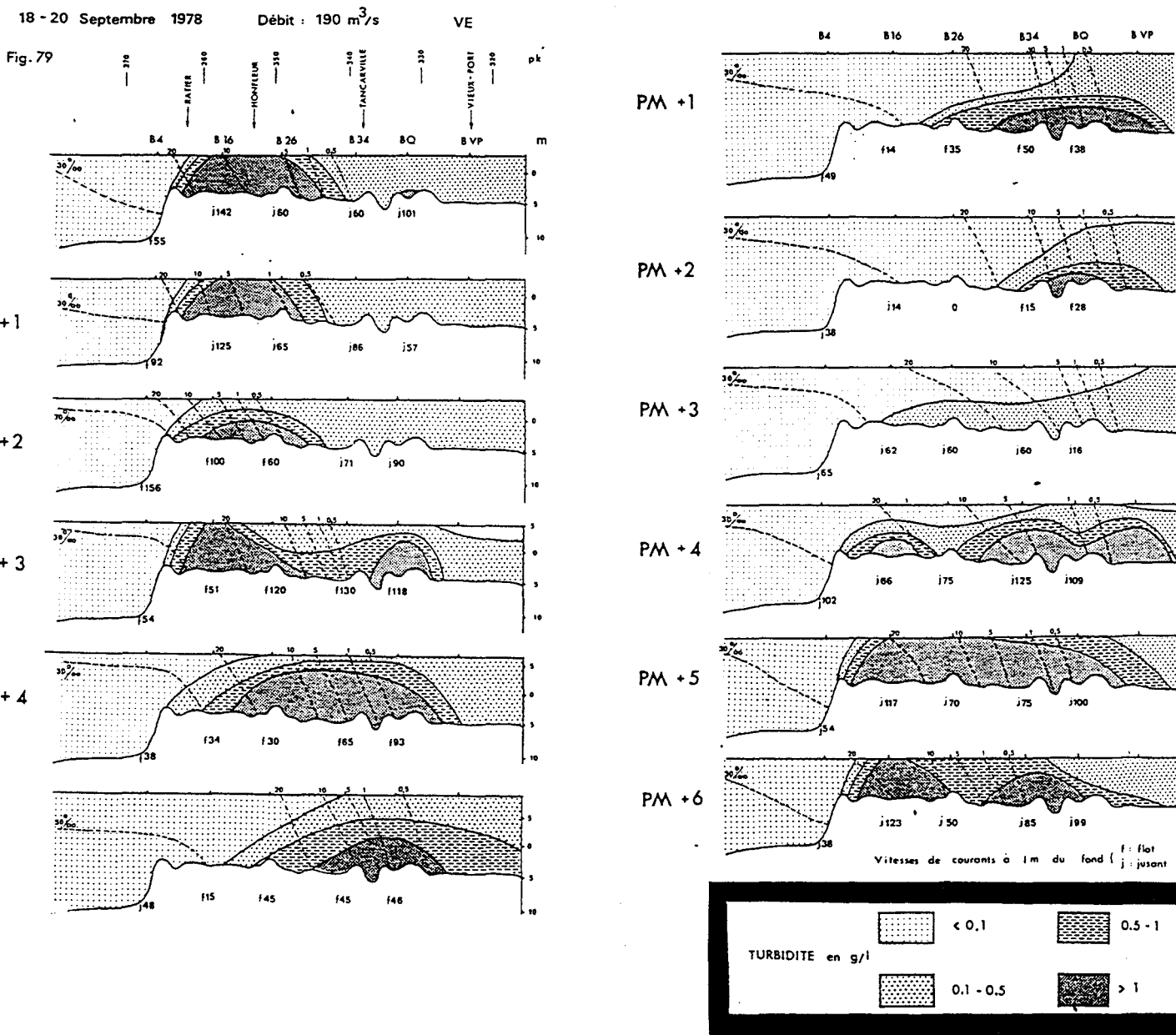


Figure 37: évolution longitudinale de la turbidité et de la salinité dans le chenal de navigation au cours d'un cycle de marée. Estuaire de la seine, 18 - 20 septembre 1978, débit:  $190 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , vives eaux. D'après Avoine (1981).



peuvent atteindre 20000 à 50000 tonnes en crue alors qu'ils restent inférieurs à quelques centaines de tonnes à l'étiage. Enfin le débit solide moyen annuel à Poses a été estimé dans une gamme oscillant entre 0.2 million de tonnes et 1 million de tonnes.

### **C - Dynamique sédimentaire**

Comme la plupart des estuaires macrotidaux, il existe en Seine une zone de forte turbidité où les MeS sont fortement concentrées (supérieures à  $1 \text{ g.l}^{-1}$ ). Il s'agit de la zone du bouchon vaseux qui est généralement localisé au niveau de la limite amont de l'intrusion saline dans une zone où les salinités varient entre 0 et 5.

Il est généralement admis que la formation du bouchon vaseux découle de deux mécanismes. Si dans les estuaires mésotidaux, la circulation résiduelle est le facteur dominant, en revanche, en milieu macrotidal, l'asymétrie de l'onde de marée peut jouer un rôle au moins aussi important (Dyer, 1986). Les deux processus induisent un phénomène cyclique pouvant être décrit par une séquence d'érosion, de transport et de décantation des sédiments fins en suspension. Ainsi l'existence du bouchon vaseux est directement liée aux remises en suspension par les courants (Allen *et al.*, 1977).

Les travaux conduits de 1978 à 1980 par Avoine (1981) dans l'estuaire de la Seine ont permis de préciser les principales caractéristiques liées au bouchon vaseux. Cet auteur a notamment examiné les évolutions de la turbidité au cours d'un cycle de marée sous des conditions hydrodynamiques différentes. A partir de l'une d'elles (étiage et marée de vive eau), nous illustrerons les variations des MeS observées en relation avec les vitesses de courant. La figure 37 peut être décrite comme la succession de plusieurs étapes:

#### BM - BM + 1

Le bouchon vaseux est au départ bien développé sur toute la colonne d'eau. La présence des courants de flot en aval ne permet pas son transport hors de l'estuaire sous ces conditions hydrologiques. La diminution des vitesses de courant de jusant engendre un dégonflement du bouchon vaseux pendant toute la courte durée de l'étale de basse marée (BM - BM + 2),

#### BM + 3 PM

La déformation de l'onde de marée induit des vitesses de courant de flot supérieures à celles du jusant. Il en résulte au coup de flot très rapide, une érosion des sédiments plus intense et



par conséquent un gonflement important du bouchon vaseux qui remonte vers l'amont. La remise en suspension et le transport vers l'amont qui en résulte s'atténue progressivement jusqu'à PM,

### PM - PM + 3

L'étale de pleine mer relativement longue (2h - 2h30) permet une importante décantation. Le bouchon vaseux continue à se dégonfler puisque les vitesses de courant du jusant sont encore inférieures à  $60 \text{ cm.s}^{-1}$  (valeur critique à 1 m du fond). Les concentrations en MeS sont minimales dans l'estuaire à cet instant du cycle tidal,

### PM + 4 - PM + 6

Sous l'action des courants de jusant qui augmentent, les sédiments sont remis en suspension, pour former un ou deux cœurs turbides pouvant être séparés ou rassemblés. Le bouchon vaseux migre vers l'aval sans pouvoir être évacué hors de l'estuaire,

Cette description particulière (étiage et vive eau) des fluctuations relatives à l'intensité et à la position du bouchon vaseux peut être généralisée à l'ensemble des conditions hydrodynamiques en soulignant cependant quelques points importants :

- le cycle vive eau-morte eau joue un rôle essentiel dans la formation du nuage turbide puisque les forces exercées par les courants sur le fond sont à l'origine de la mise en suspension des sédiments. Si en vive eau, les courants de marée sont élevés et induisent un bouchon vaseux bien développé, en revanche, en morte eau, ils sont plus faibles et par conséquent les remises en suspension sont moins importantes. Dans ce cas le bouchon vaseux est faiblement développé et moins concentré,

- le cycle saisonnier (crue-étiage) joue un rôle secondaire dans la formation du bouchon vaseux. Cependant, les variations de débits entraînent une migration longitudinale du bouchon vaseux qui peut, pour des débits supérieurs à  $550 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , être partiellement, voir totalement expulsé en Baie de Seine. Dans ce cas, il se reforme ensuite dans l'estuaire endigué où il se maintient jusqu'à ce que la

Nom de la mission	PRESEAV	SEAV B	SEAV B	SEAV C	SEAV D
Localisation	B26	B26	BdS	B26	B26
Date	28.10.1993	1.02.1995	2.02.1995	18.05.1995	12.09.1995
Débit (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	565	2074	2114	750	298
Coefficient de marée:					
AM	70	104		97	94
PM	70	104	101	91	89

Tableau 20: synoptique des missions réalisées en point fixe aux stations B26 et BdS dans l'estuaire de la Seine.

Paramètres	Méthodes	Références
Salinité, température, oxygène dissous	sondes	
Matières en Suspension (MeS)	gravimétrie	
Carbone et azote organiques particulaires (COP et NOP)	Analyse élémentaire CHNS après décarbonatation par vapeurs HCl	Ehrhardt (1983)
Carbone organique dissous (COD)	Oxydation au persulfate	Menzel et Vaccarro (1964)
Chlorophylle a et phéopigments (Chla et Phéo)	extraction par acétone dosage spectrophotométrique	Lorenzen (1967)
Lipides : acides gras et stérols (AG et ST)	extraction par CHCl <sub>3</sub> /MeOH/H <sub>2</sub> O HPLC CG-CG/SM	Thoumelin (1988)

Tableau 21: paramètres physico-chimiques mesurés et rappels des méthodes et références utilisées.

décru soit observée. Il « engraisse » ensuite jusqu'à atteindre des charges en MeS maximales en étiage,

- au cours d'un cycle de marée, le bouchon vaseux effectue des mouvements de va et vient, autour de sa position d'équilibre, qui sont susceptibles de couvrir environ 17 à 20 km en vive eau quelque soit le débit fluvial. Son déplacement longitudinal est pratiquement nul et de l'ordre de 10 km respectivement en étiage et en crue pour des périodes de morte eau.

#### 4.4 Echantillonnage

L'estuaire de la Seine est actuellement en cours de comblement naturel comme le révèle l'envasement très important depuis les 15 dernières années. Les causes de ce colmatage estuarien sont difficiles à cerner mais peuvent être recherchées dans l'érosion accrue des sédiments fins anciens, dans les modifications morphologiques de l'estuaire mais aussi dans l'évolution du bouchon vaseux. Les fluctuations des concentrations et de la migration longitudinale de cette zone de turbidité maximale sont relativement indépendantes de la salinité et sont soumises aux cycles de marée ainsi qu'au cycle saisonnier crue-étiage. Tous ces processus hydrosédimentaires induisent des variations cycliques plus ou moins marquées sur les concentrations et sur l'origine de la matière organique qui peuvent être révélées par des marqueurs appropriés comme les lipides.

Les campagnes de prélèvements ont été réalisées en vive eau, condition nécessaire à l'établissement d'un bouchon vaseux bien développé, afin d'appréhender le paramètre débit fluvial. L'étude a été entreprise à partir d'une station de mesure la bouée 26 (B26) (49°26'270 N, 0°18'740 E) située au pk 350 en amont de Honfleur (Fig. 35) dans la partie aval de l'estuaire où se mélangent les eaux douces et marines. Plusieurs missions ont été réalisées (Bodineau *et al.*, 1996c): PRESEAV (28 octobre 1993, Thoumelin *et al.*, sous presse), SEAV B (1-2 février 1995), SEAV C (18 mai 1995) et SEAV D (12 septembre 1995). Seuls les résultats obtenus à partir des 3 séries de prélèvements en période de crue (SEAV B) et d'étiage (SEAV D) seront présentés. Les conditions hydrodynamiques sont rapportés dans le tableau 20. On peut remarquer que lors de la campagne de février le fleuve était en crue, celle-ci ayant débuté depuis le 24 janvier avec un débit de  $1444 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le débit maximum ( $2153 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) a été observé le 6 février, la décrue étant observée ensuite. Ces débits mesurés à Poses par la cellule anti-pollution de Rouen induisent des temps de transit de Poses au pont de Normandie de 2 jours et variant entre 10 et 15 jours respectivement pour les hautes et basses eaux du fleuve (André Ficht, communication personnelle). De plus, lors de la crue, une station supplémentaire Baie

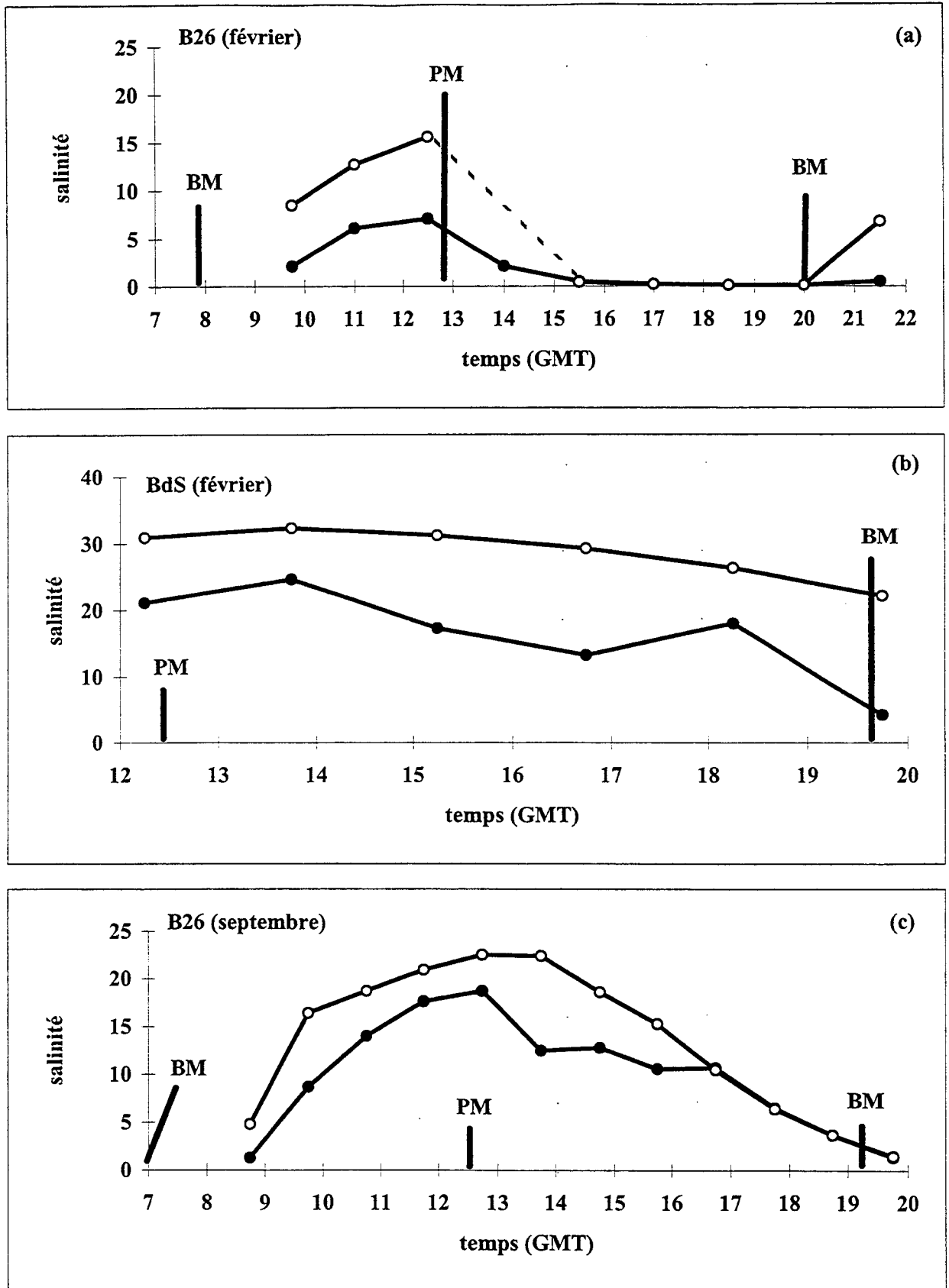


Figure 38: variations de la salinité dans les eaux de surface (-●-) et du fond (-o-): a) à la B26 (crue); b) à la BdS (crue) et c) à la B26 (étiage).

de Seine (BdS) a été choisie dans l'embouchure au niveau du Rade de la Carosse (Fig. 35) pendant un demi-cycle de marée.

Lors de chaque campagne, les prélèvements ont été réalisés en point fixe approximativement toutes les heures en surface et aussi au fond quand cela était possible. Les espèces déterminées sont rassemblées dans le tableau 21. Il est à noter que l'oxygène dissous et les pigments chlorophylliens n'ont été mesurés qu'en septembre (SEAV D). Les MeS ont été analysées par l'équipe du laboratoire de géologie de l'université de Rouen (Jean Paul Dupont et Robert Lafite).

#### 4.5 Résultats

Les résultats issus des mesures eulériennes en point fixe sont successivement présentés pour chaque espèce analysée en comparant les résultats obtenus pour les 3 séries de prélèvements.

##### A - Variations de la salinité

Différentes observations peuvent être faites pour chaque série de prélèvements

##### - crue:

*B26 (fig. 38a) :*

- au cours du cycle tidal la salinité varie respectivement entre 0.1 et 7.1 et entre 0.1 et 15.6 pour les eaux de surface et du fond. Ces faibles écarts, en particulier dans la couche superficielle, sont imputables au très fort débit de la Seine ( $2074 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),

- à l'étale de PM, on observe une stratification saline relativement importante puisque l'écart de salinité entre le fond et la surface est de 7-8,

- sous l'action des courants fluviaux très importants ( $> 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la salinité diminue brutalement au fond et en surface au début du jusant,

- les eaux sont homogènes en surface et au fond et douces de BM - 3 à BM,





- au coup de flot à BM + 1.5, l'augmentation rapide de la salinité traduit l'intrusion saline par les eaux du fond qui créent un début de stratification.

*BdS (fig. 38b) :*

- les variations de salinité sont très importantes en surface (4.2 - 24.7) comparativement au fond (22.1 - 30.9). Un gradient salin vertical est toujours observé de l'étale de PM à l'étale de BM où la dessalure est maximale notamment en surface.

**-étiage:**

*B26 (Fig. 38c) :*

- en raison du faible débit de la Seine, les salinités maximales observées à l'étale de PM sont plus importantes qu'en période de crue. Ceci est vrai au fond et surtout en surface,

- après l'étale de PM, la stratification entre les eaux de surface et de fond dure plus longtemps (4h) que pendant la situation de crue (2h). Ceci illustre bien l'effet de chasse moins important du fleuve,

- au bout de 4h après la PM les eaux de surface et de fond sont homogènes mais la salinité n'est pas nulle.

## **B - Variations de la charge en MeS**

**- crue:**

*B26 (Fig. 39a):*

- une intense et brusque remise en suspension ( $> 2 \text{ g.l}^{-1}$ ) des sédiments fraîchement déposés est observée à BM + 2 (9:45) sous l'action des courants de flots dont les vitesses maximales sont

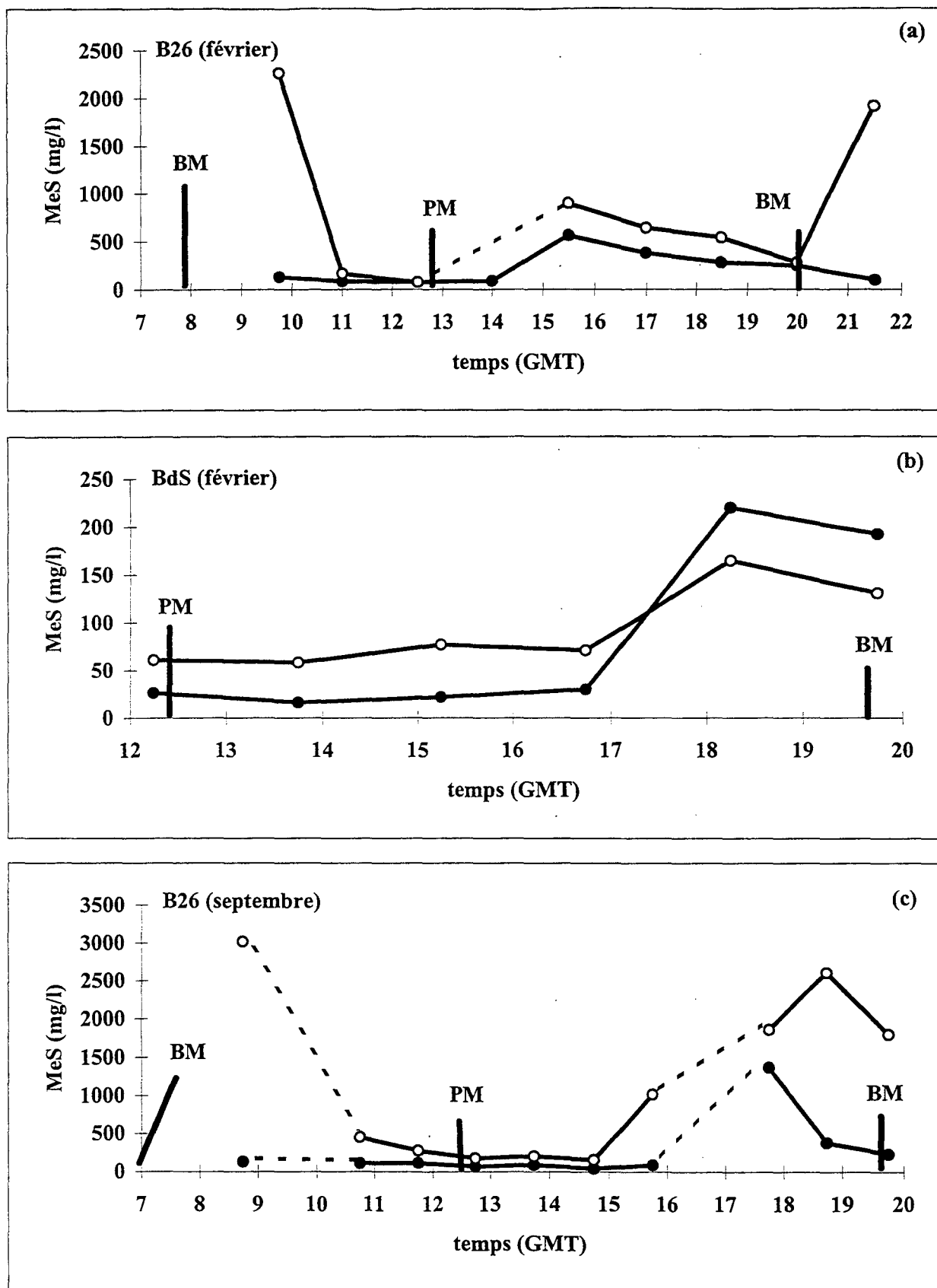


Figure 39: variations des matières en suspension ( $\text{mg.l}^{-1}$ , MeS) dans les eaux de surface (-o-) et du fond (-●-): a) à la B26 (crue); b) à la BdS (crue) et c) à la B26 (étiage).

généralement atteintes entre BM - 1 et BM - 2. La soudaineté de l'événement empêche un transport ascendant vers la couche superficielle de ce nuage turbide qui reste cantonné dans les eaux du fond,

- une décantation des MeS est ensuite observée à l'étale de PM. Ceci induit des teneurs minimales ( $60 - 70 \text{ mg.l}^{-1}$ ) pour toute la colonne d'eau,

- à PM + 3, les sédiments déposés sont repris par les courants de jusant pour former le bouchon vaseux. Ceci correspond à des charges en MeS importantes dans toute la colonne d'eau, comprises entre  $0.5$  et  $1 \text{ g.l}^{-1}$ , qui restent cependant inférieures à celles observées dans les eaux du fond en début de flot,

- la diminution des courants de jusant entraîne une décantation partielle des MeS qui sont alors comprises entre  $0.1 - 0.3 \text{ g.l}^{-1}$ . Les charges en MeS restent supérieures à celles mesurées à PM. Ceci est sans doute dû à la permanence du courant fluvial qui véhiculent des quantités importantes de matériel particulaire,

- à BM + 1.5 (21:30), la renverse de flot se traduit de nouveau par une resuspension importante ( $2 \text{ g.l}^{-1}$ ) au fond.

*BdS (Fig. 39b):*

- les variations des concentrations en MeS à cette station varie de façon similaire à la B26 mais dans une gamme de concentrations plus restreinte ( $16 - 220 \text{ mg.l}^{-1}$ ),

- après l'étale de PM (12:20), les charges en MeS, inférieures en surface comparativement au fond, tendent à diminuer légèrement en surface et à rester constantes au fond,

- les MeS augmentent brusquement aux environs de BM - 1.5 (18:15) et correspondent à l'expulsion totale ou partielle du bouchon vaseux hors de l'estuaire. L'effet de chasse du fleuve se traduit par des valeurs en MeS supérieures en surface par rapport au fond.

**- étiage:**

*B26 (Fig. 39c):*

- la remise en suspension du flot au fond est toujours observée à BM + 2 (8:45). Le maximum en MeS ( $3 \text{ g.l}^{-1}$ ) observé est aussi du même ordre de grandeur que celui observé en crue ( $2 \text{ g.l}^{-1}$ ),

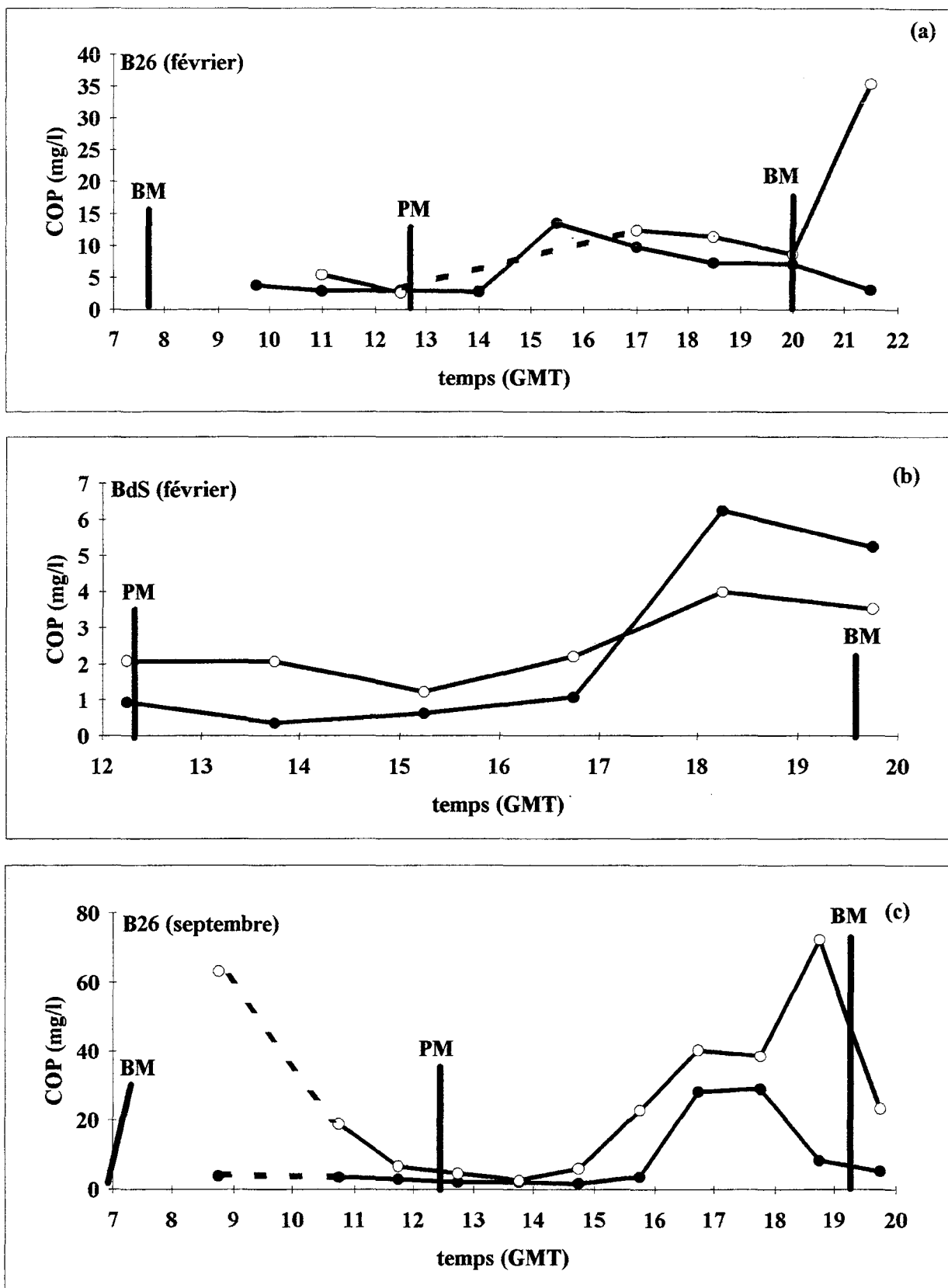


Figure 40: variations du carbone organique particulaire ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , COP) dans les eaux de surface (●-) et du fond (○-): a) à la B26 (crue); b) à la BdS (crue) et c) à la B26 (étiage).

- les teneurs minimales en MeS consécutives à l'étalement de PM sont observées jusqu'à PM + 2, soit une heure de plus qu'en crue,

- le passage du bouchon vaseux est observé à PM + 5 - PM + 6 soit plus tard qu'en crue. On peut en déduire que le bouchon vaseux n'est donc pas expulsé à l'extérieur de l'estuaire. Les courants étant moins forts à l'approche de la BM. Par ailleurs, on peut noter que les maximums en MeS en surface et au fond sont décalés,

- les teneurs en MeS dans le bouchon vaseux de jusant sont plus importantes qu'en crue. Les conditions d'étiage favorisent en effet le développement du bouchon vaseux.

### **C - Variations du COP et relation COP - MeS**

#### **a - variations du COP**

Les variations du COP sont rapportées sur la figure 40. Elles sont similaires à celles des MeS. A la B26, en crue et en étiage, le passage du bouchon vaseux ainsi que la remise en suspension au fond en début de flot sont notamment mis en évidence. On peut noter qu'en étiage, le passage du bouchon vaseux se traduit par deux valeurs élevées en surface à 16h45 et à 17h45 et qui sont voisines de  $30 \text{ mg.l}^{-1}$ . Similairement deux valeurs importantes sont aussi observées au fond (40 et  $43 \text{ mg.l}^{-1}$ ). La remise en suspension alors observée est donc simultanée en surface et au fond. Par la suite, comme indiqué pour les MeS, la remise en suspension augmente au fond alors qu'elle diminue en surface et ceci révèle la complexité du processus mis en œuvre. Enfin de même que pour les MeS, à la sortie de l'estuaire (BdS, fig. 40b), l'expulsion du bouchon vaseux se traduit par des valeurs supérieures en surface par rapport au fond.

#### **b - relation linéaire entre COP et MeS**

Les deux paramètres COP et MeS sont corrélés linéairement et de façon significative comme le révèle la figure 41 obtenue à partir de tous les couples de valeurs (COP, MeS). On peut en déduire que la proportion de COP dans les MeS est relativement constante et varie entre 2 et 3 % environ (valeur moyenne 2.11). Dans un travail précédent, Thoumelin *et al.* (sous presse) ont déterminé une proportion légèrement supérieure de l'ordre de 3.8 % sur le même site d'étude. Ceci est du même ordre de grandeur que la valeur moyenne ( $6 \pm 2$ ) obtenue dans la Seine par Chiffolleau *et al.* (1994). Par ailleurs, une proportion de  $3.3 \pm 0.3$  % a été déterminée dans la zone de turbidité maximale par

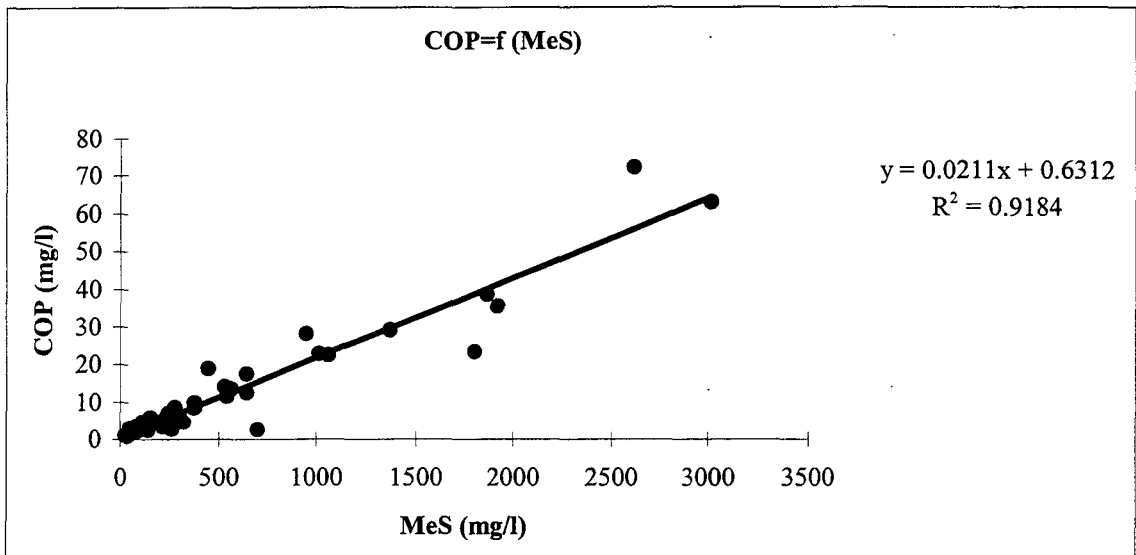


Figure 41: corrélation significative entre COP et MeS, toutes mesures confondues.

Saliot *et al.* (1984) et Meybeck *et al.* (1988) dans l'estuaire de la Loire. Dans l'estuaire macrotidal de la Severn, Mantoura et Woodward (1983) ont calculé à partir de valeurs issues d'un prélèvement en point fixe, une proportion moyenne de 4.6 %. Enfin, dans l'estuaire mésotidal de la Columbia (USA), Small et Morgan (1994) ont obtenu une teneur moyenne en COP de 5 % lors de cycles tidaux réalisés en morte eau et en vive eau.

Dans la présente étude, une légère diminution du pourcentage en COP est cependant observée dans le bouchon vaseux sans que celle-ci soit significativement différente de la valeur moyenne. Ceci a été aussi observé par Thoumelin *et al.* (sous presse). Dans l'estuaire de Columbia, Reed et Donovan (1994) ont observé des pourcentages en COP supérieurs lors de la remise en suspension du flot (9.7 %) comparativement à celle du jusant (4.7 %). Ce n'est pas le cas dans notre étude.

#### **D - Variations du COD**

Le COD a été mesuré uniquement à la B26, en surface et au fond pendant la crue, et uniquement en surface pendant l'étiage.

##### **- crue:**

- les concentrations en COD mesurées en février varient entre 2.5 et 6.2 mg.l<sup>-1</sup> en surface et entre 3.1 et 18.6 mg.l<sup>-1</sup> au fond (Fig. 42a). Les valeurs minimales en COD au fond et en surface sont observées à PM. Elles augmentent pendant le jusant. On peut constater que le bouchon vaseux aux environs de 15:30 n'a pas d'influence marquée sur les teneurs en COD. Par contre, on peut constater une valeur très forte de 18.6 mg.l<sup>-1</sup> au fond lors du premier flot (9:30). De même que pour le COP, cette augmentation reste confinée aux eaux du fond. Cette augmentation peut être expliquée par une libération des eaux interstitielles qui ne se produit que lors d'une forte remise en suspension. Ces eaux sont en effet très riches en COD. Des teneurs de 60 à 70 mg.l<sup>-1</sup> ont été par exemple déterminées dans les eaux interstitielles des sédiments de Cape Lookout Bight aux USA (Alperin *et al.*, 1994). Une augmentation des teneurs en COD après la renverse de flot a été également observée par Prahl et Coble (1994) dans l'estuaire de la Columbia aux USA. Dans ce cas cependant, l'augmentation de

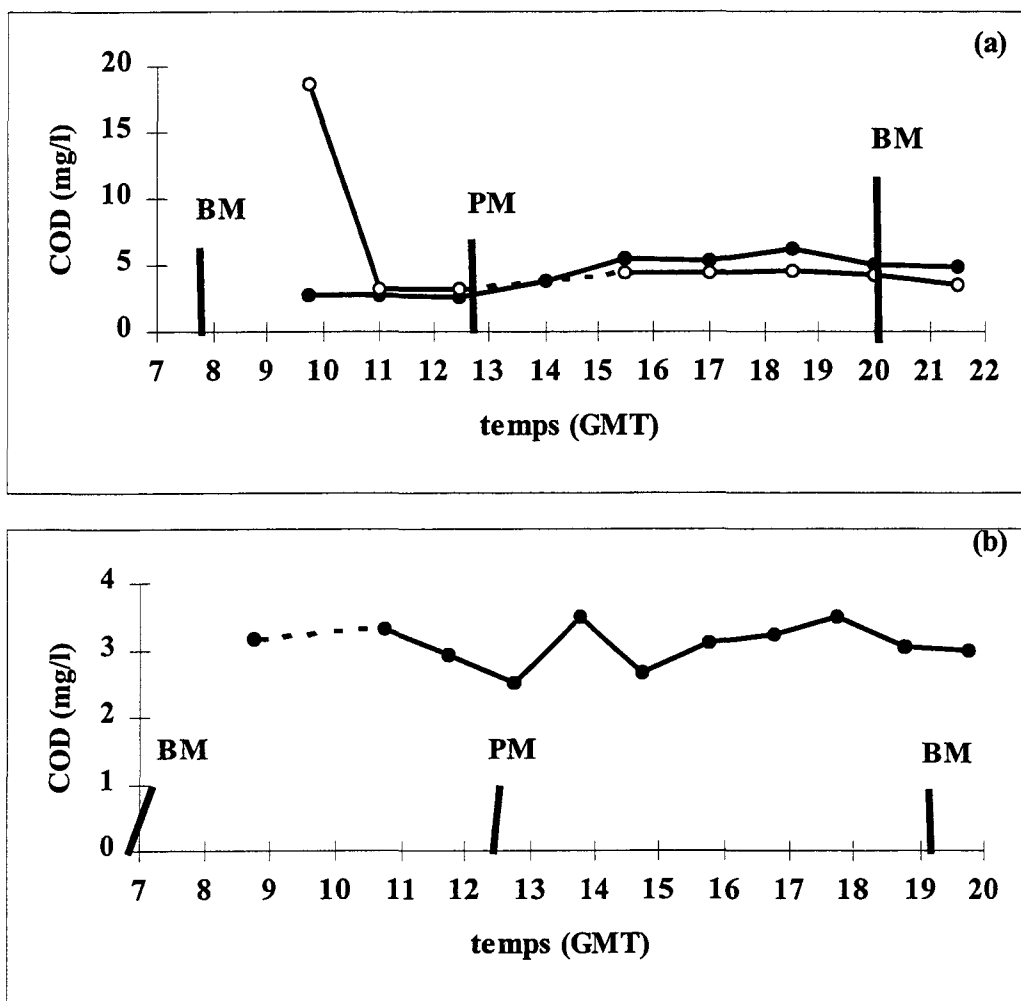


Figure 42: variations du carbone organique dissous ( $\text{mg.l}^{-1}$ , COD) : a) dans les eaux de surface (-o-) et du fond (-●-) à la B26 (crue) et b) en surface à la B26 (étiage).

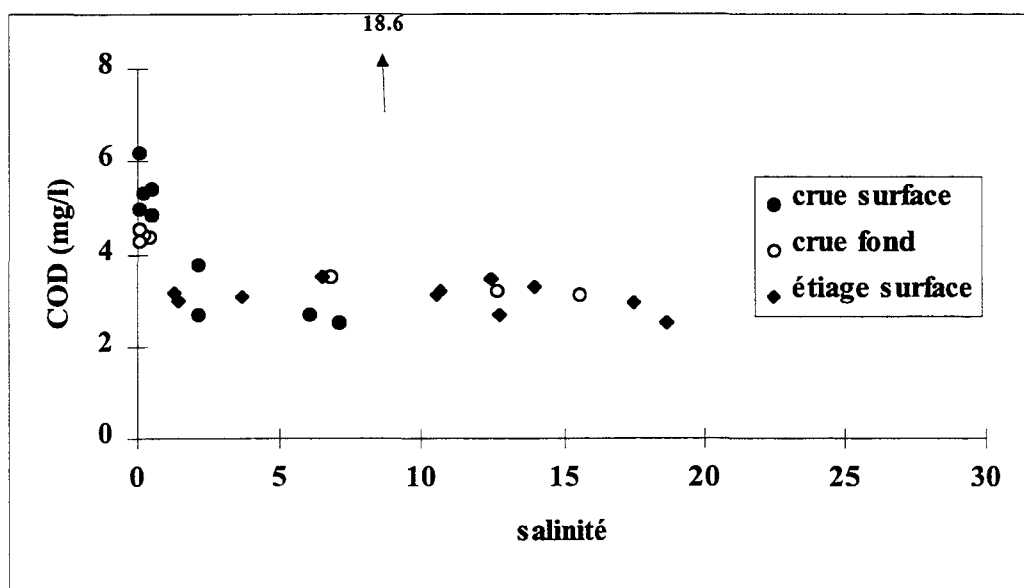


Figure 43: relations COD ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) et salinité à partir des mesures réalisées à la B26 (crue et étiage).



COD était répercutée sur toute la colonne d'eau. Celle-ci ne présentait cependant pas de stratification saline,

- néanmoins, lors du deuxième flot (21:30), on n'observe pas d'augmentation de la concentration en COD alors qu'une augmentation en COP est observée. Peut-être que les particules commencent-elles à être remises en suspension avant que les eaux interstitielles situées dans les sédiments plus profonds soient libérées. Ceci nécessitera cependant d'autres observations pour être confirmé.

#### **- étiage:**

- en septembre, les teneurs sont relativement constantes au cours du cycle de marée et sont plus faibles qu'en février puisqu'elles sont comprises entre 2.5 et 3.5 mg.l<sup>-1</sup> (Fig. 42b). Ceci résulte probablement de la réduction du lessivage des sols qui est probablement la principale source de COD avant et pendant cette période de faibles débits. Dans ce cas comme en crue, on constate que le passage du bouchon vaseux, que ce soit au flot ou au jusant, n'a pas d'influence notable sur les concentrations en COD.

#### **- relation COD-salinité:**

- le comportement du COD lors du mélange des eaux douces et des eaux salées peut être appréhendé à partir de sa variation en fonction de la salinité (Fig. 43). Globalement le COD n'apparaît pas conservatif sur toute l'échelle de salinité. Il tend cependant à l'être entre les salinités 2 et 20. La droite de corrélation linéaire obtenue a pour équation :  $COD = 3.1765 - 0.011 \times S$  ( $n = 18$ ,  $r = 0.8642$ ,  $\rho < 0.001$ ). Dans cet intervalle de salinité, le COD diminue très peu lorsque la salinité augmente,

- les plus fortes valeurs observées aux salinités voisines de 0 sont dues aux conditions de crue et correspondent au passage des eaux douces à la B26. Des concentrations élevées à salinité nulle ont déjà été mesurées par Aminot *et al.* (1990) dans l'estuaire macrotidal de l'Elorn en rade de Brest dans des conditions de crue. Enfin, le point correspondant à la libération des eaux interstitielles en début de flot en crue ( $S = 8.5$ ,  $COD = 18.6$  mg.l<sup>-1</sup>) est « hors gamme » par rapport aux autres.

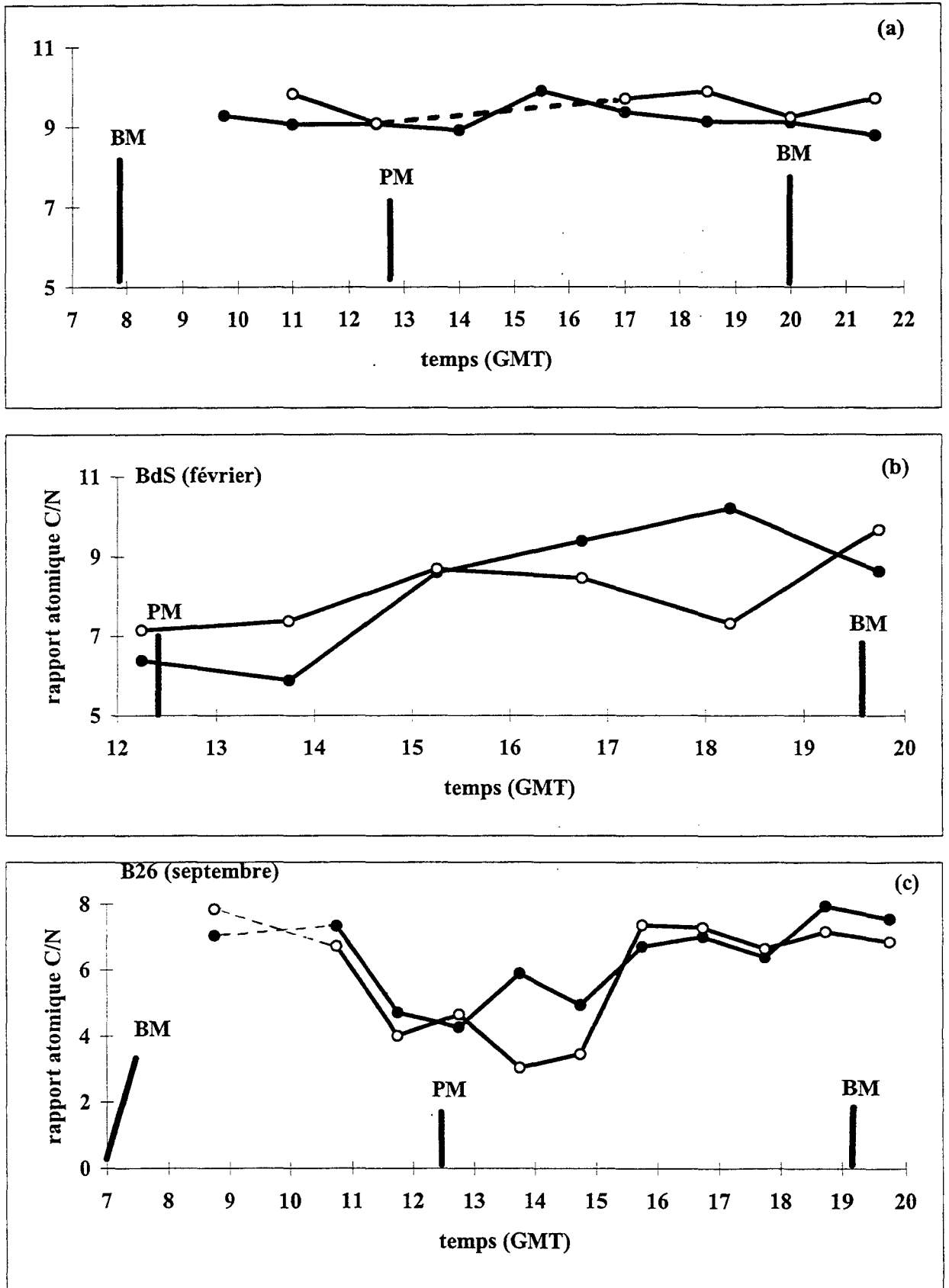


Figure 44: variations du rapport atomique C/N dans les eaux de surface (●-●) et du fond (-○-): a) à la B26 (crue); b) à la BdS (crue) et c) à la B26 (étiage).

## E - Evolutions du rapport C/N

### - crue:

*B26 (Fig. 44a):*

- le rapport C/N est relativement constant au cours du cycle de marée. Ceci indique que la MOP est globalement homogène et de nature détritique comme le révèlent les valeurs assez fortes comprises entre 9 et 11. Ceci est typique d'une situation hivernale où les apports continentaux prédominent sur la production primaire. Le rapport C/N ne varie pas de façon significative lors du passage du bouchon vaseux que ce soit lors du jusant (15:30, surface et fond) ou que ce soit lors du flot (21:30, fond uniquement).

*BdS (Fig. 44b):*

- autour de PM, les valeurs de C/N sont minimales et de l'ordre de 6 en surface et légèrement supérieures au fond (7). Au cours du jusant, les valeurs du rapport C/N en surface augmentent globalement jusqu'à une valeur maximale (10.2) obtenue à BM - 1 (18:15) au moment où l'expulsion du bouchon vaseux hors de l'estuaire a été observée. Cette valeur est similaire à celles obtenues à la B26.

### - étiage:

*B26 (Fig. 44c):*

- comparativement à la crue, les valeurs sont plus faibles. Le rapport C/N varie entre 7 et 8 de BM à BM + 4 et de BM - 4 à BM, c'est à dire lorsque l'influence des eaux douces est importante. Les valeurs minimales sont observées aux alentours de PM (PM - 1 à PM + 2) lorsque l'influence marine est maximale. Dans ce cas encore, le passage du bouchon vaseux du jusant et du flot ne se traduit pas par une variation spécifique du rapport C/N.

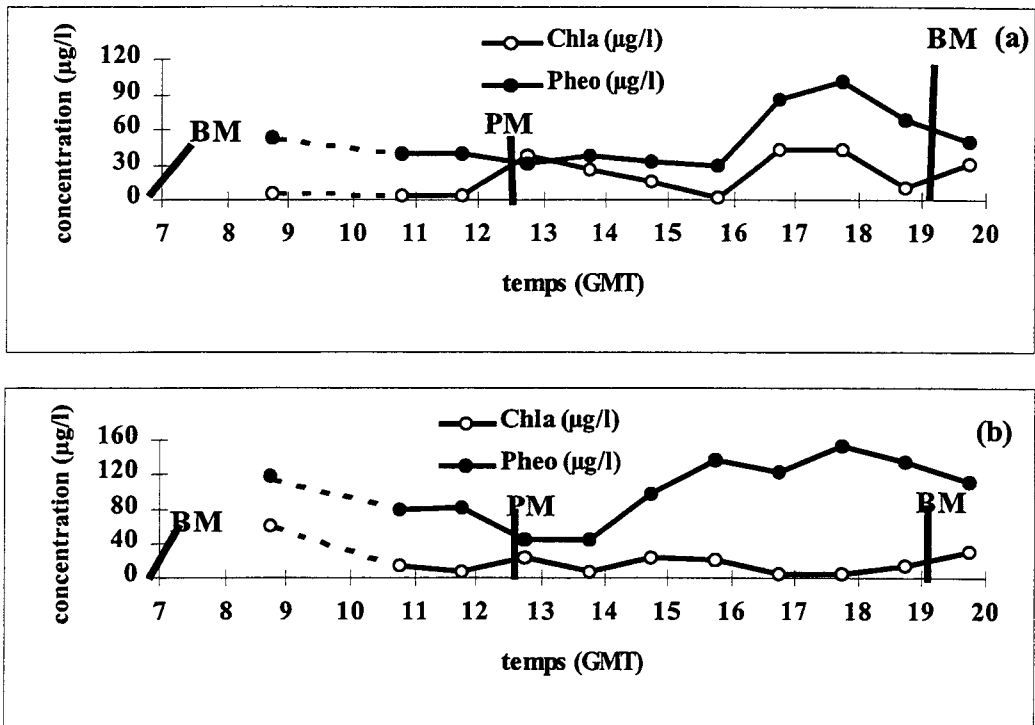


Figure 45: variations de la chlorophylle *a* et des phéopigments dans les eaux de surface (a) et du fond (b) à la B26 en étiage.

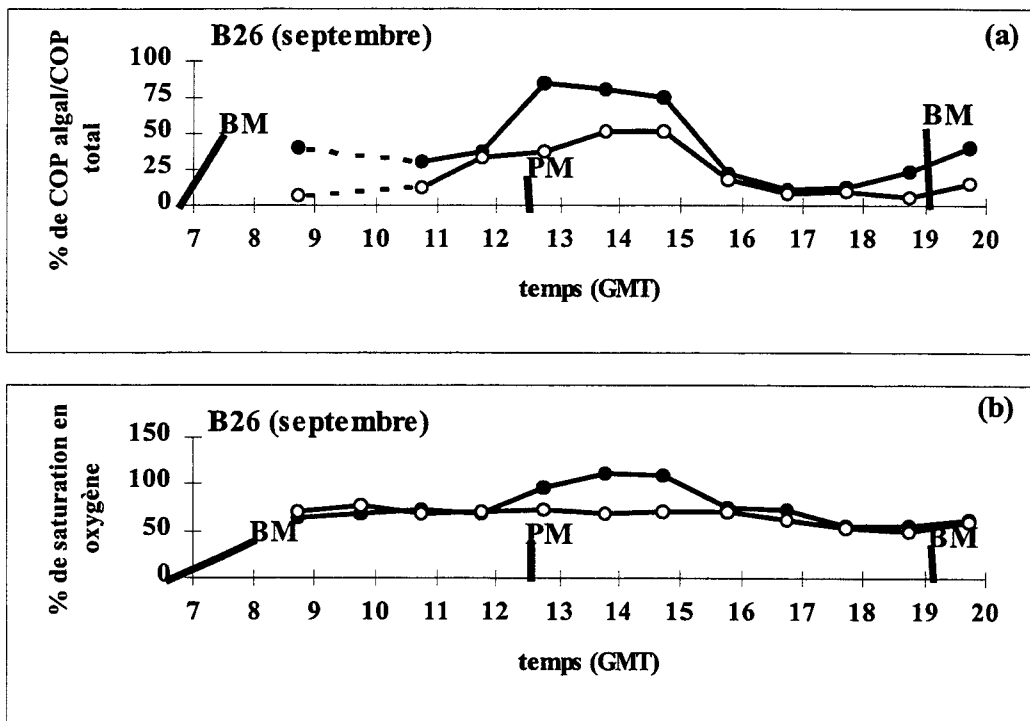


Figure 46: variations du % du COP algal (vivant et détritique) par rapport au COP total (a) et du pourcentage de saturation en oxygène (b) dans les eaux de surface (-•-) et du fond (-o-) à la B26 en étiage.

## F - Variations de la chlorophylle *a*, des phéopigments, du COP algal et de l'O<sub>2</sub> dissous en étiage

Les concentrations en chlorophylle *a* et en phéopigments n'ont été déterminées qu'en septembre (étiage) à la B26. Un premier maximum en chlorophylle *a* ( $38 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) est observé en surface (Fig. 45a) à PM (12:30). Il indique une concentration importante de phytoplancton dans les eaux les plus marines. Ce maximum en phytoplancton explique très probablement les valeurs minimales du rapport C/N observées simultanément. Un second maximum en chlorophylle *a* ( $11 - 43 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) est observé en surface dans le bouchon vaseux lors du jusant, ce qui indique un phénomène de concentration du phytoplancton estuarien dans le bouchon vaseux. Une contribution du plancton d'eau douce n'est cependant pas à exclure dans le cas présent si on considère les teneurs à BM + 1 en surface ( $32 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). En effet, Garnier et Leporcq (1996) ont rapporté des concentrations en chlorophylle *a* de l'ordre de  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$  mesurées à Caudebec-en-Caux dans la zone plus amont pendant la même période. A Poses, Cossa *et al.* (1994) ont observé durant la période estivale (1990-1991), des teneurs en chlorophylle *a* et en phéopigments respectivement supérieures à  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$  et à  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

On peut noter par ailleurs, qu'en surface (Fig. 45a) et surtout au fond (Fig. 45b), la prédominance par rapport à la chlorophylle *a* des phéopigments ( $80 - 155 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) qui sont indicateurs de matières algales détritiques. Celles-ci sont concentrées de manière importante dans le bouchon vaseux de jusant. La proportion des phéopigments par rapport aux pigments totaux (phéopigments + chlorophylle *a*) y atteint 70 à 90 % contre 40 à 60 % à PM. On peut aussi noter les fortes concentrations en chlorophylle *a* et en phéopigments dans les eaux du fond à la remise en suspension du flot (respectivement  $61.4$  et  $117.3 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Ceci peut suggérer la présence de cellules phytoplanctoniques benthiques et/ou une forte sédimentation de cellules pélagiques.

Le COP algal total (algal et détritique) a été déterminé à partir des teneurs en pigments totaux multipliées par un facteur de conversion de 25.3 déterminé à partir de prélèvements de phytoplancton effectués dans l'estuaire. Ce rapport est du même ordre de grandeur que ceux utilisés par Meybeck *et al.* (1988) dans l'estuaire de la Loire (30) et par Relexans et Etcheber (1982) dans celui de la Garonne (35). Le pourcentage maximal de COP algal est observé autour de l'étale de PM (Fig. 46a). Il atteint 75 à 85 % dans les eaux de surface où un pourcentage de saturation en oxygène supérieur à 100 % est simultanément observé (Fig. 46b) ; ce qui confirme la présence d'une biomasse algale vivante et active. Cette sursaturation n'étant pas observée dans les eaux du fond, on peut en déduire que la

			a	b	r	n	$\rho$
<b>particulaire</b>							
	AG						
	<u>B26</u>	<i>crue</i>	0.0062	0.0045	0.9856	15	< 0.001
		<i>étiage</i>	0.006	0.0359	0.8462	22	< 0.001
	<u>BdS</u>	<i>crue</i>	0.0078	0.0079	0.9137	12	< 0.001
	ST						
	<u>B26</u>	<i>crue</i>	0.0018	0.0047	0.9139	15	< 0.001
		<i>étiage</i>	0.0009	0.014	0.8523	22	< 0.001
	<u>BdS</u>	<i>crue</i>	0.0024	0.0004	0.9392	12	< 0.001
<b>dissous</b>							
	AG						
	<u>B26</u>	<i>crue</i>	0.0066	0.0467	0.6928	9	< 0.01
		<i>étiage</i>	0.0119	0.0259	0.486	11	< 0.05
	ST						
	<u>B26</u>	<i>crue</i>	0.0002	0.0003	0.8726	9	< 0.01
		<i>étiage</i>	0.0006	0.0016	0.469	11	< 0.05

Tableau 22: corrélations linéaires obtenues d'une part entre AG, ST particulières (fond et surface confondu) et COP, et entre AG, ST dissous (surface uniquement) et COD à la B26 (crue et étiage) et à la BdS (crue). n est le nombre d'observation, r le coefficient de corrélation et  $\rho$  le niveau de signification. Les AG et ST totaux sont exprimés en équivalent carbone par un facteur de 0.75 et de 0.84.

photosynthèse est partiellement inhibée par les turbidités plus importantes. Par ailleurs, les valeurs minimales de saturation en oxygène dissous (50%) et en COP algal (10 à 20 %) sont observées en surface et au fond lors du passage du bouchon vaseux de jusant.

## **G - Evolutions des AG et ST totaux**

### **a - AG et ST particulaires**

A la B26, les AG totaux ont des concentrations (surface et fond confondu) comprises entre 19 et 424  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en crue et entre 33 et 693  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en étiage. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Saliot *et al.* (1984) dans l'estuaire de la Loire (39 à 497  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) ou par Quéménéur (1992) dans celui de Morlaix (30 à 350  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ). Les concentrations en ST totaux varient entre 4 et 174  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en crue et entre 2 et 114  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en étiage. Elles sont légèrement supérieures à celles obtenues par Quéménéur (1992) dans l'estuaire de Morlaix (0.5 - 50  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ). En Baie de Seine, à la station BdS, les concentrations en AG et en ST sont plus faibles qu'à la B26 et varient respectivement entre 9 et 73  $\mu\text{g.l}^{-1}$  et entre 1 et 17  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Les variations des AG et des ST totaux sont très similaires à celles observées pour le COP (annexes II.1 et II.2, p. 214-215). Les équations des droites issues des relations linéaires entre COP et AG (après conversion en équivalent carbone par un facteur de 0.75) d'une part et entre COP et ST (facteur de conversion de 0.84) d'autre part figurent dans le tableau 22. Les corrélations sont toutes significatives ( $r > 0.85$ ,  $\rho < 0.001$ ) et ceci indique que les AG et les ST sont en proportion relativement constante dans le COP. A partir des pentes des droites (Tab. 22), on peut estimer que les AG et les ST représentent respectivement entre 0.6 et 0.8 % du COP et entre 0.9 et 2.4 ‰ du COP.

### **b- AG et ST dissous**

Les AG et les ST dissous ont été analysés uniquement à la B26 et en surface. Les concentrations en AG varient entre 10 et 39  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en crue et entre 3 et 31  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en étiage (annexe II.3, p. 216). Les ST varient entre 0.1 et 1  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en crue et entre 0.06 et 1.7  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en étiage (annexe II.4, p. 217). Comme le montrent les coefficients de corrélation (Tab. 22), les relations entre COD, AG et ST sont moins significatives que celles obtenues pour la phase particulaire. Globalement, les AG et les ST représentent respectivement entre 0.7 et 1.2 % du COD et entre 0.3 et 0.6 ‰ du COD. Par comparaison en rade de Toulon, les ST dissous représentent entre 0.2 et 1.2 % du COD d'après





Quéméneur (1992). Dans l'estuaire de la Loire en juin 1982, Saliot *et al.* (1984) rapportent une proportion de 0.1 % des AG par rapport au COD dans la zone de turbidité maximale.

### H - Variations de la contribution des sources de MOP

Les contributions respectives en COP des végétaux terrestres, du phytoplancton, des bactéries ont été estimées selon les relations rassemblées dans le tableau 19 (Chap. III, page 98). De plus, à partir des concentrations en  $5\beta$ -stanols (coprostanol et 24-éthylcoprostanol), nous avons évalué une cinquième fraction, correspondant au COP anthropogénique, en utilisant la relation suivante obtenue par Quéméneur (1992):

$$\text{COP}_{\text{anthropogénique}} (\text{mg.l}^{-1}) = 0.1 \times \text{C}_{5\beta\text{-stanols}} (\mu\text{g.l}^{-1}).$$

Cet auteur rapporte que les  $5\beta$ -stanols, spécifiques des rejets urbains, constituent environ 50 % des stérols anthropogéniques des effluents bruts ou traités et que le COP anthropogénique est constitué en moyenne de 2 % de ST. De plus ces proportions ne varient pas de façon significative durant les quinze premiers jours de la dégradation *in vitro* (Quéméneur, 1992). Aussi la relation énoncée ci-dessus peut être utilisée pour calculer la fraction anthropogénique du COP. Enfin, de même que précédemment, le carbone de la fraction non caractérisée est déduit de la soustraction entre le COP total et la somme du COP des fractions caractérisées.

Les variations des concentrations absolues et des proportions de chaque source de MOP sont représentées ci-après pour les différentes campagnes réalisées.

#### - crue:

*B26 (Fig.47 et 48):*

L'examen des pourcentages des différents fractions indique que deux d'entre elles sont prédominantes : la fraction non caractérisée et la fraction terrigène (Fig.47a et 48a). Les contributions anthropique et bactérienne sont minoritaires et la contribution algale est négligeable. Au cours du cycle de marée, les pourcentages des deux fractions majoritaires sont relativement stables. Le pourcentage du COP non caractérisé varie ainsi entre 65 et 85 % du COP total. Cette fraction

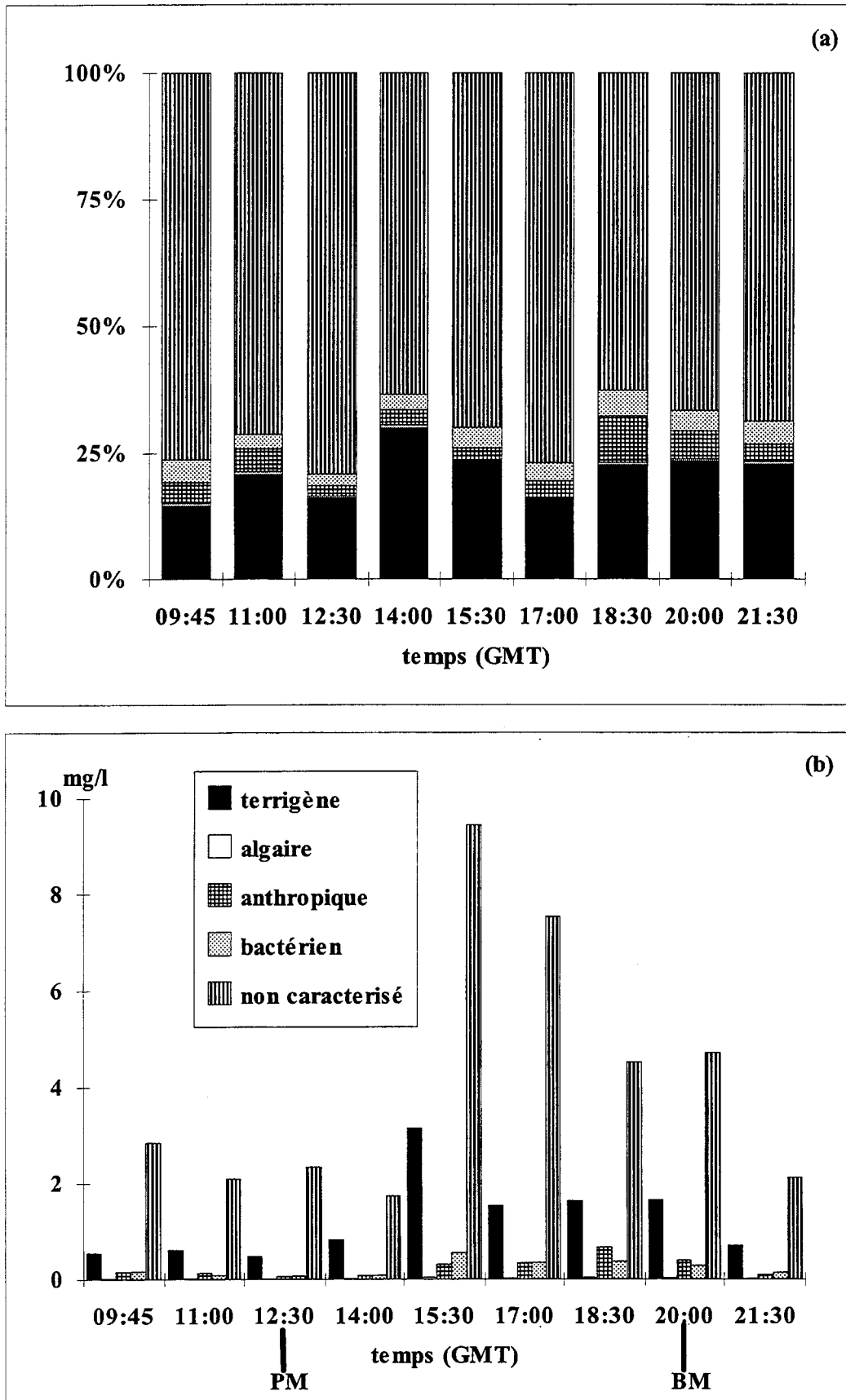


Figure 47: variations des contributions des sources de MOP dans les eaux de surface à la B26 pendant la crue: a) en proportions relatives (% du COP total) et b) en concentrations absolues ( $\text{mg.l}^{-1}$  de COP).

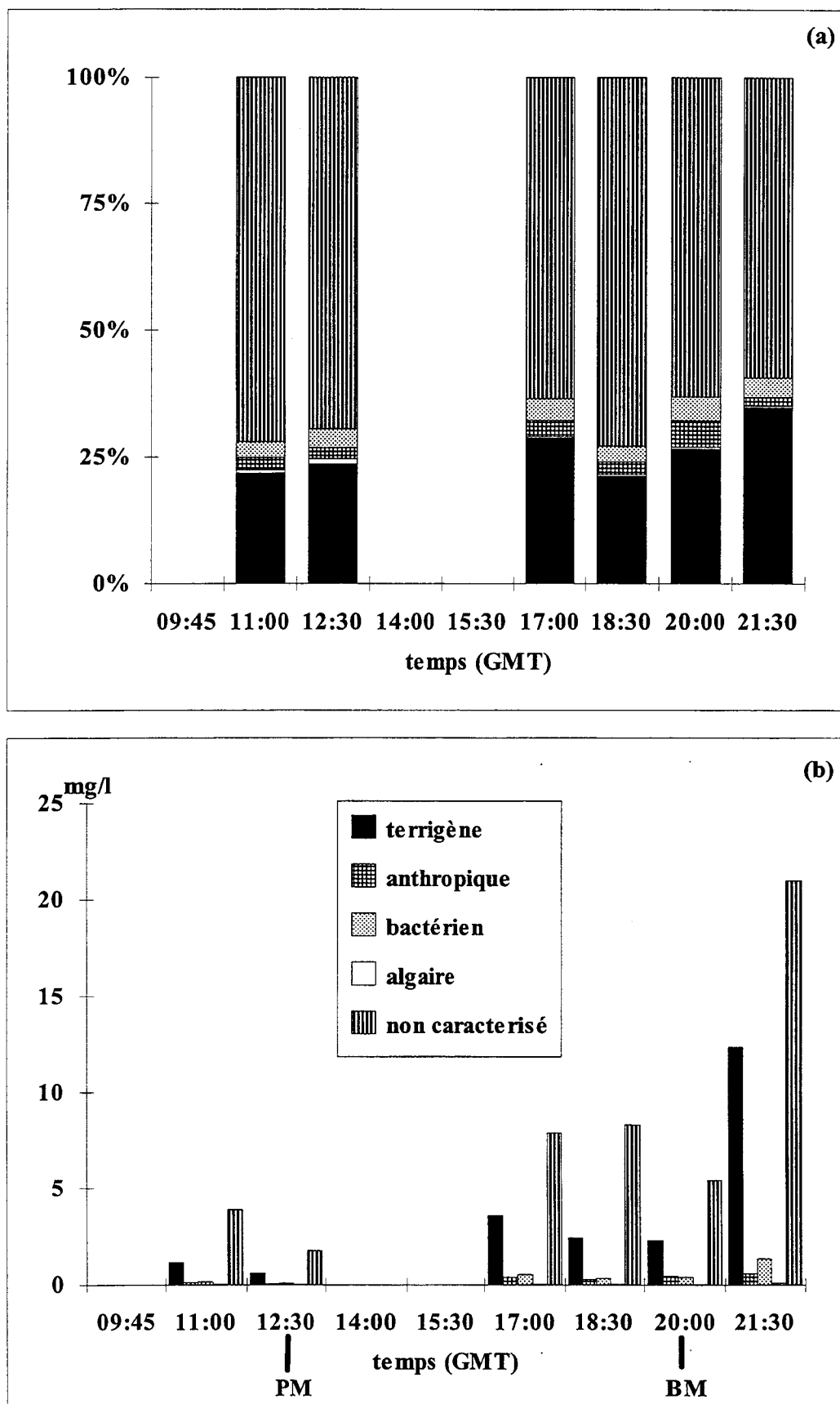


Figure 48: variations des contributions des sources de MOP dans les eaux du fond à la B26 pendant la crue: a) en proportions relatives (% du COP total) et b) en concentrations absolues ( $\text{mg.l}^{-1}$  de COP).

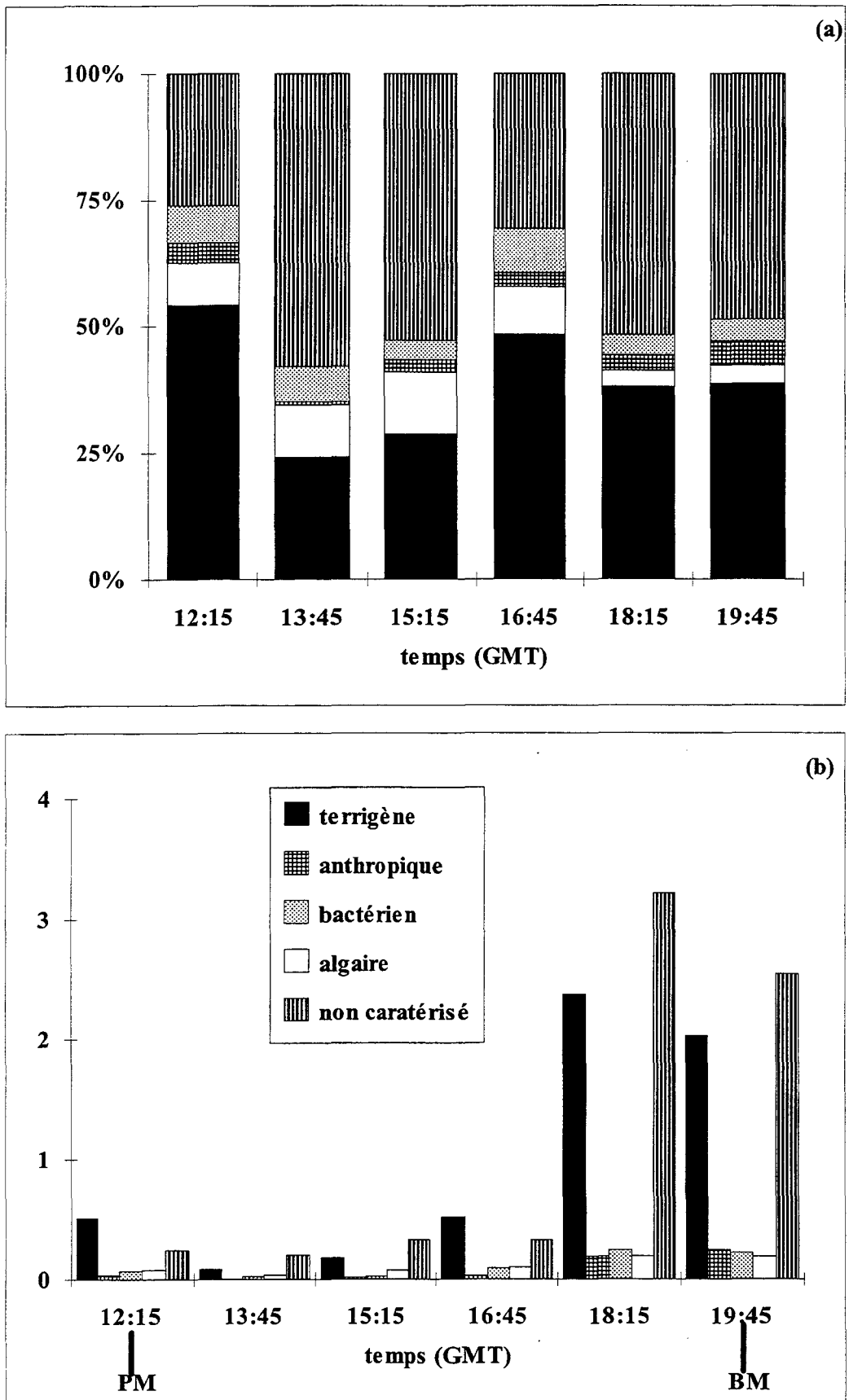


Figure 49: variations des contributions des sources de MOP dans les eaux de surface à la BdS pendant la crue: a) en proportions relatives (% du COP total) et b) en concentrations absolues (mg.l<sup>-1</sup> de COP).

représente très probablement une MOP ancienne réfractaire à la biodégradation. Récemment lors d'une étude réalisée dans le Saint-Laurent (Canada), Colombo *et al.* (1996a) ont rapporté que 40 à 64 % du COP, dans les particules sédimentant rapidement est de nature complexe. Les autres fractions étant en ordre d'importance décroissante : les lipides (11 à 37 %), les sucres (7.9 à 16 %), les acides aminés (8.4 à 16 %) et les protéines (0.3 - 2.6 %). Les pourcentages obtenus sont du même ordre de grandeur que le pourcentage moyen du COP fluvial réfractaire à la biodégradation et qui est de 65 % (Ittekkot, 1988 cité dans Chester, 1990). Par ailleurs, le COP terrigène varie entre 15 et 30 % du COP total. Enfin, le COP anthropique (rejets urbains) est toujours compris entre 5 et 10 %. Ces valeurs sont faibles mais illustrent la permanence de la pollution due aux rejets urbains dans l'estuaire de la Seine. Le bouchon vaseux de jusant (15:30) et la remise en suspension au flot dans les eaux du fond (21:30) ne se traduisent pas par un changement significatif dans la composition de la MOP. Ceci confirme les observations précédemment faites avec le rapport C/N.

Par ailleurs, les concentrations absolues en  $\text{mg.l}^{-1}$  du COP terrigène sont plus élevées pendant le jusant que pendant le flot, notamment dans les eaux de surface (Fig. 47b). Ceci illustre bien le transport dominant vers l'aval de la fraction terrigène. Le transport vers l'aval du COP bactérien et du COP anthropique est aussi mis en évidence (Fig. 47b et 48b).

*BdS (Fig. 49 et 50):*

En Baie de Seine contrairement à la B26, une fraction algale est omniprésente. Les proportions en COP algal atteignent 10 à 15 % du COP total dans les eaux de surface (Fig. 49a) entre PM (12:15) et PM + 4.5 (16:45). Cependant, ces proportions sont minimales lors du passage du bouchon vaseux et à BM (18:15 et 19:45). Ceci est logique puisque la fraction algale est alors négligeable dans les eaux estuariennes. Par ailleurs, les proportions en COP terrigène sont plus élevées dans les eaux de surface que dans les eaux du fond (Fig. 50a). Lors de la sortie du bouchon vaseux de jusant (à 18:15) et aussi à BM (19:45), les concentrations absolues en COP terrigène sont plus élevées dans les eaux de surface (Fig. 49b), qui sont aussi les plus dessalées, que dans les eaux du fond (Fig. 50b). Ceci illustre clairement le rôle des eaux douces dans l'exportation du COP terrigène. Enfin, la contribution du COP anthropique est relativement faible (< 5 % du COP total, fig. 49a et 50a). Malgré la dilution, elle est cependant retrouvée en permanence pendant le demi-cycle de marée.

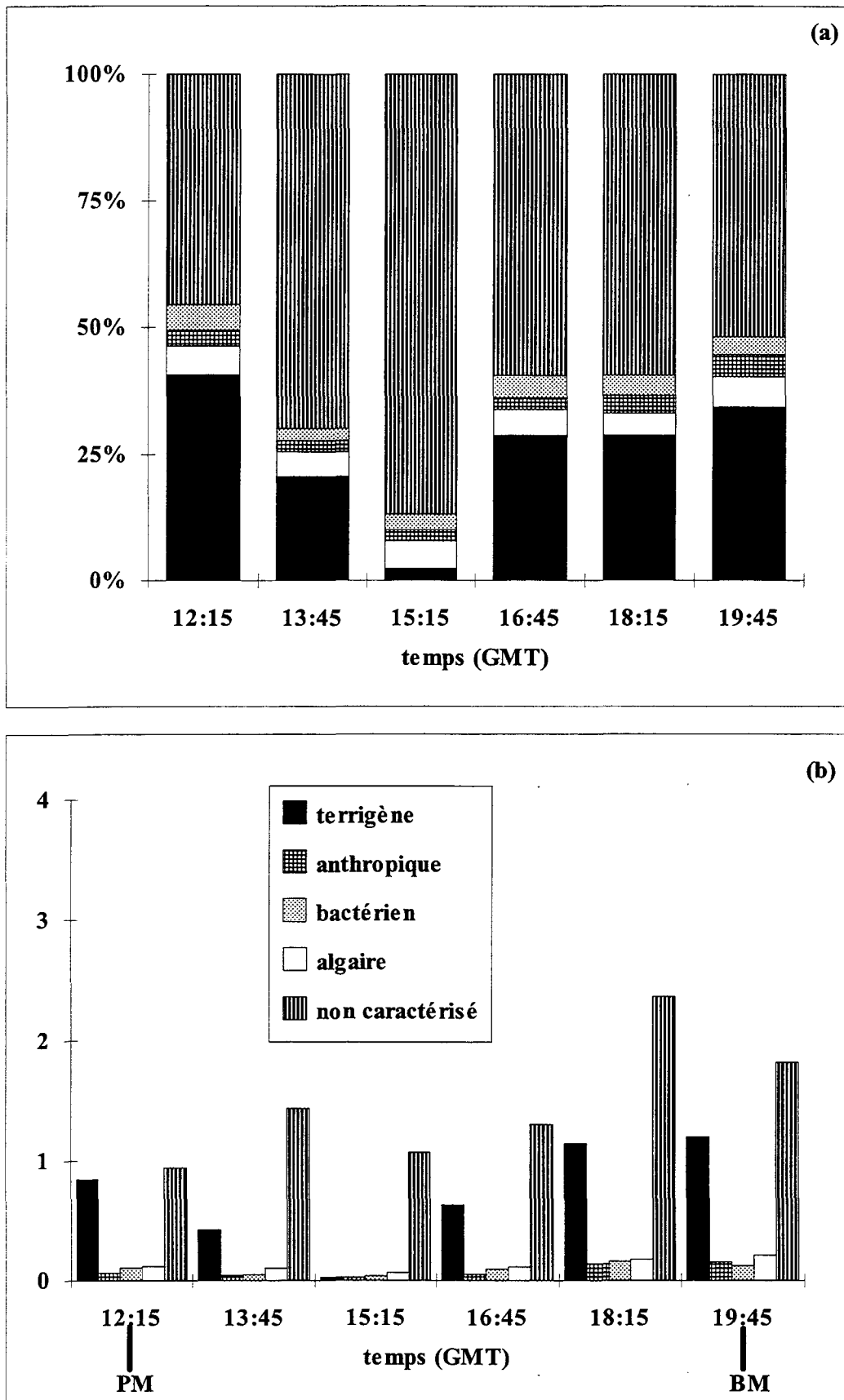


Figure 50: variations des contributions des sources de MOP dans les eaux du fond à la BdS pendant la crue: a) en proportions relatives (% du COP total) et b) en concentrations absolues ( $\text{mg.l}^{-1}$  de COP).

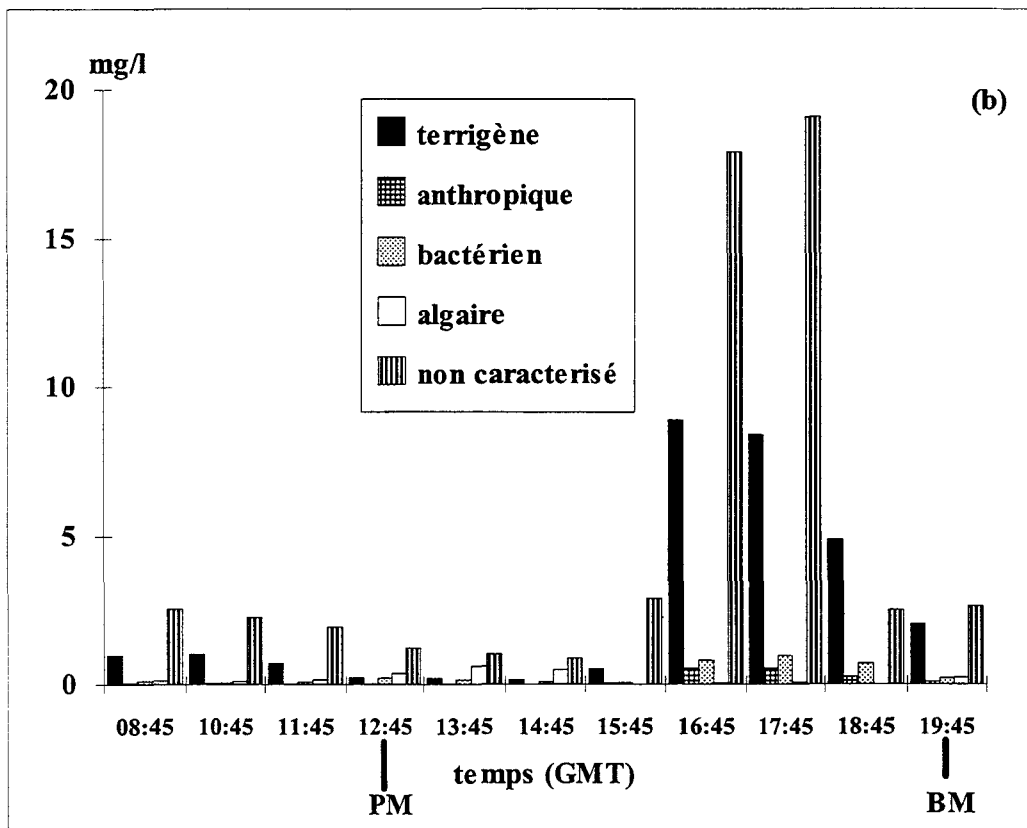
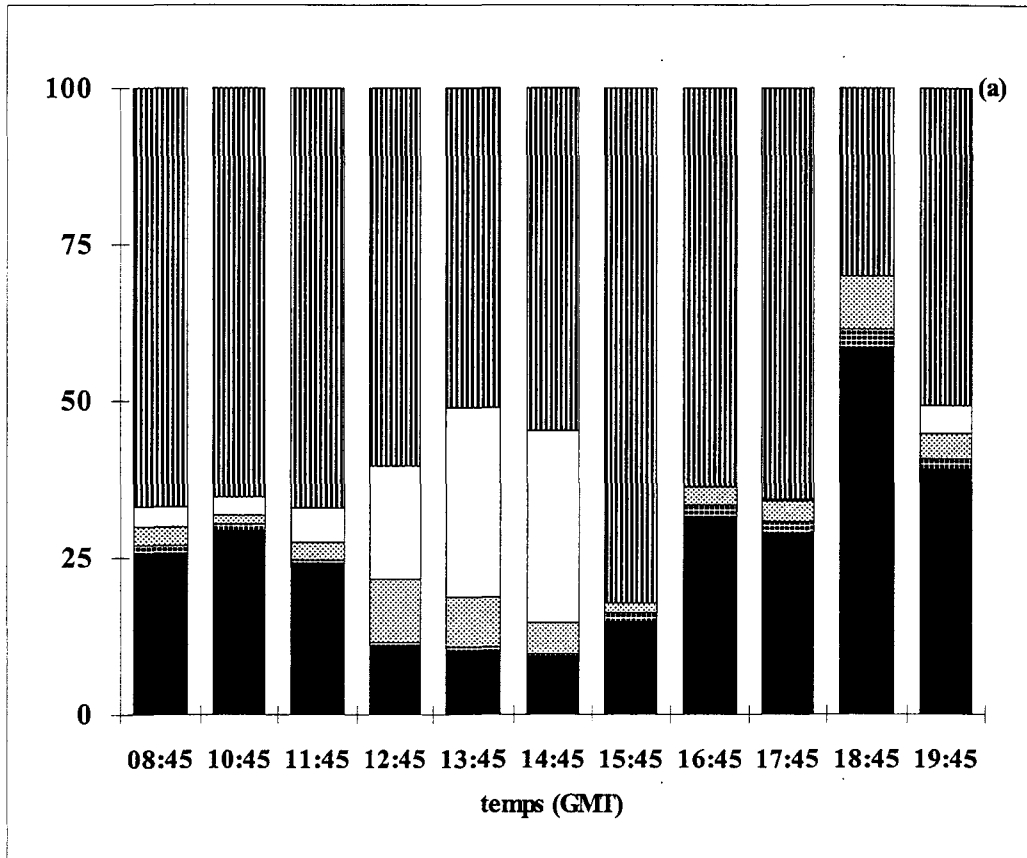


Figure 51: variations des contributions des sources de MOP dans les eaux de surface à la B26 pendant l'été: a) en proportions relatives (% du COP total) et b) en concentrations absolues ( $\text{mg.l}^{-1}$  de COP).

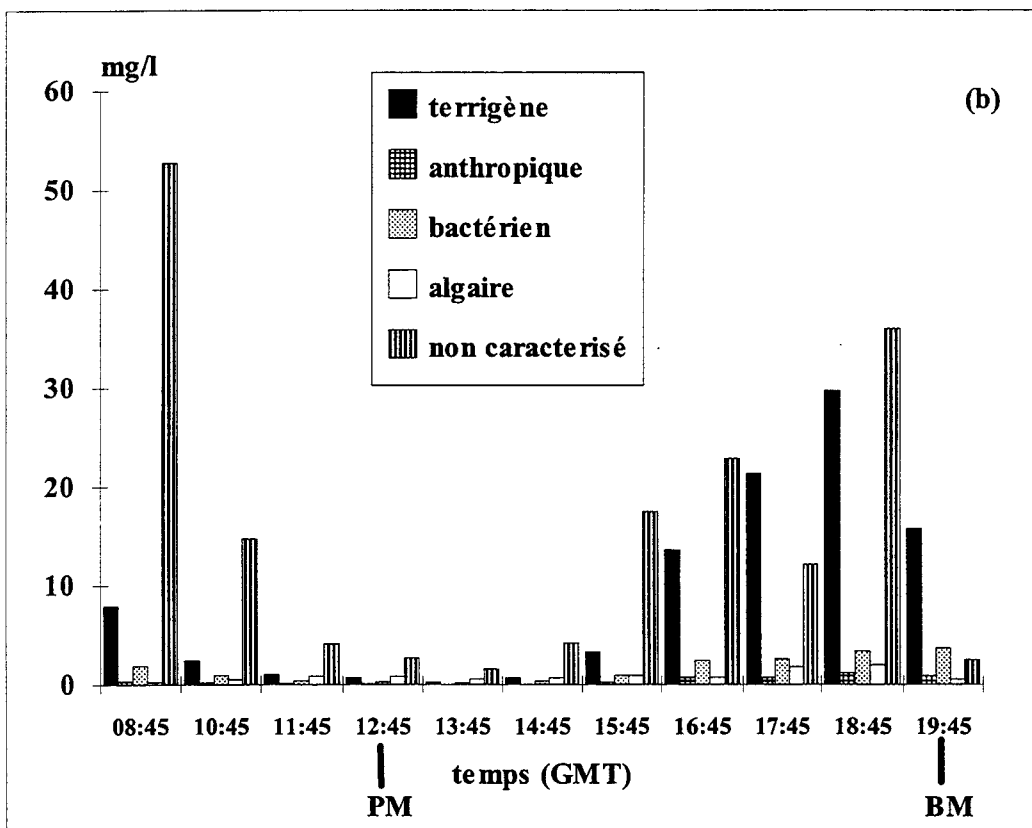
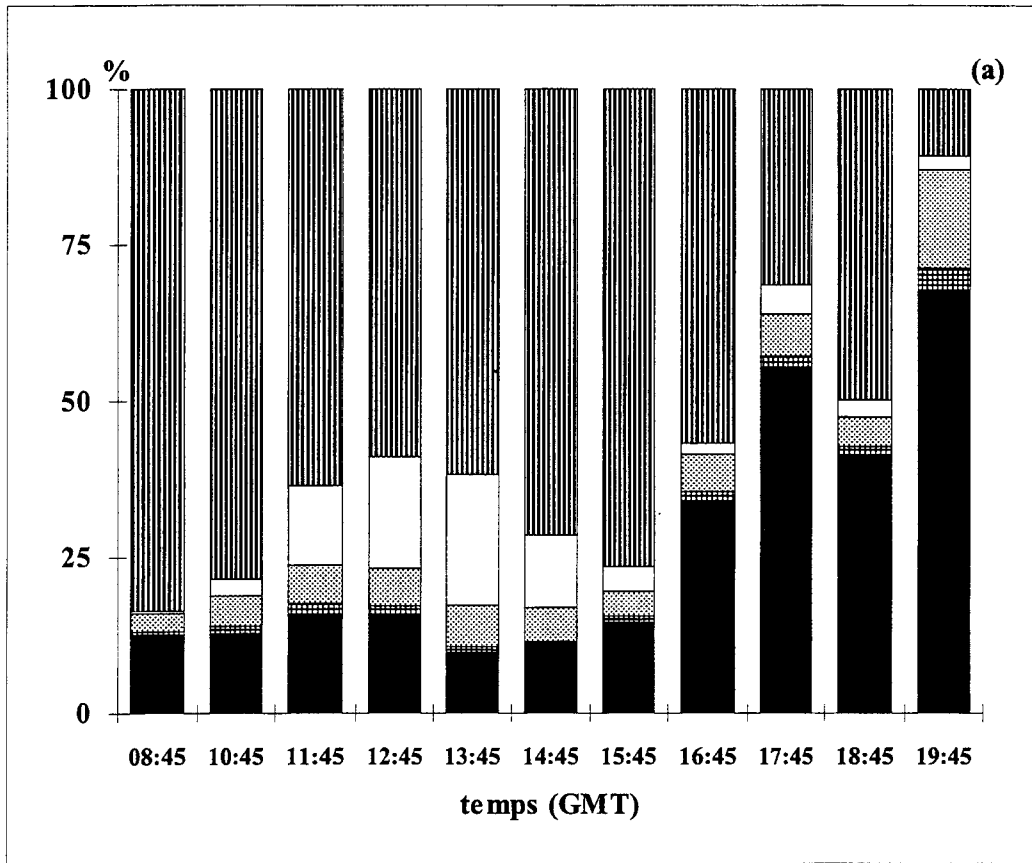


Figure 52: variations des contributions des sources de MOP dans les eaux du fond à la B26 pendant l'été: a) en proportions relatives (% du COP total) et b) en concentrations absolues (mg.l<sup>-1</sup> de COP).



**- étiage:**

*B26 (Fig. 51 et 52):*

Les proportions maximales en COP terrigène (de 35 à 68 % du COP total, fig. 51a et 52a) sont observées en surface et au fond dans le bouchon vaseux au jusant. En terme de concentrations absolues (Fig. 51b et 52b), l'empreinte continentale est plus marquée dans les eaux du fond (14 - 30 mg.l<sup>-1</sup>) que dans les eaux de surface (5 - 9 mg.l<sup>-1</sup>). Ceci illustre le fait que le matériel détritique est associé préférentiellement aux particules de grandes tailles qui s'accumulent dans le bouchon vaseux et sont ainsi soumises aux cycles sédimentation/resuspension. Dans ce cas encore, les plus faibles concentrations et proportions observées au flot comparativement au jusant illustrent un transport de cette fraction globalement vers l'aval. Enfin les particules d'origine terrigène sont faiblement abondantes à l'étape de PM (10 - 20 % du COP total). Les faibles courants induisent une sédimentation rapide des particules grossières qui sont étroitement associées au matériel continental (Saliot *et al.*, 1988).

La fraction de COP non caractérisé est également très importante (environ 30 à 70 % du COP total, fig. 51a et 52a) au sein du bouchon vaseux de jusant en surface et au fond. On peut finalement remarquer que cette fraction non caractérisée prédomine largement (85 % du COP total), lors de la remise en suspension de flot dans les eaux du fond (8:45). Les courbes granulométriques mettent d'ailleurs en évidence la remise en suspension de particules au fond et en surface lors du passage du bouchon vaseux au jusant, et celle de particules uniquement au fond lors de la remise en suspension de flot (Fig. 53). Ces particules à caractère minéral dominant ont un spectre de taille compris entre moins de 10 et 100 µm.

Le pourcentage de COP anthropogénique reste inférieur à 4 % du COP au cours du cycle complet (Fig. 51a et 52a). Dans le bouchon vaseux, il est compris entre 1.6 et 3 % du COP total et la proportion maximale (4 %) est observée au fond à BM (19:45). Les proportions sont plus faibles à la renverse jusant - flot. Ceci confirme d'une part une origine fluviale pour la pollution fécale et d'autre part un transport prédominant de cette fraction vers l'aval. On peut remarquer qu'une réduction des rejets d'effluents urbains par une meilleure efficacité des stations d'épuration, n'aurait que peu d'impacts sur les teneurs en COP observées dans le bouchon vaseux et dans l'estuaire aval en général. Une conclusion similaire avait été faite par Relexans *et al.* (1988) dans l'estuaire de la Loire ; l'élimination du COP anthropogénique, estimé à 5 % du COP total, n'induirait aucun changement

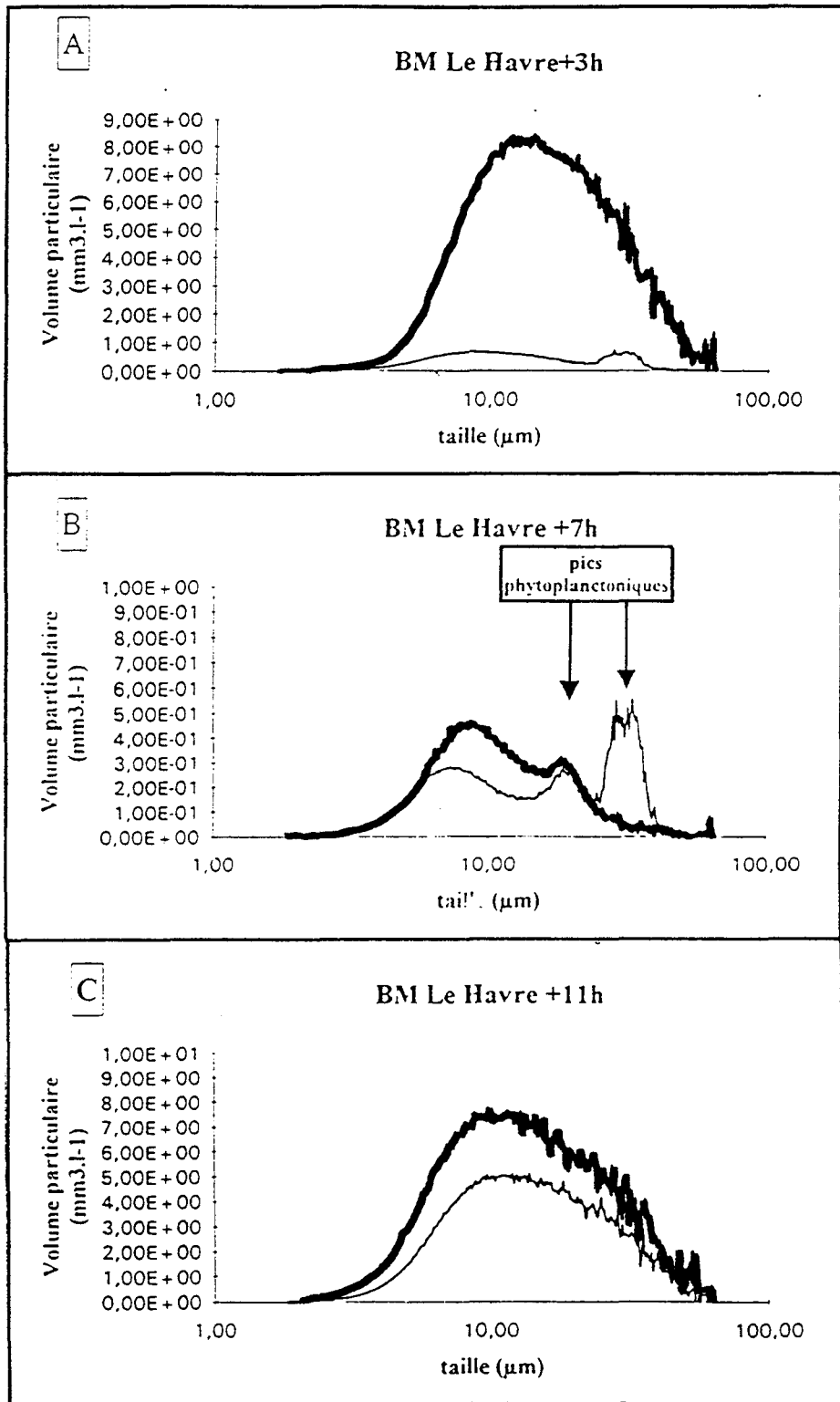


Figure 53: courbes granulométriques de particules prélevées en surface (trait fin) et à proximité du fond (trait épais) à la B26 en étiage: A) remise en suspension au flot à partir du fond (BM + 3); B) période de décantation en fin d'étale de PM (BM + 7) et C) homogénéisation de la colonne d'eau au jusant (BM + 11), d'après Dupont *et al.* (1996).

significatif sur la diminution ou la disparition de l'oxygène constatée lors des périodes estivales. Ceci n'est valable cependant que pour la partie aval de l'estuaire.

Autour de l'étalement de PM, lorsque les teneurs en COP sont minimales, les pourcentages de la fraction algale du COP sont comprises entre 12 et 31 % du COP total (Fig. 51a et 52a) et confirment ainsi la présence d'un bloom phytoplanctonique (Bodineau *et al.*, acceptée). Les analyses granulométriques et les observations réalisées au microscope électronique à balayage (Fig. 53) ont révélé une importante fraction phytoplanctonique dominée par des diatomées en surface simultanément à la présence de matériel détritique principalement minéral de taille plus faible (Fig. 53); la composante planctonique est plus faible au fond et ceci est en accord avec nos résultats (Dupont *et al.*, 1996). La fraction algale du COP est inférieure à 5% dans le bouchon vaseux (Fig. 51a et 52a). Cependant les variations des concentrations absolues indiquent une accumulation de cette fraction organique dans les eaux de fond (Fig. 52b). Le piégeage de cellules phyloplanctoniques d'eaux douces et estuariennes doit probablement contribuer avec la remise en suspension du microphytobenthos à constituer ce stock de matière organique algale au sein du bouchon vaseux. Dans l'estuaire de l'Ems (Pays-Bas), Jong (1994) a montré que 53 % de la production primaire est imputable au phytoplancton pélagique, 22 % est due au microphytobenthos présent sur les vasières adjacentes et 25 % provient de la remise en suspension de microphytobenthos.

L'empreinte bactérienne est indéniablement identifiée dans les particules du bouchon vaseux où elle est plus concentrée (fig. 51b et 52b, 0.8 - 3.7 mg.l<sup>-1</sup>) dans les eaux du fond. Cependant en proportion, cette contribution est relativement modeste en particulier en surface puisqu'elle varie globalement entre 2 et 10 % du COP total (Fig. 51a et 52a).

### **I - Comparaison des variations individuelles des AG et ST particulières en crue et en étiage à la B26**

L'estimation des différentes fractions de COP (terrigené, algal, bactérien, anthropogénique et non caractérisé) a permis de mettre en évidence des changements importants dans la composition de la MOP au cours du cycle de marée. Dans le but de compléter ces observations, les proportions individuelles de certains AG et ST particulières par rapport aux AG et ST totaux seront présentés ci-après à quatre moments du cycle de marée à la B26 en crue puis en étiage. Et notamment :

Heure / BM		.....flot..... 1:30 - 2:00	.....étaie de PM... 4:30 - 7:00	.....jusant..... 8:00 - 11:00	.....étaie de BM.. 12:00 - 13:00
<b>AG totaux (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>					
B26 (crue)	s	32,6	21,3	124,5	74,0
	f	290,2		135,7	100,9
B26 (étaie)	s	49,7	75,6	185,3	59,7
	f	355,5	49,8	501,6	588,6
<b>16:2, 16:3</b>					
B26 (crue)	s	1,2	1,6	1,1	1,2
	f	0,0		0,0	0,2
B26 (étaie)	s	5,0	14,0	0,5	3,0
	f	3,9	8,5	6,0	5,0
<b>18:2ω6, 18:3ω3, 18:3ω6</b>					
B26 (crue)	s	1,5	1,2	1,0	1,5
	f	0,3	5,1	0,3	1,3
B26 (étaie)	s	2,0	4,9	0,6	1,6
	f	2,9	4,9	3,6	3,4
<b>20:5ω3, 20:4ω6, 22:6ω3</b>					
B26 (crue)	s	1,0	1,2	0,6	0,7
	f	0,7	2,3	0,5	0,6
B26 (étaie)	s	4,8	16,0	0,7	7,7
	f	1,3	21,6	7,1	1,8
<b>iso + antéiso 15:0, 17:0</b>					
B26 (crue)	s	10,8	9,2	11,0	9,6
	f	11,8	10,6	9,1	10,0
B26 (étaie)	s	5,7	5,3	12,9	8,6
	f	13,3	6,9	10,4	12,5
<b>18:1ω7/18:1ω9</b>					
B26 (crue)	s	0,7	0,7	1,0	0,9
	f	1,2	1,0	0,7	0,8
B26 (étaie)	s	0,5	0,9	1,2	0,5
	f	1,7	1,5	1,9	1,7
<b>26:0 - 32:0</b>					
B26 (crue)	s	8,1	9,5	9,4	8,7
	f	15,7	10,7	9,0	8,7
B26 (étaie)	s	7,9	1,1	18,1	13,6
	f	8,9	2,0	17,0	10,7

Tableau 23: compositions relatives de certains AG spécifiques (en % des AG totaux) à la B26 en crue et en étaie en surface (s) et au fond (f). Les périodes flot et jusant correspondent aux maximums de la remise en suspension.

- au coup de flot (BM + 1.5 - 2) qui correspond à une brusque augmentation des vitesses de courant à partir du fond engendrant une intense remise en suspension ( $\text{COP} > 60 \text{ mg.l}^{-1}$ ) restreinte à la couche inférieure,

- à l'étalement de PM (BM + 4.5 - 7) au cours de laquelle les courants diminuent induisant ainsi une décantation importante. Les plus faibles concentrations en COP ( $1 - 3 \text{ mg.l}^{-1}$ ) sont alors observées et sont similaires en surface et au fond,

- au jusant (BM + 8 - 11) qui est caractérisé par la présence du bouchon vaseux et une assez bonne homogénéisation des concentrations entre la surface et le fond. Le bouchon vaseux est plus développé en étiage ( $30 \text{ mg.l}^{-1} < \text{COP} < 70 \text{ mg.l}^{-1}$ ) qu'en crue ( $7 \text{ mg.l}^{-1} < \text{COP} < 14 \text{ mg.l}^{-1}$ )

- à l'étalement de BM (BM + 12 - 13) où les concentrations en COP diminuent avec les vitesses de courant, mais restent supérieures aux concentrations mesurées à l'étalement de PM.

#### **a - AG particuliers**

Dans le tableau 23 sont rapportés les proportions des AG polyinsaturés à 16, 18, 20 et 22 atomes de carbone (indicateurs du phytoplancton), des AG ramifiés à 15 et 17 atomes de carbone et du rapport 18:1 $\omega$ 7/18:1 $\omega$ 9 (indicateurs bactériens) et des AG lourds de 26 à 32 atomes de carbone (indicateurs terrigènes).

D'une manière générale, on peut constater qu'en février pour les différents marqueurs, les proportions varient peu quel que soit le moment du cycle tidal considéré. Le fort débit de la Seine a entraîné l'expulsion de la plus grande partie du bouchon vaseux en Baie de Seine. La MOP restant dans l'estuaire est relativement homogène en composition. Les proportions en marqueurs terrigènes varient ainsi, à une exception près, entre 8.7 et 10.7 % des AG totaux. Cependant lors de la remise en suspension de flot, dans les eaux du fond, cette proportion atteint 15.7 %. Cette remise en suspension, plus intense que celle de jusant, renvoie apparemment dans la colonne d'eau des particules plus "lourdes" mais qui ont un caractère terrigène relativement marqué. Les marqueurs bactériens ont aussi des proportions relativement élevées et qui varient peu entre 9.1 et 11.8 % des AG totaux. Ces proportions correspondent cependant à de faibles concentrations absolues ( $1.7 - 34.2 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ ). Les marqueurs phytoplanctoniques ont de très faibles proportions qui sont dues à la situation hivernale.

Heure / BM		.....flot..... 1:30 - 2:00	.....étaie de PM... 4:30 - 7:00	.....jusant..... 8:00 - 11:00	.....étaie de BM.. 12:00 - 13:00
<b>ST totaux (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>					
B26 (crue)	s	16,6	4,4	20,6	18,1
	f	77,3	8,0	36,7	42,6
B26 (étaie)	s	4,4	2,5	24,3	5,8
	f	25,3	3,7	54,8	50,8
<b>cholestérol</b>					
B26 (crue)	s	22,8	28,1	25,7	25,9
	f	12,0	nd	24,0	20,7
B26 (étaie)	s	11,2	22,8	18,7	22,3
	f	9,6	16,2	17,0	16,7
<b>brassicastérol</b>					
B26 (crue)	s	2,1	3,9	3,1	2,8
	f	2,9	nd	2,2	1,7
B26 (étaie)	s	0,0	8,0	1,0	0,0
	f	5,6	15,5	5,0	2,9
<b>stigmastérol</b>					
B26 (crue)	s	4,5	5,8	5,5	4,5
	f	4,6	nd	4,5	4,4
B26 (étaie)	s	4,5	6,1	1,8	2,4
	f	4,4	3,3	5,0	4,5
<b><math>\beta</math>-sitostérol</b>					
B26 (crue)	s	34,8	23,7	22,2	22,1
	f	32,5	nd	32,2	30,6
B26 (étaie)	s	29,1	7,6	15,7	13,8
	f	24,6	16,8	18,9	13,4
<b>dinostérol</b>					
B26 (crue)	s	0,0	0,0	0,0	0,0
	f	0,0	nd	0,0	0,0
B26 (étaie)	s	0,0	7,2	3,8	0,0
	f	0,0	7,4	4,5	5,7
<b>Somme des 5<math>\beta</math>-stanols</b>					
B26 (crue)	s	6,4	13,6	15,0	21,6
	f	7,8	7,0	6,0	10,6
B26 (étaie)	s	10,7	5,4	22,2	15,2
	f	13,1	6,1	13,1	17,0

Tableau 24: compositions relatives de certains ST (en % des ST totaux) à la B26 en crue et en étaie en surface (s) et au fond (f). Les périodes flot et jusant correspondent aux maximums de remise en suspension.

En septembre, contrairement à février, les proportions des différents marqueurs sont plus variables selon le moment du cycle considéré. L'empreinte phytoplanctonique est importante à l'étalement de PM comme nous l'avons constaté précédemment. Les AG polyinsaturés à 20 et 22 atomes de carbone, indicateurs des diatomées, sont dominants. Cette prédominance est d'ailleurs aussi confirmée par des analyses réalisées au microscope électronique à balayage (Dupont *et al.*, 1996). Les AG polyinsaturés en C18, présents en moindres proportions, présentent aussi un maximum à l'étalement de PM. Ils sont typiques en particulier des chlorophycées et confirment la présence minoritaire de ces organismes au sein du phytoplancton.

Les marqueurs bactériens ont des proportions minimales à l'étalement de PM. Ces proportions sont plus importantes lors des remises en suspension de flot et de jusant. L'abondance bactérienne semble donc ici principalement gouvernée par l'importance de la quantité de particules en suspension et non plus par la population phytoplanctonique. Par ailleurs, le rapport 18:1 $\omega$ 7/18:1 $\omega$ 9 est toujours supérieur à 1 dans les eaux du fond plus turbides que celles de surface. On peut noter ici que l'abondance des marqueurs bactériens ne rend pas forcément compte de leur activité métabolique. Il est en effet très probable que la population bactérienne représente toujours une quantité de carbone relativement faible notamment à cause de la prédation d'autres micro-organismes qui s'en nourrissent. L'étude de la vitesse de croissance par le biais de l'incorporation de thymidine marquée au tritium (Baross *et al.*, 1994) serait susceptible d'apporter d'utiles informations à ce sujet.

Enfin, la proportion en marqueurs terrigènes est maximale dans le bouchon vaseux de jusant. Les pourcentages à l'étalement de BM sont aussi relativement élevés (11 à 14 % des AG totaux). Ceci illustre bien le piégeage des apports terrigènes dans le bouchon vaseux quand celui-ci a pu se développer.

### **b - ST particulières**

Les proportions des principaux ST analysés sont rapportées dans le tableau 24. La comparaison avec celles des AG indique que certains d'entre eux ont une origine phytoplanctonique certaine. C'est le cas du brassicastérol, du stigmastérol et du dinostérol. Les proportions maximales de ces composés sont observées à l'étalement de PM en étiage. Le brassicastérol est typiquement synthétisé par les diatomées alors que le stigmastérol a été rapporté comme étant abondant dans les chlorophycées (Volkman, 1986). Le dinostérol est aussi typiquement synthétisé par les dinoflagellés. Ceux-ci se développent donc principalement dans l'estuaire aval. La présence du dinostérol dans la





remise en suspension de jusant indique clairement que le phytoplancton est aussi piégé dans le bouchon vaseux.

Certains ST sont issus des apports fluviaux. C'est le cas des  $5\beta$ -stanols qui sont indicateurs des rejets urbains. C'est aussi le cas du  $\beta$ -sitostérol souvent décrit comme marqueur terrigène (Huang et Menschein, 1976, 1979). Cependant, dans le cas présent, il peut aussi provenir du phytoplancton se développant en eau douce. Enfin, les variations du cholestérol qui est ici le stérol majoritaire sont difficilement interprétables car celui-ci peut provenir de multiples sources (zooplancton, phytoplancton, rejets urbains,...).

#### 4.6 Conclusion - résumé

L'origine et le transport à court terme de la matière organique ont été étudiés dans la zone de turbidité maximale de l'estuaire de la Seine. Les mesures de type eulérien réalisées en vive eau sous deux conditions hydrologiques opposées (crue et étiage) ont notamment permis de mettre clairement en évidence le passage du bouchon vaseux entre BM - 4 et BM - 1 lors du jusant. Il est plus précoce en crue qu'en étiage et ceci est dû à l'effet de chasse plus important du fleuve. En crue, le bouchon vaseux est expulsé en Baie de Seine tandis qu'en étiage il reste maintenu dans l'estuaire. Il apparaît alors plus développé et plus concentré. Après une décantation partielle à l'étale de BM, la renverse du flot induit une forte reprise des sédiments déposés qui reste cantonnée dans la partie inférieure de la colonne d'eau et qui est du même ordre de grandeur en étiage et en crue. Le gradient de concentrations fond-surface est alors maximal. Enfin, les concentrations sont minimales et similaires en surface et au fond durant l'étale de PM où il se produit une intense décantation, plus importante que celle de BM. Globalement, la proportion en COP dans les MeS est relativement constante (entre 2 et 3 %), quelque soit le débit fluvial et la période du cycle de marée. Par ailleurs, le COD n'est pas conservatif sur toute la gamme de salinité. Les fortes teneurs en COD des eaux douces en crue, ainsi que la libération des eaux interstitielles lors de la remise en suspension de flot, expliquent cette non-conservativité. Cependant, le passage du bouchon vaseux de jusant et de flot influence faiblement les teneurs en COD dans les eaux de surface.

Si les teneurs en carbone organique dans les particules varient faiblement, en revanche d'importants changements dans la composition de la MOP ont été observés au cours du cycle de marée mais aussi si on compare la situation de crue à celle d'étiage. Dans ce dernier cas, il faut aussi souligner que la saison était différente puisque la crue a été observée en hiver et l'étiage à la fin de



l'été. Les contributions respectives en MOP des végétaux terrestres, du phytoplancton, des bactéries et des rejets urbains ont été quantitativement estimées sur la base des concentrations de leurs acides gras et stérols spécifiques.

Il en ressort qu'en période de crue hivernale la MOP est globalement homogène et essentiellement de nature détritique et complexe comme le montrent l'importance des composantes terrigène et non caractérisée qui sont majoritaires. Leurs proportions respectives, comprises respectivement entre 15 et 30 % du COP total et entre 65 et 85 % du COP total, varient faiblement au cours du cycle de marée. Sous cette condition de débit, les fractions terrigène et non caractérisée sont donc transportées à l'extérieur de l'estuaire au moment de l'expulsion du bouchon vaseux à BM. Le transport vers l'aval des fractions bactérienne et anthropogénique, qui sont minoritaires, a également été mis en évidence.

Pendant l'étiage de fin d'été, les composantes terrigène, non caractérisée et à un moindre degré anthropogénique s'accumulent dans le bouchon vaseux de jusant et contribuent ainsi à augmenter le caractère détritique de la MOP qui supporte une empreinte bactérienne importante. La MOP est globalement moins détritique autour de l'étalement de PM où une biomasse planctonique significative a été identifiée. La proportion en COP algal est alors prépondérante et est due majoritairement aux diatomées ainsi que dans des proportions moindres aux chlorophycées et aux dinoflagellés. Le phytoplancton et en particulier les dinoflagellés estuariens sont aussi piégés dans le bouchon vaseux. Enfin, un transport net vers l'aval des fractions terrigène et anthropique a également été montré même sous ces conditions de faibles débits.



## CONCLUSION:

Au cours de cette étude, les origines et le comportement de la matière organique ont été étudiés en milieu côtier et estuarien et ceci dans le cadre de deux programmes de recherches pluridisciplinaires : *Fluxmanche II* et *Seine-Aval*. Outre un dosage global sous forme de COP et de COD, l'analyse de la matière organique a été focalisée sur la détermination spécifique des acides gras et des stéroïdes utilisés en tant que marqueurs biochimiques.

Au cours de *Fluxmanche II*, les flux de COD et de COP entrant en Manche orientale, le long d'une radiale entre Cherbourg et l'île de Wight, ont été estimés pour la première fois, du moins à notre connaissance. Par ailleurs, les variations saisonnières des contributions respectives des différentes sources de la MOP ont été mises en évidence.

Les flux annuels de COD et de COP pénétrant en Manche orientale entre la pointe du Cotentin et l'île de Wight ont ainsi respectivement été estimés à  $6.5 \times 10^{12}$  g et à  $0.6 \times 10^{12}$  g. Le COD prédomine largement et représente alors 91 % du carbone organique total. Cette répartition entre la phase dissoute et particulaire est typiquement observée en milieu océanique. Le transport du COD et du COP est étroitement lié à celui des masses d'eau qui est globalement orienté de l'Atlantique vers la Mer du Nord. La majeure partie du transfert se fait entre septembre et mai, avec des flux maximums observés en décembre. Par contre, ces flux sont moindres durant la période estivale car les vents sont plus faibles. Globalement, les vents sont orientés sud-sud-ouest et ils induisent alors un transfert en direction de la Mer du Nord. Cependant, ils peuvent aussi être ponctuellement orientés nord-nord-est. Ils sont alors responsables des flux négatifs, c'est à dire orientés vers la partie occidentale de la Manche. Enfin, les flux de COD et de COP s'effectuent majoritairement par le centre de la Manche où les profondeurs et donc les flux d'eau sont les plus importants. Une situation plus complexe a néanmoins été mise en évidence au sud de l'île de Wight où l'hydrodynamisme local est saisonnièrement marqué par la présence d'un tourbillon induisant un flux dirigé d'est en ouest.

Les sources de MOP (terrigène, algale, bactérienne) ainsi que la fraction non caractérisée ont été estimées à différentes saisons. On a ainsi constaté qu'au mois de septembre la contribution phytoplanctonique est relativement importante dans les eaux côtières avec une nette prédominance des diatomées dans les eaux anglaises. Par contre, cette contribution est minimale en hiver, mais aussi en été (juillet). En mai, la contribution phytoplanctonique relativement faible s'explique par le fait que



les prélèvements ont été réalisés après le développement printanier qui a vraisemblablement eu lieu en avril. D'une manière générale, la contribution bactérienne est apparue liée à la contribution phytoplanctonique. Enfin, au printemps et en été, les apports terrigènes sont faibles et essentiellement restreints au domaine côtier. En revanche, ces apports sont présents partout en hiver, notamment dans les eaux du fond, y compris au centre de la Manche.

Etant donné la fréquence peu importante des prélèvements, nous n'avons obtenu que des observations très partielles quant aux variations des contributions des différentes sources de MOP. C'est le cas notamment pour le phytoplancton. Des prélèvements plus fréquents notamment entre mars et mai permettraient de mieux cerner le développement phytoplanctonique saisonnier. Par ailleurs, l'origine des apports terrigènes au centre de la Manche est à préciser. Peut-être proviennent-ils du golfe Normand-Breton *via* les tourbillons centrés sur les îles anglo-normandes. Cette hypothèse doit cependant être confirmée.

Enfin, l'étude de l'influence de la structure thermique sur la concentration et la composition de la MOP a été vérifiée dans les eaux stratifiées de la Mer Celtique et dans celles pratiquement homogènes de la Mer d'Irlande. L'homogénéité thermique de la colonne d'eau induit des faibles variations quantitatives et qualitatives. La proportion de COP bactérien est maximale au fond ce qui indique que la reminéralisation a lieu principalement au niveau du sédiment. En revanche, la thermocline qui est probablement le siège d'une intense dégradation microbienne, sépare deux masses d'eaux qui ont des compositions en MOP très différentes. Celle-ci est majoritairement d'origine planctonique et à un moindre degré bactérienne en surface et principalement non caractérisée au fond.

L'origine et le transport à court terme de la matière organique ont été étudiés dans l'estuaire de la Seine sous deux conditions hydrologiques différentes: en crue et en étiage. Cet estuaire macrotidal est caractérisé par la présence d'une zone de forte turbidité où les matières en suspension (MeS) sont fortement concentrées ( $> 1 \text{ g.l}^{-1}$ ). A chaque fois, la position et l'importance du bouchon vaseux ont pu être précisées. Il apparaît étroitement lié aux courants de marée, le débit fluvial ne jouant qu'un rôle secondaire. Au cours du cycle tidal, d'importantes variations ont été observées; les teneurs en COP sont très faibles au cours des étales de BM et surtout de PM ( $1 - 3 \text{ mg.l}^{-1}$ ) pendant lesquelles la décantation est très rapide alors que les concentrations en COP sont maximales dans toute la colonne d'eau au jusant et uniquement au fond lors du flot ( $> 60 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Ceci traduit les phénomènes cycliques de sédimentation et de remise en suspension des sédiments. Le bouchon vaseux de jusant est moins développé en crue (COP:  $7 - 14 \text{ mg.l}^{-1}$ ) qu'en étiage (COP:  $30 - 70 \text{ mg.l}^{-1}$ ) où il reste cantonné dans l'estuaire. Par contre l'effet de chasse du fleuve est clairement illustré pendant la crue





où le bouchon vaseux est expulsé à l'extérieur de l'estuaire à BM et se disperse en partie dans l'embouchure. Ces fortes variations de concentration ne sont pas observées au sein des MeS où la proportion en COP est relativement constante (entre 2 et 3 %) quelque soit le débit. Par ailleurs la non-conservativité du COD lors du mélange des eaux douces et marines a été constatée et peut notamment s'expliquer par les fortes valeurs observées à salinité nulle lors de la crue. Des études complémentaires devront être menées pour préciser l'impact des eaux interstitielles, enrichies en COD, sur les teneurs des eaux sus-jacentes lors des fortes remises en suspension.

D'importants changements dans la composition de la MOP ont été observés au cours du cycle tidal mais également entre l'étiage et la crue. Pendant celle-ci, qui a eu lieu en hiver, la MOP est globalement homogène et de nature détritique. Les composantes non caractérisée et terrigène de la MOP, majoritaires, sont transportées à l'extérieur au moment où le bouchon vaseux sort de l'estuaire à BM, ainsi que les contributions anthropique et bactérienne plus faibles.

Par contre pendant l'étiage de fin d'été, une importante composante algale d'origine estuarienne a été mise en évidence à l'étalement de PM. Les diatomées sont alors les espèces majoritaires au sein du phytoplancton. Cependant des contributions plus faibles de chlorophycées et de dinoflagellés sont indéniablement présentes. Une partie de cette matière organique planctonique est piégée dans le bouchon vaseux de jusant qui apparaît clairement comme une zone tampon où s'accumulent les fractions terrigène, non caractérisée et anthropique. Tout ceci favorise un développement bactérien très important. Enfin, un transport net vers l'aval des fractions terrigènes et anthropique a été observé même sous ces conditions de faibles débits d'étiage.

Malgré certaines hypothèses de départ, l'utilisation des acides gras et des stérols dans la quantification des différentes sources de matière organique a permis d'obtenir d'importants renseignements quant au rôle joué par le bouchon vaseux sur les processus d'accumulation et de dégradation de la matière organique lors de transit estuarien. L'étude des changements de composition biochimique des différents organismes présents (espèces phytoplanctoniques, bactéries, végétaux supérieurs) devrait permettre d'affiner les importances respectives de chaque source de matière organique.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- ACKMAN, R. G., TOCHER, C. S., MaCLACHLAN, J., 1968.  
Marine phytoplankters fatty acids. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 25, 1603-1620.
- ALPERIN, M. J., ALBERT, D. B., MARTENS, C. S., 1994.  
Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic-rich coastal sediment. *Geochim. cosmochim. Acta*, 58, 4909-4930.
- AMINOT, A., CHAUSSEPIED, M., 1983.  
Manuel des analyses chimiques en milieu marin. *CNEXO, Brest, France*, 395 p.
- AMINOT, A., EL-SAYED, M. A., KEROUEL, R., 1990.  
Fate of natural and anthropogenic dissolved organic carbon in the macrotidal Elorn estuary (France). *Mar. Chem.*, 29, 255-275.
- AVOINE, J., 1981.  
L'estuaire de la Seine : sédiments et dynamique sédimentaire. *Thèse Université de Caen, France*, 236 p.
- AVOINE, J., BOUST, D., GUILLAUD, J.F., 1986.  
Flux et comportement des contaminants dissous et particuliers dans l'estuaire de la Seine. *Rapp. P.-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer*, 186, 392-411.
- BANOUB M. W., WILLIAMS P. J. LeB., 1973.  
Seasonal changes in the organic forms of carbon, nitrogen and phosphorus in the English Channel during 1968. *J. Mar. biol. Assoc. UK*, 53, 695-703.
- BAROSS, J.A., CRUMP, B., SIMENSTAD, C.A., 1994.  
Elevated 'microbial loop' activities in the Columbia River estuarine turbidity maximum. In : *Changes in fluxes in estuaries : Implications from Science to Management* (Dyer K.R. and Orth R.J., Eds), *Olsen, Olsen, Fredensborg, Denmark*, 459-464.
- BAYONA, J.M., FARRAN, A., ALBAIGES, J., 1989.  
Steroid Alcohols and Ketones in Coastal Waters of the Western Mediterranean : Sources and Seasonal Variability. *Mar. Chem.*, 27, 79-104.
- BENTLEY, D., LAFITE, R., MORLEY, N. H., JAMES, R., STATHAM, P. J., GUARY J.-C., 1993.  
Flux de nutriments entre la Manche et la Mer du Nord. Situation actuelle et évolution depuis dix ans. *Oceanol. Acta*, 16, 599-606.

- BENTLEY, D., HART, V., GUARY J-C., STATHAM, P. J., 1996.  
Concentrations of nutrients in the central Channel; first results. *Fluxmanche II draft report* (MAS2CT940089), pp. 156-163.
- BERNER, R. A., 1989.  
Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. (Global Planet Change Section)* 75, 97-122.
- BISHOP, J. K. B., EDMOND, J. M., KETTEN, D. R., BACON, M. P., SILKER, W. B., 1978.  
The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the equatorial Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, 24, 511-548.
- BLIGH E. G., DYER W. J., 1959.  
A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917.
- BODINEAU, L., 1993.  
Devenir de la matière organique en Manche orientale. Etude des constituants élémentaires de la matière organique et des acides gras. *DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille*, 20 p.
- BODINEAU, L., THOUMELIN, G., WARTEL, M., 1996a.  
Fluxes of dissolved and particulate organic carbon into the eastern Channel; seasonal changes in the composition of particulate organic matter. *Fluxmanche II draft report* (MAS2CT940089), pp. 164-183.
- BODINEAU, L., THOUMELIN, G., WARTEL, M., FISCHER, J-C., 1996b.  
Particulate organic matter characterization in the Channel; Fatty Acids and Sterols variations. In: *Hydrologie dans les pays celtiques*, (INRA, Ed.), Paris, pp. 397-406.
- BODINEAU, L., THOUMELIN, G., BEGHIN, V., WARTEL, M., 1996c.  
Etude de la matière organique à la bouée 26 sous différents régimes hydrodynamiques. *Programme scientifique SEINE-AVAL, rapport 1995/FIN-III*, p 69-80.
- BODINEAU, L., THOUMELIN, G., BEGHIN, V., WARTEL, M., 1996d.  
Tidal time-scale changes in composition of particulate organic matter within the Estuarine Turbidity Maximum zone in the macrotidal Seine estuary, France: the use of fatty acid and sterol biomarkers. acceptée in *Estuar., Coast. Shelf Sc.*
- BOON, J. J., De LEEUW, J. W., VAN DER HOEK, G. J., NOSJAN, J. H., 1983.  
Significance and taxonomic value of iso and antesiso monoenic fatty acids and branched  $\beta$ -hydroxy acids in *desulfovibrio desulfuricans*. *J. Bact. Mar.*, 129, 1183-1191.

BOUST, D., 1981.

Les métaux-traces dans l'estuaire de la Seine. *Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Caen*, 186 p.

BOXALL, S. R., ROBINSON, I. S., 1987.

Shallow sea dynamics from CZCS imagery. *Adv. Space Res.*, 7, 37-46.

BOXALL, S. R., BISHOP, C., ASH, L., SANTER, R., CHAMI, M., DILLIGEARD, E., ERNAND, M., MATTHEWS, A., 1996.

Physical processes and field measurements. *Fluxmanche II draft report (MAS2CT940089)*, pp. 55-69.

BRAY, E. E., EVANS, E. D., 1961.

distributions of n-paraffins as a clue to the recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1113-1127.

BROOKS, P.W., EGLINTON, G., GASKELL, S.J., MCHUGH, D.J., MAXWELL, J.R., PHILP, R.P., 1976.

Lipids of recent sediments, Part I : straight-chain hydrocarbons and carboxylic acids of some temperate lacustrine and sub-tropical lagoonal/tidal flat sediments. *Chem. Geol.*, 18, 21-38.

BROWN, R.C., WADA, T.L., 1984.

Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall. *Wat. Res.*, 18, 5, 621-632.

BRUNET, C., 1994.

Analyses des pigments photosynthétiques par HPLC: communautés phytoplanctoniques et productivité primaire en Manche orientale. *Thèse de doctorat, Université Paris VI et Lille*, 364 p.

BRUNET, C., BRYLINSKI, J.-M., BODINEAU, L., THOUMELIN, G., BENTLEY, D., HILDE, D., 1996.

Phytoplankton dynamics during the spring bloom in the South-Eastern English Channel. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 43, 469-483.

BRYLINSKY, J.M., BRUNET, C., BENTLEY, D., THOUMELIN, G., HILDE, D., 1996.

Hydrography and phytoplankton biomass in the eastern English Channel in spring 1992. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 43, 507-519.

CADEE G. C., 1982.

Tidal and seasonal variation in particulate and dissolved organic carbon in the western Dutch Wadden Sea and Marsdiep tidal inlet. *Neth. J. Sea Res.*, 15, 228-249.

- CADEE G. C., 1986.  
Organic carbon in the water column and its sedimentation, Fladen Ground (North Sea), May 1983. *Neth. J. Sea Res.*, 20, 347-358.
- CANUEL E. A., MARTENS C. S., 1993.  
Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. *Org. Geochem.*, 20, 563-577.
- CAUWET, G., 1978.  
Organic chemistry of sea water particulates. Concepts and developments. *Oceanol. Acta*, 1, 99-105.
- CHEN, W., WANGERSKY, P. J., 1993.  
A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of marine dissolved organic carbon and its comparison with the UV photot-oxidation method. *Mar. Chem.*, 42, 95-106.
- CHESTER, R., 1990.  
*Marine geochemistry*. London, Cambridge University Press, 698 pp.
- CHIFFOLEAU, J.F., COSSA, D., AUGER, D., TRUQUET, I., 1994.  
Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Mar. Chem.*, 47, 145-158.
- CHOISY, P., 1994.  
Les contaminants métalliques dans le détroit du Pas de Calais: analyses, spéciation, flux. *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille*, 223 p.
- CHUECAS L., RILEY J. P., 1969.  
Components of fatty acids of the total lipids of some marine phytoplankton. *J Mar. biol. Ass. U.K.*, 49, 97-116.
- CIFUENTES, L.A., 1991.  
Spatial and temporal variations in terrestrially-derived organic matter from sediments of the Delaware estuary. *Estuaries*, 14, 414-429.
- COLOMBO, J. C., SILVERBERG, N. , GEARING J. N., 1996a.  
Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Trough, I. Composition and vertical fluxes of rapidly settling particles. *Mar. Chem.*, 51, 277-293.
- COLOMBO, J. C., SILVERBERG, N. , GEARING J. N., 1996b.  
Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Trough, II. Bulk composition of the sediments and relative reactivity of major components during early diagenesis. *Mar. Chem.*, 51, 295-314.

- CONTE, M. H., VOLKMAN, J. K., EGLINTON, G., 1994.  
Lipid biomarkers of the Haptophyta. In: *The Haptophyte Algae* (J. C. Green et B. S. C. Leadbeater, Eds), Systematics Association Special Volume, 51, 351-377.
- COSSA D., MEYBECK, M., IDLAFKIKH, Z., BLOMBED, B., 1994.  
Etude pilote des apports contaminants par la Seine. *Rapp. IFREMER, Ag. Eau Seine-Normandie, Minist. Env., R. INT. DEL. 94.13*, Nantes, France, 151 p.
- COWIE, G. L., HEDGES J. I., 1984.  
Carbohydrates sources in a coastal marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2075-2087.
- CRANWELL P.A., 1974.  
Monocarboxylic acids in lake sediments : indicators derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chem. Geol.*, 14, 1-14.
- DAUBY, P., FRANKIGNOULLE, M., GOBERT, S., BOUQUEGNEAU J.M., 1994.  
Distribution of POC, PON, and particulate Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Ti, Zn and  $\delta^{13}\text{C}$  in the English Channel and adjacent areas. *Oceanol. Acta*, 17, 643-657.
- De BAAR, H.J.W., FARRINGTON, J.W., WAKEHAM, S.G., 1983.  
Vertical flux of fatty acids in the north Atlantic ocean. *J. Mar. Res.*, 41, 19-41.
- De LEEUW, J. W., RIPSTRA, W. I. C., SCHENCK, P. A., 1983.  
Free, esterified and residual bound sterols in Black sea. Unit I; Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 455-465.
- DENANT, V., SALIOT, A., MANTOURA, R.F.C., 1991.  
Distribution of algal chlorophyll and carotenoid pigments in a stratified estuary: the Krka River, Adriatic Sea. *Mar. Chem.*, 32, 285-297
- DEUSER, W. G., 1986.  
Seasonal and interannual variations in deep-water particle fluxes in the Sargasso Sea and their relationship to surface hydrography. *Deep-Sea Res.*, 33, 225-246.
- DOERING, P.H., OVIATT, C.A., Mc KENNA, J.H., REED, L.W., 1994.  
Mixing behavior of dissolved organic carbon and its potential biological significance in the Pawcatuck river estuary. *Estuaries*, 17, 521-536.
- DRIRE, 1994.  
L'industrie et l'environnement en Haute-Normandie. Bilan 1994. *Préfecture de Région, Ministère de l'environnement*, 90 p.

- DUNSTAN G. A., VOLKMAN J. K., BARETT S. M., LEROI J-M., JEFFREY S. W., 1994.  
Essential polyunsaturated fatty acids from 14 species of diatom (bacillariophyceae).  
*Phytochemistry*, 35, 155-161.
- DUPONT, J.P., COLLINS, M. B., LAFITE, R., NASH, L., HUAULT, M.F., SHIMWELL, S. J.,  
CHADDOCK, S., BRUNET, C., WARTEL, M., LAMBOY, M., 1993.  
Annual variations in suspended particulate matter within the Dover Strait. *Oceanol. Acta*, 16,  
507-516.
- DUPONT, J.P., LAFITE, R., HUAULT, M.F., HOMMERIL, P. , MEYER, R., 1994.  
Continental/marine ratio changes in suspended and settled matter across a macrotidal estuary  
(the Seine estuary, northwestern France). *Mar. Geol.* 120, 27-40.
- DUPONT, J.P., GUEZENNEC, L., LAFITE, R., DETHLEFF, D., HUAULT, M.F., WANG, H. Q.,  
LACROIX, M., MEYER, R., 1996.  
Processus hydrosédimentaires de l'estuaire. *Programme scientifique SEINE-AVAL, rapport  
1995/FIN-1*, p 33-64.
- DUURSMA E. K., 1961.  
Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the sea. *Neth. J. Sea Res.*, 1, 1-148.
- DUURSMA E. K., 1963.  
The production of dissolved organic matter in the sea, as related to the primary gross  
production of organic matter. *Neth. J. Sea Res.*, 2, 85-94.
- DYER, K. R., 1973.  
Flushing and pollution distribution prediction. In: *Estuaries* (John Wiley & Sons, Eds)  
London, 140 pp.
- DYER, K. R., 1986.  
*Coastal and Estuarine Sediment Dynamics* (John Wiley and Sons, Eds). New-York, 342 pp.
- EADIE, B. J., JEFFREY, L. M., 1973.  
 $\delta^{13}$  analyses of oceanic P.O.M. *Mar. Chem.* 1, 199-209.
- EHRHARDT, M., 1983.  
Determination of particulate organic carbon and nitrogen. In: *Methods of Seawater Analysis*  
(Grasshoff K., Ehrhardt, M., Kremling, K., Eds), Verlag Chemie, 269 pp.
- EISMA, D., KALF, J., 1987.  
Distribution, organic content and particle size of suspended matter in the North Sea. *Neth. J.  
Sea Res.*, 21, 265-285.



EMERSON, S., HEDGES, J. I., 1988.

Processes controlling the organic carbon content of open sea sediments. *Paleoceanography*, 3, 621-634.

FICHEZ, R., DENNIS, P., FONTAINE, M.F., JICKELLS, T.D., 1993.

Isotopic and biochemical composition of particulate organic matter in a shallow water estuary (Great Ouse, North Sea, England). *Mar. Chem.*, 43, 263-276.

FONTUGNE, M.R., JOUANNEAU, J.M., 1987.

Modulation of the particulate organic carbon flux to the ocean by a macrotidal estuary: evidence from measurements of carbon isotopes in organic matter from the Gironde system. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 24, 377-387.

FOWLER, S. W., KNAUER, G. A., 1986.

Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Prog. Oceanogr.*, 16, 147-194.

GAGOSIAN, R.B., 1975.

Sterols in the western North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1443-1454.

GAGOSIAN, R.B., 1976.

A detailed vertical profile of sterols in the Sargasso Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 21, 702-709.

GAGOSIAN, R. B., HEINZER, F., 1979.

Stenols and stanols in the oxic and anoxic waters of the Black sea. *Geochim. Cosmochim. acta*, 43, 471-486.

GARNIER, J., LEPORCQ, B., 1996.

Dynamique du phytoplancton et rôle dans le bilan d'oxygénation de l'estuaire de la Seine. *Programme scientifique SEINE-AVAL, rapport 1995/FIN-2*, p 23-42.

GARREAU, P., 1996.

Numerical hydrodynamic modelling. *Fluxmanche II draft report (MAS2CT940089)*, pp. 13-35.

GASKELL, S. J., EGLINTON, G., 1975.

Rapid hydrogenation of sterols in contemporary lacustrine sediment. *Nature*, 254, 209-211.

GASKELL, S. J., RHEAD, M. M., BROOKS, P. W., EGLINTON, G., 1976.

Diagenesis of oleic acid in an estuarine sediment. *Chem. Geol.*, 17, 319-324.

- GEARING, J. N., GEARING, P.J., RUDNICK, D.T., REQUEJO, A.G., HUTCHINS, M.J., 1984.  
Isotopic variability of organic carbon in a phytoplankton-based, temperate estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1089-1098.
- GEARING, J. N., TRONCZYNSKI, J. , MACKO, S. A., 1994.  
Particulate organic matter in the St. Lawrence Estuary: anthropogenic and natural sources. In : *Changes in Fluxes in Estuaries: implications from Sciences to Management*, (K. R. Dyer and R. J. Orth, Eds). *Fredensberg :Olsen , Olsen* , pp. 125-130.
- GILLAN, F.T., JOHNS, R.B., VERHEYEN, T.V., NICHOLS, P.D., ESDAILE, R. J., BAVOR, H.J., 1981.  
Monounsaturated fatty acids as specific bacterial markers in marine sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry* (Bjoroy, M., et al. Eds.), New York, pp. 198-206.
- GILLAN, F.T., HOGG, R.W., 1984.  
A method for estimation of bacterial biomass and community structure in mangrove-associated sediment. *J. Microbiol. Methods*, 2, 275-293.
- GOODFELLOW, R. M., CARDOSO, J., EGLINTON, G., DAWSON, J. P. , BEST G.A., 1977.  
A faecal sterol survey in the Clyde estuary. *Mar. Poll. Bull.*, 8, 272-276.
- GRIMALT, J. O., FERNANDEZ, P., BAYONA, J. M. , ALBAIGES, J., 1990.  
Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environ. Sci. Tech.*, 24, 357-363.
- GUEGUENIAT, P., SALOMON, J-C., WARTEL, M., CABIOCH, L., FRAIZIER, A., 1993.  
Transfer pathways and transit time of dissolved matter in the eastern English Channel indicated by space-time radiotracers measurement and hydrodynamic modelling. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 36, 477-494.
- GUEZENNEC, L., 1994.  
Mesure en continu de la turbidité en Seine aval (métrologie, suivi, interprétation). *D.E.A. National d'Hydrologie (Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives)*, Université Paris VI, 55 p.
- GUILLAUD, J.F., 1983.  
Les flux de sels nutritifs dans l'estuaire de la Seine (France) : rôle et importance du bouchon vaseux au cours du mélange estuarien. *Can. J. Fish. aquat. Sci.*, (suppl. 1), 180-187.
- HARVEY, R. H., FALLON, R. D., PATTON, J., 1986.  
The effect of organic matter and oxygen on the degradation of bacterial membrane lipids in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 795-804.

- HARVEY, R. H., EGLINTON, G., O'HARA, S. C. M., CORNER, E. D., 1987.  
Biotransformation and assimilation of dietary lipids by *Calanus* feeding on a dinoflagellate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3031-3040.
- HATCHER, P. G., KEISTER, L. E., MCGILLIVARY, P.A., 1977.  
Steroids as sewage specific indicators in New York Bight sediments. *Bulletin Environmental of Contamination, Toxicology*, 17, 491-498.
- HEDGES, J. I., 1992.  
Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Mar. Chem.*, 39, 67-94.
- HEDGES, J. I., BERGAMASCHI, B. A., BENNER, R., 1993.  
Comparative analyses of DOC and DON in natural waters. *Mar. Chem.*, 41, 121-133.
- HENNION, M. C., THIEBLEMONT, J-C., ROSSET, R., SCRIBE, P., MARTY, J-C., SALIOT, A., 1983.  
Rapid semi-preparative class separation of organic compounds from marine lipid extracts by high performance liquid chromatography and subsequent quantitative analysis by gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 280, 351-362.
- HOBSON, L. A., MENZEL, D. W., 1969.  
The distribution of organic particulate matter in the sea and sediments off the east coast of South America. *Limnol. Oceanogr.*, 14, 159-163.
- HONJO, S., 1980.  
Material fluxes and modes of sedimentation in the mesopelagic and bathypelagic zones. *J. Mar. Res.*, 38, 53-97.
- HUANG, W. Y., MENSCHEN, W. G., 1976.  
Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 323-330.
- HUANG, W. Y., MENSCHEN, W. G., 1979.  
Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 739-745.
- HUAULT, M.F., LAFITE, R., DUPONT, J.P., 1994.  
Diatoms as particulate tracers in the water column in the eastern English Channel. *Neth. J. Sea Res.*, 33, 47-56.
- HUNTER, K. A., LISS, P. S., 1977.  
The input of organic materials to the oceans : air-sea interactions and the organic chemical composition of the sea surface. *Mar. Chem.*, 5, 361-380.

IATRIDES, M. C., ARTAUD, J., VICENTE, N., 1983.

Composition en stérols des végétaux marins méditerranéens. *Oceanol. Acta*, 6, 73-77.

ILLIFE, T. M., CALDER, J. A., 1974.

Dissolved hydrocarbons in the eastern Gulf of Mexico Current and the Caribbean Sea. *Deep-Sea Res.*, 21, 481-488.

ITTEKKOT, V., 1988.

Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature*, 332, 436-438.

JONG, V. N. De, 1994.

Wind-driven tidal and annual gross transport of mud and microphytobenthos in the Ems Estuary, and its importance for the ecosystem. In: *Changes in Fluxes in Estuaries: implications from Sciences to Management*, (K. R. Dyer and R. J. Orth, Eds). *Fredensberg: Olsen, Olsen*, pp. 29-40.

JOSEPH, J. D., 1993.

Octadecapentaenoic acid : a biomarker for toxic marine phytoplankton ? *International News Fats, Oils Related Matter*, 4, 534.

KANAZAWA, A., TESHIMA, S. I., 1978.

The occurrence of coprostanol, an indicator of faecal pollution, in sea water and sediments. *Oceanol. Acta*, 1, 39-44.

KARL, D. M., KNAUER, G. A., MARTIN, J. H., 1988.

Downward flux of particulate organic matter in the ocean: a particle decomposition paradox. *Nature*, 332, 438-441.

KATES, M., 1964.

Bacterial lipids. In : *Advances in lipid research* (Paleotti, R., Kritchevsky, D., Eds), Academic Kren, New York, 2, pp. 17-90.

KATTNER, G., KRAUSE, M., TRAHMS, J., 1981.

Lipid composition of some typical North Sea copepods. *Mar. Ecol. Progr. Series*, 4, 69-74.

KATTNER, G., GERCKEN, G., EBERLEIN, K., 1983.

Development of lipids during a spring plankton bloom in the northern North Sea. I. Particulate fatty acids. *Mar. Chem.*, 14, 149-162.

KERSTEN, M., IRION, G., FORSTNER, U., 1991.

Particulate trace metal in surface waters of the North Sea. In: *Heavy metals in the environment* (J. P. Vernet, Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 137-159.

- KNAUER, G. A., MARTIN, J. H., 1981.  
Primary production and carbon-nitrogen fluxes in the upper 1,500 m of the northeast Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 26, 181-186.
- KOLLATUKUDY P. E., WALTON T. J., 1972.  
The biochemistry of plant cuticular lipids. *Prog. Chem. Fats Other Lipids*, 13, 121-175.
- KOLLATUKUDY, P.E., WALTON, T.J., 1973.  
The biochemistry of plant cuticular lipids. *Prog. Chem. Fats and Other Lipids* (Holman, R.T., Ed.), *Pergamon Press, Oxford*, 3, pp. 119-175.
- KOLLATUKUDY, P.E., 1976.  
*Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. New-York:Elsevier.*
- LAANE, R. W. P. M., 1982.  
Chemical characteristics of the organic matter in the waterphase of the Ems-Dollart estuary. *Thèse Doctorat, University of Groningen*, N° 6, 134 p.
- LAFITE, R., 1990.  
Caractérisation et dynamique des particules en suspension dans un domaine marin macrotidal influencé par un estuaire: l'exemple de la Seine orientale (France). *Thèse de Doctorat, Université de Rouen*, 294 p.
- LAFITE, R., SHIMWELL, S. J., NASH, L. A., DUPONT, J-P., HUAULT, M-F., GROCHOWSKI, N., LAMBOY, M., COLLINS, M. B., 1992.  
Suspended material fluxes through the Strait of Dover. *Second annual progress report. June 1991- September 1992, Fluxmanche. MAST 0053-C(EDB)*, pp. 81-106.
- LAJAT, M., SALIOT, A., 1990.  
Sterol composition of suspended matter from the Changjiang estuary and adjacent East China Sea. In: *Biogeochemical study of the Changjiang estuary* (G. Yu, J-M. Martin, J. Zhou, Eds), China Ocean Press, Beijing, pp. 642-666.
- LAUREILLARD, J. , SALIOT, A., 1993.  
Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series. *Mar. Chem.*, 43, 247-261.
- LEE, C., WAKEHAM, S. G., 1989.  
Organic matter in seawater: biogeochemical processes. *Chemical oceanography. Vol. 9.* (Riley, J. P. et Chester, R., Eds), Academic Press, pp. 1-51.
- LE FLOCH, J. F., 1961.  
Propagation de la marée dynamique dans l'estuaire de la Seine et la Seine Maritime. *Thèse, Paris*, 509 p.

LORENZEN, C. J., 1967.

Determination of chlorophyll and pheopigments : spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.*, 12, 343-346.

MACKINNON, M. D., 1981.

The measurement of organic carbon in sea water. In: *Marine organic chemistry* (Duursma, E. K., Dawson, K., Eds), Elsevier, Amsterdam, pp. 415-443.

MARTIN, J.M., MEYBECK, M., SALVADORI, F., THOMAS, A., 1976.

Pollution chimique des estuaires: état actuel des connaissances. *Rap. Sc. Tech., CNEXO*, 22, 286 p.

MANTOURA R. F. C., WOODWARD, E. M. S., 1983.

Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: chemical and geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1293-1309.

MARTY, Y., 1976.

Méthode de dosage des acides gras libres dissous dans l'eau de mer. Application à l'étude de leurs variations dans les eaux de la Rade de Brest. *Thèse de spécialité, Université de Bretagne Occidentale*, 49 p.

MATSUDA, H., KOYAMA, T., 1977.

Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments. I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a fresh water lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 777-783.

MATSUMOTO, G., 1983.

Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments. II: features of fatty acids for polluted and unpolluted waters. *Wat. Res.*, 17, 779-787.

MAXWELL J. R., MACKENZIE A. S., VOLKMAN J. K., 1980.

Configuration at C-24 in steranes and sterols. *Nature*, 286, 694-697.

MAYZAUD, P., CHANUT, J.P., ACKMAN, R.G., 1989.

Seasonal changes of the biochemical composition of marine particulate matter with special reference to fatty acids and sterols. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 56, 189-204.

MAYZAUD, P., CLAUSTRE, H., AUGIER, P., 1990.

Effect of variable nutrient supply on fatty acid composition of phytoplankton grown in an enclosed experimental ecosystem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 60, 123-140.

McCALLEY, D.V., COOKE, M., NICKLESS, G., 1980.

Coprostanol in severn estuary sediments. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 25, 357-381.

McKENNA, J. H., DOERING, P. H., 1995.

Measurement of dissolved organic carbon by wet chemical oxidation with persulfate: influence of chloride concentration and reagent volume. *Mar. Chem.*, 48, 109-114.

MEJANELLE, L., LAUREILLARD, J., FILLAUX, J., SALIOT, A., LAMBERT, C., 1995.

Winter distribution of algal pigments in small- and large-size particles in the northeastern Atlantic. *Deep-Sea Res. 1*, 42, 117-133.

MENZEL, D. W., VACCARO, R. F., 1964.

The measurements of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 9, 138-142.

METCALFE, L. D., SCHMITZ, A. A., 1961.

The rapid preparation of fatty acid esters for gas chromatographic analysis. *Analyt. chem.*, 33, 363-364.

METCALFE, L. D., SCHMITZ, A.A., PELKA, J. R., 1966.

Rapid preparation of fatty acid from lipids for gas chromatographic analysis. *Analyt. Chem.*, 38, 514-515.

MEYBECK, M., CAUWET, G., DESSERTY, S., SOMVILLE, M., GOULEAU, D., BILLEN, G., 1988.

Nutrients (Organic C, P, N, Si) in the eutrophic river Loire, (France) and its estuary. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 27, 595-624.

MICHEL, P., AVERTY, B., NOEL, J., SANJUAN, J., 1993.

Evaluation of dissolved and particulate arsenic flux in the Dover Strait (*Fluxmanche* programme). *Oceanol. Acta*, 16, 585-591.

MILLEMAN, J. D., MEADE, R. H., 1983.

World-wide delivery of river sediment to the oceans. *J. Geol.*, 91 : 1-21.

MORIN, P., 1984.

Evolution des éléments nutritifs dans les systèmes frontaux de l'Iroise: assimilation et régénération; relation avec les structures hydrologiques et les cycles du développement du phytoplancton. *Thèse de Doctorat de Spécialité, Université de Bretagne Occidentale*, 220 p.

NGUYEN, D.K., BRUCHET, A., ARPINO, P., 1994.

High resolution capillary GC-MS analysis of low molecular weight organic compounds in municipal wastewater. *J. of High Res. Chrom.*, 17, 153-159.

- NGUYEN, D.K., BRUCHET, A., ARPINO, P., 1995.  
Determination of sterols in sewage sludge by combined in situ trimethylsilylation/supercritical fluid extraction and GC/MS. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1686-1690.
- NICHOLS, P.D., PALMISANO, A.C., SMITH, G.A., WHITE, D.C., 1986.  
Lipids of the Antarctic sea-ice diatom *Nitzschia cylindrus*. *Phytochemistry*, 25, 1649-1653.
- NICHOLS, P. D., PALMISANO, A. C., RAYNER, M. S., SMITH, G. A., WHITE, D. C., 1990.  
Occurrence of novel C<sub>30</sub> sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom. *Org. Geochem.*, 15, 503-508.
- NISHIMURA, M., KOYAMA, T., 1977.  
The occurrence of stanols in various living organisms and the behaviour of sterols in contemporary sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 379-385.
- NISHIMURA, M., 1982.  
5 $\beta$ -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 423-432.
- OGAWA, H., OGURA, N., 1994.  
Comparison of two methods for measuring dissolved organic carbon in sea water. *Nature*, 356, 696-698.
- OLSON, J. S., GARRELS, R. M., BERNER, R. A., ARMENTANO, T. V., DYER, M. I., TAALON, D. H., 1985.  
The natural carbon cycle. In: *Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle* (J. R. Trabalka, Ed.), US Department of Energy, Washington, DC, pp. 175-213.
- ORCUTT, D. M., PATTERSON, G. W., 1975.  
Sterol, fatty acid and elemental composition of diatoms grown in chemically defined media. *Comp. Biochem. Physiol.*, 50, 579-583.
- PARKES, R. J., TAYLOR, J., 1983.  
The relationship between fatty acid distributions and bacterial respiratory types in contemporary marine sediments. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 16, 173-189.
- PARRISH, C. C., BODENNEC, G., SEBEDIO, J-L., GENTIEN, P., 1993.  
Intra and extra-cellular lipids in culture of the toxic dinoflagellate, *Gyrodinium aureolum*. *Phytochemistry*, 32, 291-295.
- PARSONS, T. R., STEPHEN, K., STRICKLAND, J. D. H., 1961.  
On the chemical composition of eleven species of marine phytoplankters. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 18, 1001-1016.



PELLA, E., COLOMBO, B., 1977.

Simultaneous CHN and S microdetermination by combustion and gas chromatography. *Mikrochimica Acta (Wien)*, 1, 271-286.

PELTZER, E. T., FRY, B., DOERING, P. H., McKENNA, J. H., NORRMAN, B., ZWEIFEL, U. L., 1996.

A comparison of methods for the measurement of dissolved organic carbon in natural waters. *Mar. Chem.*, 54, 85-96.

PERILLO, G. M. E., 1989.

New geodynamic definition of estuaries. *Rev. Geofis.*, 31, 281-287.

PERILLO, G. M. E., 1995.

Geomorphology and sedimentology of estuaries: an introduction. In: *Geomorphology and sedimentology of estuaries. Developments in sedimentology* (G. M. E. Perillo, Ed.), Elsevier Sciences B.V, pp. 1-16.

PERRY, G. J., VOLKMAN, J. K., JOHNS, R. B., BAVOR, H. J. Jr., 1979.

Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochim. cosmochim. Acta*, 43, 1715-1725.

PINGREE, R. D., GRIFFITHS, D. K., 1978.

Tidal fronts on the shelf seas around the British Isles. *J. Geophys. Res.*, 83, 4615-4622.

POCKLINGTON, R., LEONARD, J.D., CREWE, N.F., 1987.

Le coprostanol comme indicateur de la contamination fécale dans l'eau de mer et les sédiments marins. *Oceanol. Acta*, 10, 83-89.

POHL, P., 1982.

Lipids and fatty acids of microalgae. *CRC handbook of biosolar resources*, 1, 383-404.

PRAHL, F. G., EGLINTON, G., CORNER, E. D. S., O'HARA, S. C. M., FORSBERG, T. E. V., 1984.

Changes in plant lipids during passage through the guts of *Calanus*. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 64, 317-334.

PRAHL, F. G., EGLINTON, G., CORNER, E. D. S., O'HARA, S. C. M., 1985.

Faecal lipids released by fish feeding on zooplankton. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 65, 547-560.

PRAHL, F. G., COBLE, P. G., 1994.

Input and behavior of dissolved organic carbon in the Columbia River Estuary. In: *Changes in Fluxes in Estuaries: implications from Sciences to Management*, (K. R. Dyer and R. J. Orth, Eds), *Fredensberg: Olsen, Olsen*, pp. 451-458.

PRITCHARD, D. W., 1952.

Salinity distribution and circulation in the Chesapeake Bay estuarine system. *J. Mar. Res.*, 11, 106-123.

PRITCHARD, D. W., 1955.

Estuarine circulation patterns. *Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, 81, 1-11.

QUEMENEUR, M., 1992

Devenir des acides gras et des stérols issus des effluents urbains après leur rejet dans les environnements littoraux. *Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, Brest*, 231 p.

QUEMENEUR, M., MARTY, Y., 1992.

Sewage influence in a macrotidal estuary: fatty acid and sterol distributions. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 34, 347-363.

QUEMENEUR, M., MARTY, Y., 1994.

Fatty acids and sterols in domestic wastewaters. *Wat. Res.*, 28, 1217-1226.

RAJENDRAN, N., SUWA, Y., URUSHIGAWA, Y., 1993.

Distribution of phospholipid ester-linked fatty acid biomarkers for bacteria in the sediment of Ise Bay, Japan. *Mar. Chem.*, 42, 39-56.

READMAN, J. W., PRESTON, M. R., MANTOURA, R. F. C., 1986.

An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. *Mar. Poll. Bull.*, 17, 298-308.

READMAN, J. W., MANTOURA, R. F. C., GOUGH, M. A., LLEWELLYN, C. A., CARUSO BIGEGO, M., 1989.

Distribution and inputs of terrestrial and faecal molecular organic markers and photosynthetic pigments in the Rhone delta and gulf of Lions. *Wat. Pollut. Res. Reports*, 13, 162-172.

REED, D. J., DONOVAN, J., 1994.

The character and composition of the Columbia River estuarine turbidity maximum. In : *Changes in Fluxes in Estuaries: implications from Sciences to Management*, (K. R. Dyer and R. J. Orth, Eds), *Fredensberg: Olsen, Olsen*, pp. 445-450.

REID, P. C., LANCELOT, C., GIESKES, W. W. C., HAGMEIER, E., WEICHART, G., 1990.

Phytoplankton of the North Sea and its dynamic: a review. *Neth. J. Sea Res.*, 26, 295-331.

RELEXANS, J. C., ETCHEBER, H., 1982.

Cycles saisonniers de la matière organique à la limite amont de l'estuaire de la Gironde. *C. R. Académie Sciences Paris*, 294, D861-864.

RELEXANS, J. C., MEYBECK, M., BILLEN, G., BRUGEAILLE, M., ETCHEBER, H., SOMVILLE, M., 1988.

Algal and microbial processes involved in particulate organic matter dynamics in the Loire estuary. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 27, 625-644.

REUTER, J. H., 1981.

Chemical interactions involving the biosphere and fluxes of organic material in estuaries. In: *River input to ocean systems* (J-M. Martin, D. Burton, D. Eisma, Eds), UNEP et UNESCO, pp. 239-242.

RHEAD, M. M., EGLINTON, G., DRAFFAN, G. H., 1971.

Conversion of oleic acid to saturated fatty acids in Severn estuary sediments. *Nature*, 232, 327-330.

ROBINSON, N., EGLINTON, G., BRASSELL, S. C., CRANWELL, P. A., 1984.

Dinoflagellate origin for sedimentary 4 $\alpha$ -methylsteroids and 5 $\alpha$ (H)-stanols. *Nature*, 308, 439-442.

SALLOT, A., LORRE, A., MARTY, J.C., SCRIBE, P., TRONCZYNSKY, J., MEYBECK, M., DESSERTY, S., MARCHAND, M., CAPRAIS, J.C., CAUWET, G., ETCHEBER, H., RELEXANS, J.C., EWALD, M., BERGER, P., BELIN, C., GOULEAU, D., BILLEN, G., SOMVILLE, M.-GROUPE DE GEOCHIMIE ORGANIQUE DU GRECO I.C.O., 1984.

Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien: stratégies d'échantillonnage et de recherche élaborées en Loire, France. *Oceanol. Acta*, 7, 191-207.

SALLOT, A., TRONCZYNSKI, J., SCRIBE, P., LETOLLE, R., 1988.

The application of isotopic and biogeochemical markers to the study of the biochemistry of organic matter in a macrotidal estuary, The Loire, France. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 27, 645-669.

SALLOT, A., LAUREILLARD, J., SCRIBE, P., SICRE, M. A., 1991.

Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. *Mar. Chem.*, 36, 233-248.

SALLOT, A., 1994.

Biogéochimie organique marine. Notes de cours. *Océanis*, 20, 197 p.

SALOMON, J-C., BRETON, M., 1993.

An atlas of long-term currents in the Channel. *Oceanol. Acta*, 16, 439-448.

SALOMON, J-C., BRETON, M., GUEGUENIAT, P., 1993.

Computed residual flow through the Dover Strait. *Oceanol. Acta*, 16, 449-455.

- SCHULTZ, D.J., CALDER, J.A., 1976.  
Organic carbon  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  variations in estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 381-385.
- SCRIBE, P., FILLAUX, J., LAUREILLARD, J., DENANT, V., SALIOT, A., 1991.  
Fatty acids as biomarkers of planktonic inputs in the stratified estuary of the Krka river, Adriatic Sea: relationship with pigments. *Mar. Chem.*, 32, 299-312.
- SHARP, J. H., 1973.  
Sizes class of organic carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 18, 441-447.
- SHARP, J. H., BENNER, R., BENETT, L., CARLSON, C. A., FITZWATER, S. E., PELTZER, E. T., TUPAS, L. M., 1995.  
Analyses of dissolved organic carbon in seawater: the JGOFS EqPac methods comparison. *Mar. Chem.*, 48, 91-108.
- SHIFRIN, N. S., CHISHOLM, S. W., 1981.  
Phytoplankton lipids: interspecific differences and effects of nitrate, silicate and light-dark cycles. *J. Phycol.*, 17, 374-384.
- SHOLKOVITZ, E. R., BOYLE, E. A., PRICE, N. B., 1978.  
The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. *Earth Sc. Letters*, 40, 130-136.
- SICRE, M.A., TIAN, R.C., BROUELLE, I., SALIOT, A., 1993a.  
Aquatic distribution of 4-desmethyl sterols in the Chang Jiang estuary, China. *Mar. Chem.*, 42, 11-24.
- SICRE, M.A., BROUELLE, I., LORRE, A., SALIOT, A., 1993b.  
Sources and transport of particulate hydrocarbons in the meso-tidal Changjiang estuary. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 37, 557-573.
- SICRE, M.A., TIAN, R.C., SALIOT, A., 1994.  
Distribution of sterols in the suspended particles of the Chang Jiang estuary and adjacent East China Sea. *Org. Geochem.*, 21, 1-10.
- SMALL, L. F., MORGAN, S. R., 1994.  
Phytoplankton attributes in the turbidity maximum of the Columbia River Estuary, US. In: *Changes in Fluxes in Estuaries: implications from Sciences to Management*, (K. R. Dyer et R. J. Orth, Eds), *Fredensberg: Olsen, Olsen*, pp. 466-472.



SMITH, D. J., EGLINTON, G., 1983.

The lipid chemistry of an interfacial sediment from the Peru continental shelf: fatty acids, alcohols, aliphatic ketones and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2225-2232.

STATHAM, P. J., AUGER, Y., BURTON, J. D., CHOISY, P., FISCHER, J-C., JAMES, R. H., MORLEY, N. H., OUDDANE, B., PUSKARIC, E., WARTEL, M., 1993.

Fluxes of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn through the Strait of Dover into the southern North Sea. *Oceanol. Acta*, 16, 541-552.

SUGIMURA, Y., SUZUKI, Y., 1988.

A high temperature catalytic oxidation method for non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Mar. Chem.*, 24, 105-31.

SUZUKI, Y., 1993.

On the measurement of DOC and DON in seawater. *Mar. Chem.*, 41, 287-288.

TAKADA, H., FARRINGTON, J. W., BOTHNER, M. H., JOHNSON, C. G., TRIPP, B. W., 1994.

Transport sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at deep water dump site 106. *Env. Sci. Technol.*, 28, 1062-1072.

TEXIER, H., LAFITE, R., DUPONT, J.P., FIRMIN, V., GADEL, F., SERVE, L., CHARRIERE, B., 1993.

Organic matter transport across a macrotidal estuary gradient : the Seine estuary, France. *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 27, 405-413.

THOMAS, J-P., BRUN, A., BONINE, J-P., 1977.

Importance for the reproductibility of chromatographic separations and application to the experimental determination of mobile phase polarity. *J. Chrom.*, 139, 21-43.

THOMAS, J-P., BRUN, A., BONINE, J-P., 1979.

L'utilisation des solvants isohydriques en chromatographie d'absorption. *Analisis*, 7, 210-231.

THOMPSON, R. H. Jr., PATTERSON, G., THOMPSON, M. J., SLOVER, H. T., 1981.

Separation of pair of C-24 epimeric sterols by glass capillary gas liquid chromatography. *Lipids*, 16, 694-699.

THOUMELIN, G., 1988.

Décomposition de la matière organique dans les eaux côtières : étude en laboratoire de la biodégradation d'effluents urbains. *Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale*, 181 p.

- THOUMELIN, G., BODINEAU, L., WARTEL, M., 1996.  
Origin and transport of organic matter across the macrotidal Seine estuary: fatty acids and sterols variations. *Sous presse in Mar. Chem.*
- TIAN, R.C., SICRE, M.A., SALIOT, A., 1992.  
Aspects of the geochemistry of sedimentary sterols in the Chang Jiang estuary. *Org. Geochem.*, 18, 843-850.
- TRONCZYNSKI, J., MARTY, J.C., SCRIBE, P., SALIOT, A., 1986.  
Dissolved and particulate hydrocarbons in the Loire estuary, from the riverine zone to the external estuary : budget at different seasons. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 169-187.
- VOLKMAN, J. K., JOHNS, R. B., GILLAN, F. T., PERRY, G. J., 1980.  
Microbial lipids of an intertidal sediment - I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1133-1143.
- VOLKMAN, J. K., GILLAN, F. T., JOHNS, R. B., EGLINTON, G., 1981.  
Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1817-1828.
- VOLKMAN, J.K., 1986.  
A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 11, 463-477.
- VOLKMAN, J. K., JEFFREY, S.W., NICHOLS, P. D., ROGERS, G. I., GARLAND, C. D., 1989.  
Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 128, 219-240.
- VOLKMAN, J. K., KEARNEY, P. S., JEFFREY, S.W., 1990.  
A new source of 4-methyl sterols and 5 $\alpha$ (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. *Org. Geochem.*, 15, 489-497.
- VOLKMAN, J. K., BARRETT, S. M., DUNSTAN, G. A., JEFFREY, S.W., 1994.  
Sterol biomarkers for microalgae from the green algal class Prasinophyceae. *Org. Geochem.*, 21, 1211-1218.
- WADA, E., MINAGAWA, M., MIZUTANI, H., TSUJI, T., IMAIZUMI, R., KARASAWA, K., 1987.  
Biogeochemical studies on the transport of organic matter along the Otsuchi river Watershed, Japan. *Estuar., Coast. Shelf Sc.*, 25, 321-336.
- WAFAR, M., LE CORRE, P., 1981.  
Evolution saisonnière de la matière organique dissoute dans les eaux côtières de la Manche occidentale (Baie de Morlaix). Evolution simultanée du carbone, de l'azote et du phosphore organiques dissous. *CNEXO (Actes Colloq.)* 14, 47-66.

WAKEHAM, S.G., FARRINGTON, J.W., GAGOSIAN, R. B., LEE, C., De BAAR, H., NIGRELLI, G. E., TRIPP, B. W., SMITH, S. O., FREW, N. M., 1980.

Organic matter fluxes from sediment traps in the equatorial Atlantic Ocean. *Nature*, 286, 798-800.

WAKEHAM, S.G., LEE, C., FARRINGTON, J.W., GAGOSIAN, B., 1984.

Biogeochemistry of particulate organic matter in the oceans: results from sediment trap experiments. *Deep-Sea Res.*, 31, 509-528.

WAKEHAM, S.G., 1987.

Steroid geochemistry in the oxygen minimum of the eastern tropical north Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3051-3069.

WAKEHAM, S.G., CANUEL, E. A., 1988.

Organic geochemistry of particulate matter in the eastern tropical North Pacific Ocean: implications for particle dynamics. *J. Mar. Res.*, 46, 183-213.

WAKEHAM, S.G., 1989.

Reduction of stenols in particulate matter at oxic-anoxic boundaries in sea water. *Nature*, 342, 787-790.

WAKEHAM, S.G., BEIER, J.A., 1991.

Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black sea. *Deep-Sea Res.*, 38, S943-S968.

WALKER, R.W., WUN, C.K., LITSKY, W., 1982.

Coprostanol as an indicator of fecal pollution. *CRC Critical Revue of Environment Control*, 12, 91-112.

WANGERSKY, P. J., 1972.

The cycle of organic carbon in seawater. *Chimica*, 26, 559-564.

WILLIAMS, P. J. LeB., 1969.

The wet oxidation of organic matter in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 14, 292-297.

WILLIAMS, P. J. LeB., 1975.

Biological and chemical aspects of dissolved organic material in sea waters. In: *Chemical oceanography*, (J. P. Riley et G. Skirrow, Eds), London: Academic Press, 2, pp. 301-63.

WILLIAMS, P. J. LeB., 1981.

Primary productivity and heterotrophic activity in estuaries. In: *River input to ocean systems* (J-M. Martin, J. D. Burton, D. Eisma, Eds), UNEP et UNESCO, pp. 243-258.

WILLIAMS, P. J. LeB., 1993.

DOC subgroup report. *Mar. Chem.*, 41, 11-21.

WILLIAMS, P. M., DRUFFEL, E. R. M., 1987.

Radiocarbon in dissolved organic carbon in the central north Pacific Ocean. *Nature*, 330, 246-248.

YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W., VELTKAMP, D. J., CRETNEY, W. J., 1995.

Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary-integration of multivariate and biomarker approaches. *Mar. Chem.*, 49, 1-50.



**ANNEXES**

•**annexe I:** publication: Bodineau, L., Thoumelin, G., Wartel, M., Fischer, J-C., 1996b. Particulate organic matter characterization in the Channel; Fatty Acids and Sterols variations. In: *Hydrologie dans les pays celtiques*, (INRA, Ed.), Paris, pp. 397-406.

•**annexe II:** variations des AG et ST totaux, particulaires et dissous obtenues à la B26 (**II.1** et **II.3**) et à la BdS (**II.2**).

•**annexe III:** variations du COP, des AG et ST totaux pour les 3 séries de mesure (B26: crue et étiage; BdS: crue). Variations de certains AG et ST spécifiques particulaires (en % des AG et ST totaux).

## **Particulate organic matter characterization in the Channel ; Fatty Acids and Sterols variations**

L. BODINEAU, G. THOUMELIN, M. WARTEL, J.C FISCHER

*Lab. Chimie Analytique et Marine, USTL, C8 2<sup>ème</sup> étage, 59655 Villeneuve d'Ascq-Cedex*

### **RESUME**

L'étude de la matière organique particulaire a été réalisée le long d'un transect entre Cherbourg et l'île de Wight, en septembre et novembre 1994. En considérant les distributions en carbone organique particulaire (COP), 3 zones ont pu être distinguées : les eaux côtières anglaises (concentrations les plus importantes), les eaux centrales (concentrations les plus faibles) et les eaux côtières françaises qui présentent des teneurs intermédiaires. Grâce aux marqueurs lipidiques, trois sources de matière organique particulaire ont été identifiées : le phytoplancton, les bactéries et les végétaux terrestres. Les activités phytoplanctonique et bactérienne sont plus importantes en septembre qu'en novembre, en particulier dans les eaux côtières. D'autre part, les apports terrigènes, restreints à la côte en septembre, sont identifiés sur tout le transect en novembre, en particulier pour les eaux du fond.

### **DIVERRAÑ**

An danvez organek granek a zo bet studiet a hed ul linenn etre Cherbourg hag Enezenn Wight e miz gwenholon ha miz du 1994. Teir zachennad dishañval a zo bet anataet dre variañs paoterioù ar c'harbon organek granek : dourioù tost da aod Breizh-Veur (ar paoterioù brasañ enne), an dourioù kreiz (ar paoterioù bihannañ enne) ha dourioù tost da aod Bro-C'hall (get paoterioù etre). Teir mammennoù danvez organek a zo bet anataet dre zielfennadur merkerioù lipidek a zo (trenkennoù druz, sterolioù) : ar fitoplankton, ar bakteri hag ar plantoù douarel. Oberiantoc'h eo ar fitoplankton hag ar bakteri e miz gwenholon evit e miz du, dreist-holl e dourioù tost d'an aod. N'eo ket bet kavet produioù ar plant douarel nemet tost d'an aod e miz gwenholon, met kavet int bet e peb lec'h e miz du, dreist-holl en dourioù a-us d'ar foñs.

## INTRODUCTION

Organic matter (OM) in seawater may have a marine or terrestrial origin. The autochthonous marine OM is constituted by living organisms, mainly phytoplankton and by their detritus. The allochthonous OM essentially comes from continents. This OM is produced by photosynthetic plants, and also by anthropogenic activity (urban, industrial, agriculture and wastes).

While in oceanic waters, allochthonous inputs are negligible, in coastal waters both terrestrial and marine OM are found. Therefore it is of first importance to identify the different sources of OM and to evaluate their respective importance. From another point of view the fate of terrestrial OM in coastal areas is poorly understood.

Some fatty acids (FA) and sterols (ST) are specific of terrestrial plants, bacteria, phytoplanktonic organisms (Volkman, 1986 ; Volkman *et al.*, 1989). They can be used as biomarkers to identify the different sources of OM in seawater (Saliot *et al.*, 1991). This lipid biomarker approach coupled with the determination of particulate organic carbon was employed to study OM characteristics in the central part of the Channel along a transect between Cherbourg and the Isle of Wight. This was part of the FLUXMANCHE II project.

## EXPERIMENTAL

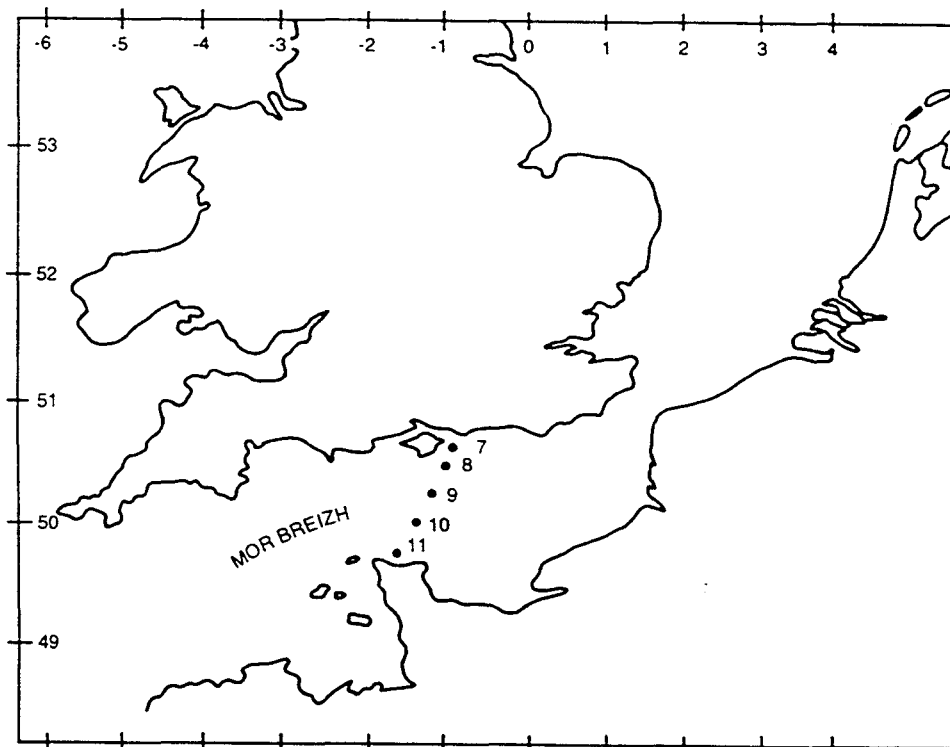


Figure 1.- Location of sampling stations (7 to 11) (Mor Breizh: the Channel in Breton language)

The Channel is an area of transfert of dissolved and particulate material to the North Sea. It is characterized dominantly by tidal hydrodynamics and meteorological forcing. On both sides of the Channel, there are many tidally induced gyres, for examples near the Isle of Wight, and around the Channel Islands near the Cap de La Hague. The latter ones, as shown by mathematical modeling, tend to persist in all weather situations (Salomon & Breton, 1993).

Seawater samples have been collected during the GEDYMAC survey in September 1994 and the DYMANCH survey in November 1994 at 5 stations between Cherbourg and the Isle of Wight (Fig. 1). Particulate organic carbon was measured by means of an elemental analyser. Specific lipidic compounds (FA and ST) were determined following a three steps process : extraction of the lipidic fraction, then separation with HPLC and quantification by GC and GC/MS. Injections were made on standard capillary columns (30 m long, 0.2 and 0.32  $\mu\text{m}$  internal diameter) with apolar phase for ST (HP5 ultra 2), polar phase for FA (HP FFAP).

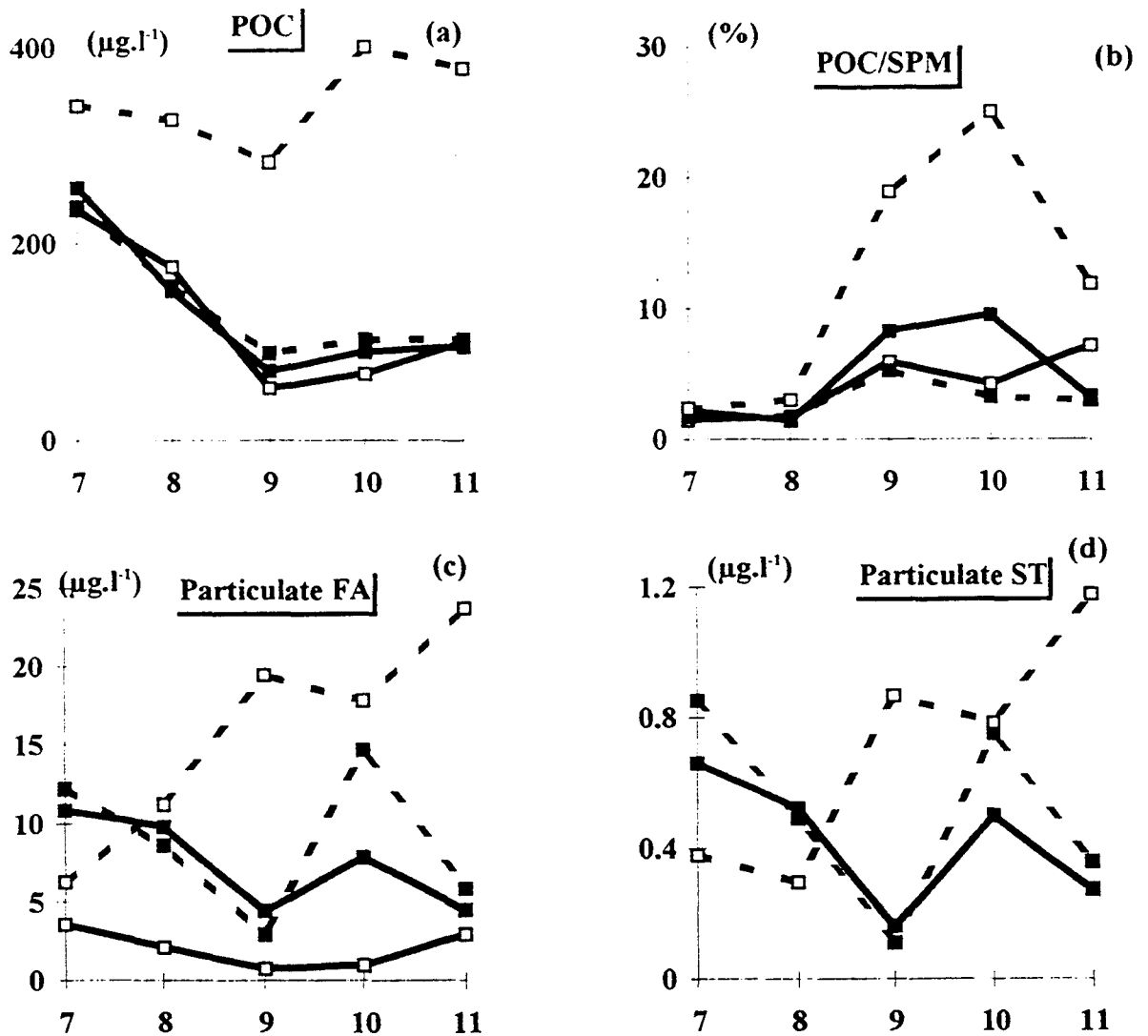


Fig. 2 : Mean characteristics of the particulate organic matter (POM) in September and in November. Variations of particulate organic carbon in  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (a), POC percentages relatively to SPM (b) and total particulate FA (c) and ST (d) in  $\mu\text{g.l}^{-1}$  at the 5 sampling stations (September : —■— surface, - - ■ - - bottom ; November : —□— surface, - - □ - - bottom).

Usually, FA are designated as n:px with n number of carbons in the aliphatic chain, p number of double bonds and x position of the first double bond from the methyl end of the molecule. All additional bonds in polyunsaturated FA are methylene interrupted. The prefixes i and a indicate iso and anteiso branching of a methyl group at the penultimate and antepenultimate carbon from the terminal methyl group.

## RESULTS

### Mean characteristics of particulate organic matter

Particulate organic carbon (POC) concentrations are presented for surface and bottom waters (Fig. 2a) for September and November. They vary between 50 and 260  $\mu\text{g.l}^{-1}$  for the surface waters and 90-400  $\mu\text{g.l}^{-1}$  for the bottom ones. During a period of weak winds (4-5  $\text{m.s}^{-1}$ ), e.g. September, POC concentrations are similar for the 2 depths. Decreasing gradients from the coast to the open-sea are observed, especially on the English side. In November, high POC values are recorded for bottom waters comparing to those for surface ones. Stronger winds (8-9  $\text{m.s}^{-1}$ ) have occurred and probably induced more important resuspension at the seabed level. Three zones can be distinguished for bottom and surface waters :

- the English coastal zone (stations 7 and 8) where the highest concentrations of POC are mainly observed.
- the central waters (station 9) with the lowest concentrations.
- the coastal area along the French side (stations 10 and 11) with intermediate values.

In November, however, the highest POC concentrations in bottom waters are found at these two stations.

In September, POC percentages relatively to the suspended particulate matter (SPM) vary between 1.4 to 9.5 % of the SPM load (Fig. 2b). In November, POC percentages attain unexpectedly high values (10-25 %) in central and French bottom waters.

Total particulate FA and ST variations are more or less similar to those of POC (Fig. 2c, d). However, in September on the French side, at station 10, high concentrations of FA and ST are noticeable, especially in bottom waters. In November, very low values have been determined in surface waters comparing to those in bottom waters. For the latter, high concentrations are found at stations 9, 10 and 11. If total particulate FA and ST are expressed as POC percentages, after converting in carbon-equivalent, similar percentages are observed in surface and bottom waters in September (4.8 and 0.3 % on average for FA and ST, respectively). In November, the proportions of FA and ST are lower than those determined in September (2.5 and 0.2 % on average for FA and ST respectively). This is probably due to a lower phytoplanktonic abundance.

## Identification of the different sources of particulate organic matter

### **Planktonic source**

Polyunsaturated FA (PUFA) are often the major FA in phytoplankton and zooplankton species (Chuecas & Riley, 1969 ; Kattner & Krause, 1989 ; Volkman *et al.*, 1989) and can be used as planktonic markers. In the western part of the Channel, diatoms and nanoflagellates are found throughout the year (L'Helguen *et al.*, 1993). In September, higher values of planktonic markers (Fig. 3a) are found in surface English coastal waters (about 35 % of total FA) than in French ones (8-15 % of total FA). Low or nil values are found in central waters. The 16:17/16:0 ratio (Fig. 3b), can be used as an indicator of diatom abundance (Claustre *et al.*, 1992). The higher values of this ratio on the English side (0.5-0.7) than on the French side (0.15-0.3) indicate that diatoms are more abundant along the English coast. Globally, similar variations are observed in bottom waters and this is due to the homogeneity of the water column. However, at station 11, the bottom waters are richer in PUFA than the surface ones.

In November, more complex variations are observed. Percentages of PUFA are smaller than 5 % of total FA (Fig. 3c) and indicate a strong decrease of the biological activity at this time. As shown by the low values of the 16:17/16:0 ratio (Fig. 3d), diatom abundance is greatly depleted.

### **Bacterial source**

Branched FA (iso and anteiso 15:0 and 17:0) are commonly found in bacterial lipids (Perry *et al.*, 1979 ; Volkman *et al.*, 1980) and used as markers of the bacterial biomass. Cis-vaccenic (18:17) is the dominant monounsaturated C18 compound in bacteria, and has also been used as bacterial indicator (Gillan *et al.*, 1981). 18:17 and branched 15:0 and 17:0 FA probably characterize two different bacterial populations because bacteria can be classified as either straight chain or branched chain FA producers (Kates, 1964 ; Gillan & Hogg, 1984).

In September (Fig. 4a, b), higher proportions of bacterial markers are found in coastal waters, especially at station 11 (surface and bottom waters). Low or nil contributions are observed for central waters (station 9) with an exception for branched FA in surface waters (Fig. 4a). In November (Fig. 4c), rather similar percentages are determined for branched FA in bottom and surface waters. However, it is worth noting an enrichment relative to POC for this bacterial component in the bottom samples (0.1 % of POC) comparing to 0.05 % of POC in

## PLANKTONIC MARKERS

September 1994

November 1994

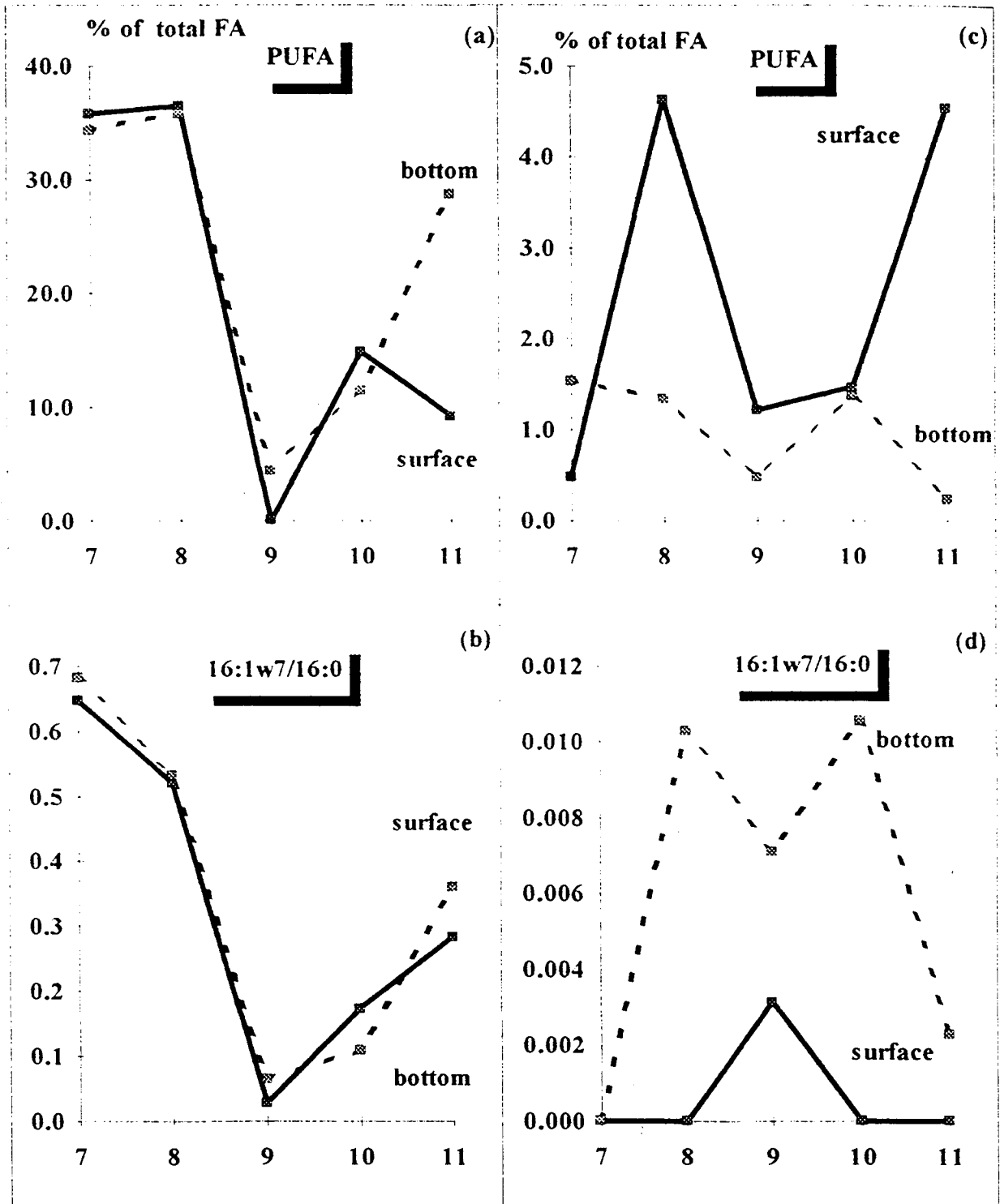


Fig. 3 : Planktonic markers variations in September (a, b) and in November (c, d) in particles collected from surface and bottom waters ( PUFA : polyunsaturated fatty acid).

## BACTERIAL MARKERS

September 1994

November 1994

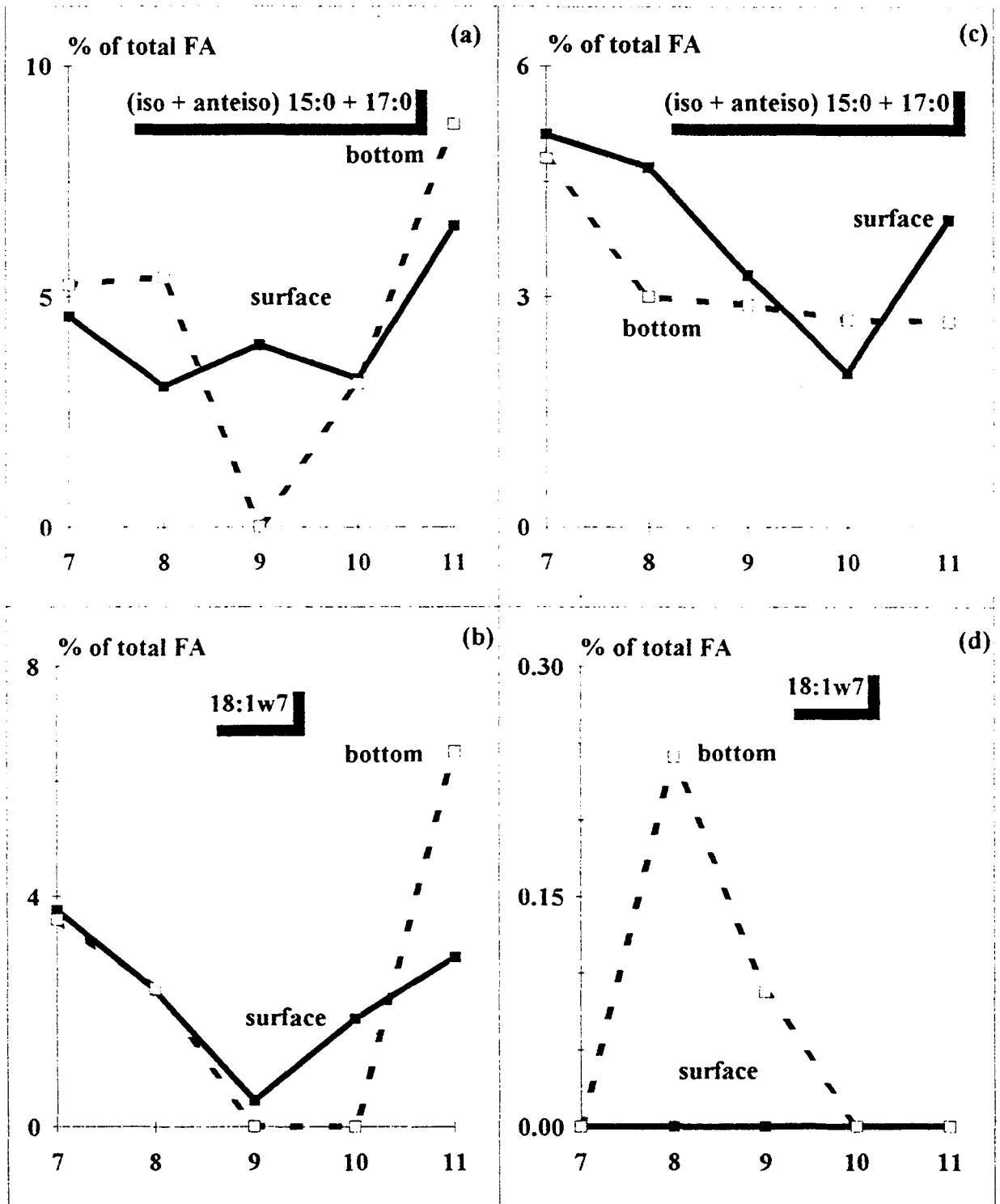


Fig. 4 : Bacterial markers variations in September (a, b) and November (c, d) in particles collected from surface and bottom waters (Branched FA and 18:1w7 are expressed as percent of total FA).



## TERRESTRIAL MARKERS

September 1994

November 1994

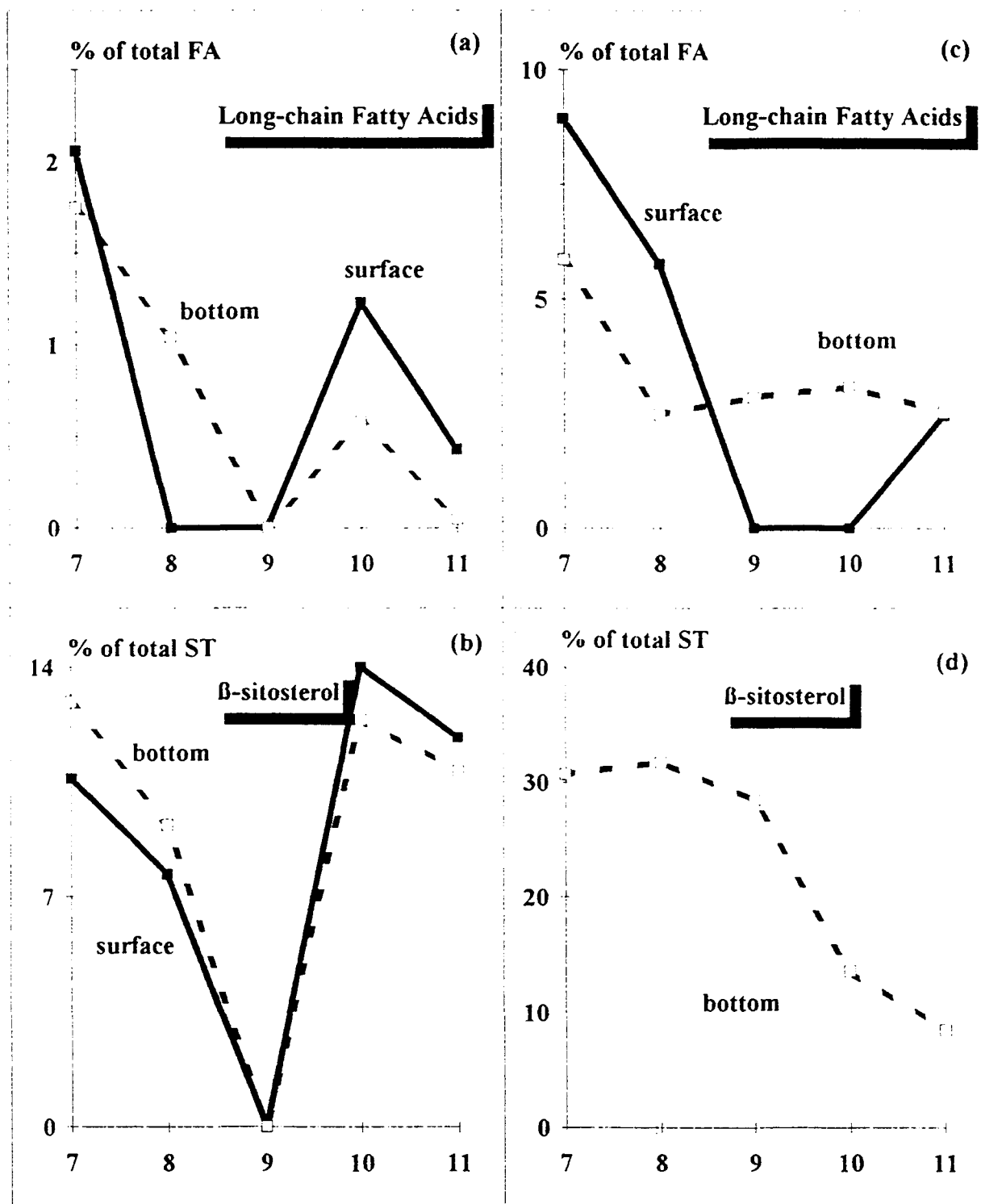


Fig. 5 : Terrestrial markers variations during September (a, b) and November (c, d) in particles collected from surface and bottom waters (Long-chain FA and  $\beta$ -sitosterol are expressed as percent of total FA and ST respectively).

surface waters. 18:17 is only detected, but with low amounts, in bottom waters at stations 8 and 9 (Fig. 4d).

Microbiological fingerprint indicated by branched FA is relatively constant for both sampling periods. On the other hand, the important decrease of 18:17 percentages in November indicate that the corresponding bacterial fingerprint disappears rapidly. This is possibly due to the low amount of the labile detritic organic matter, especially of phytoplanktonic origin.

### **Terrestrial source**

Long chain FA with more than 24 carbon atoms are characteristic of continental-derived material sources (Saliot *et al.*, 1991) because of their presence in cuticular waxes of higher plants (Kollatukudy & Walton, 1972). In this range, the FA with even number of carbons predominate largely over those with odd number of carbons. Among sterols, -sitosterol is the major sterol found in higher vascular plants, with lower amounts of campesterol and stigmasterol. -sitosterol (24-ethylcholest-5-en-3-ol) variations must be taken with caution. Two epimers exist : 24-ethylcholest-5-en-3-ol which is mainly of marine origin and 24-ethylcholest-5-en-3-ol which is mainly of terrestrial origin (Volkman, 1986). These compounds were coeluted through the standard capillary columns we used.

In September, we observe low proportions of long-chain FA in English and French surface coastal waters (Fig. 5a). No long chain FA are found in the central waters (station 9), illustrating the fact that no significant terrestrial plant organic matter input does reach in the center of the Channel in September. -sitosterol variations are globally similar to those of long-chain FA (Fig. 5b) with decreasing proportions from stations 7 to 9 and with relatively high proportions at station 10 (surface and bottom). Thus particulate -sitosterol may have at least partly a terrestrial origin. However, part of it in coastal stations (7, 8, 10 and 11) may also be produced by phytoplankton species. The high percentages relatively to POC calculated (surface data only) for station 10 (0.1 and 0.07 % of POC for long chain FA and -sitosterol respectively) would indicate a higher terrestrial input at this station comparing to station 11 (0.03 % of POC for both long chain FA and -sitosterol) which is the nearest to the French coast. The continental input at station 10 may be brought by waters coming from the Norman-Breton Gulf *via* the tidally induced gyres located in this area.

In November, the highest proportions (in surface) of long-chain FA (Fig. 5c) are recorded near the English side (stations 7 and 8) and to a lesser extent on the French side (station 11). For bottom waters, these terrestrial biomarkers are found for each station, even in central waters (station 9), with a more important contribution relatively to total FA than in September (Fig. 5a). The presence of -sitosterol in all bottom samples tend to confirm a

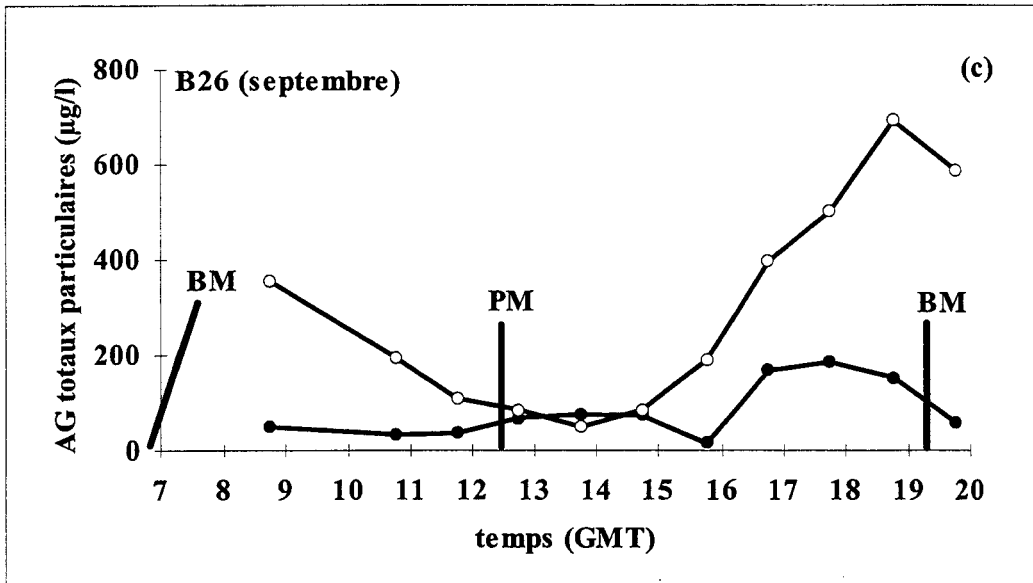
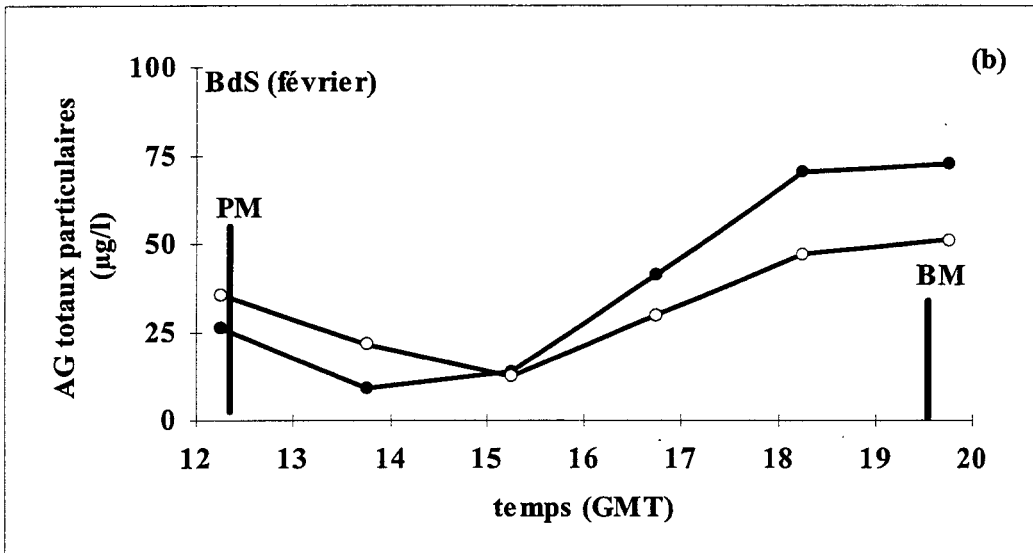
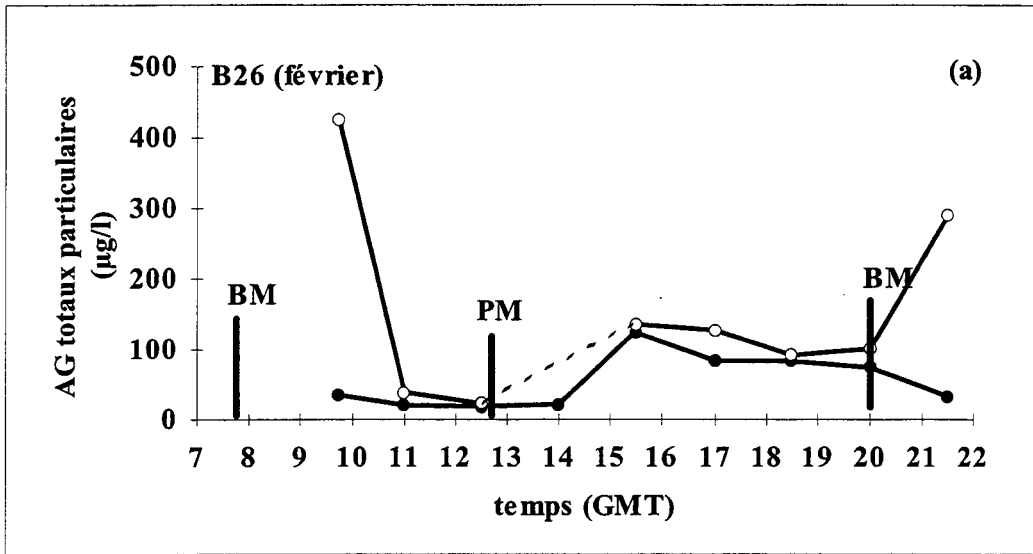
terrestrial land-derived material input. This input could be due to lateral transfert either coming from the English or from the French side.

## ACKNOWLEDGEMENTS

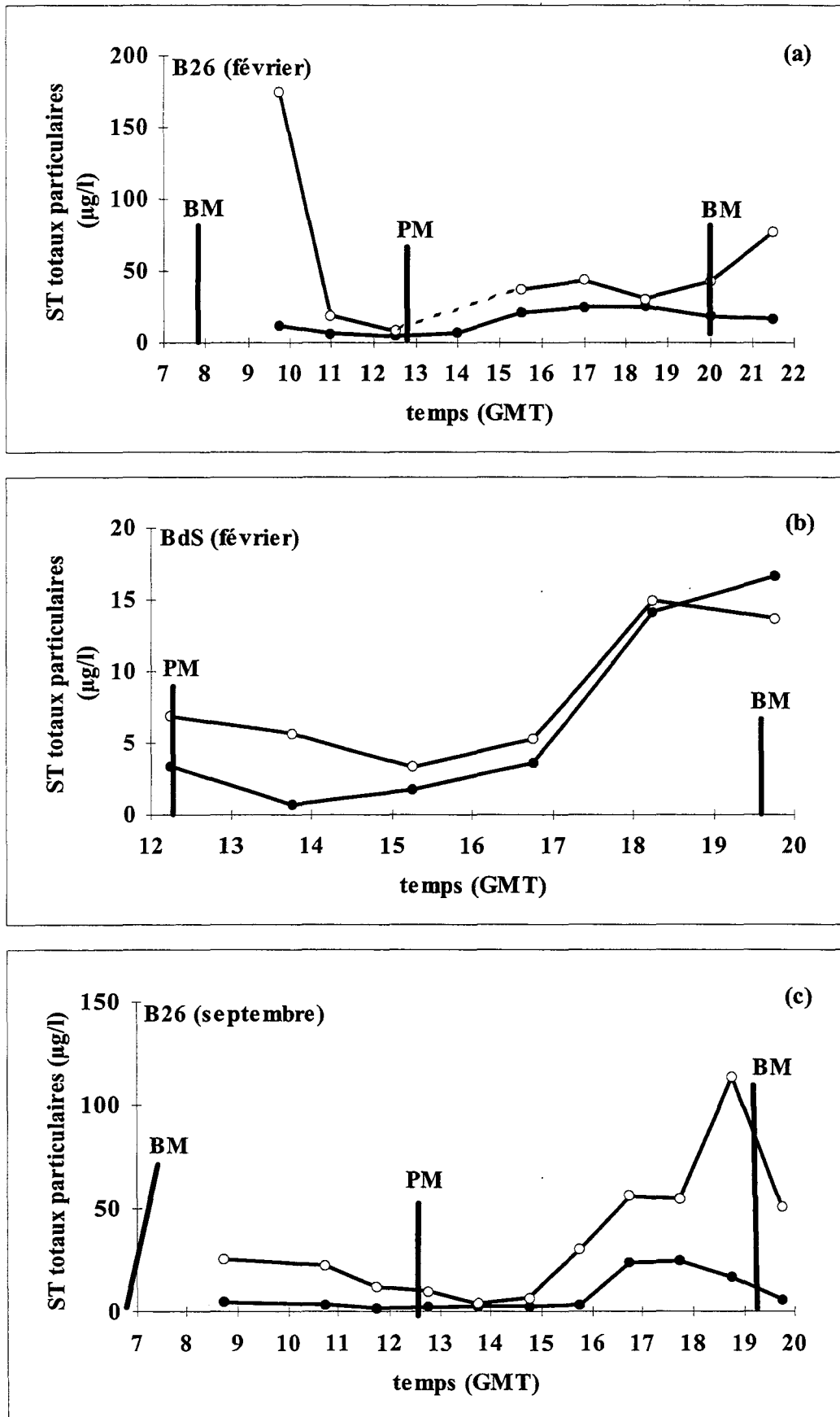
This study was supported by the EEC FLUXMANCHE program (MAS2-CT94-0089). The Centre National de la Recherche Scientifique and the Region Nord-Pas de Calais are gratefully thanked for a financial support for one of us (LB).

## REFERENCES

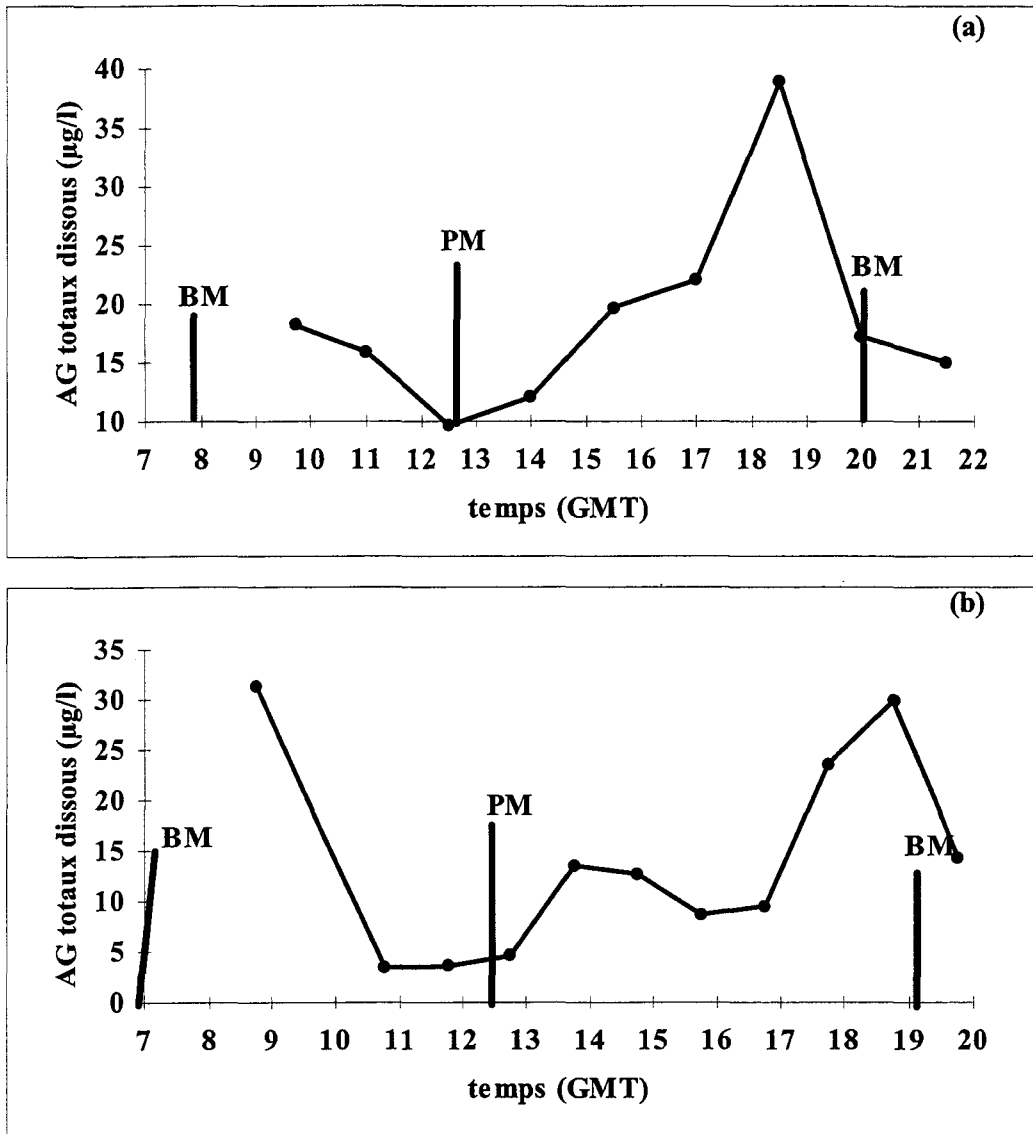
- CHUECAS L. & RILEY J. P. (1969) *Components of fatty acids of the total lipids of some marine phytoplankton*. J. mar. biol. Ass. U.K., 49, 97-116.
- CLAUSTRE H., POULET S.A., WILLIAMS R., BEN-MLIH F., MARTIN-JEZEQUEL V. & MARTY J-C. (1992) *Relationship between the qualitative nature of particles and copepod faeces in the Irish Sea*. Mar. Chem., 40, 231-248.
- GILLAN F. T., JOHNS R. B., VERHEYEN T. V., NICHOLS P. D., ESDAILE R. J. & BAVOR H. J. JR (1981) *Monounsaturated fatty acids as specific bacterial markers in marine sediments*. In : *Advances in Organic Geochemistry* (ed. by M. Bjoroy)(New-York), 198-206.
- GILLAN F. T. & HOGG R. W. (1984) *A method for estimation of bacterial biomass and community structure in mangrove-associated sediment*. J. Microbiol. Methods 2, 275-293.
- KATES M. (1964) *Bacterial lipids*. In : *Advances in lipid research* (ed. by R. Paleotti & D. Kritchevsky)(New York), 17-90.
- KATTNER G. & KRAUSE M. (1989) *Seasonal variations of lipids (wax esters, fatty acids and alcohols) in Calanoids Copepods from the North Sea*. Mar. Chem. 26, 261-275.
- KOLLATUKUDY P. E. & WALTON T. J. (1972) *The biochemistry of plant cuticular lipids*. Prog. Chem. fats Other Lipids, 13, 119-175.
- L'HELGUEN S., MADEC C. & LE CORRE P. (1993) *Nutrition azotée du phytoplancton dans les eaux brassées de la Manche occidentale*. Oceanologica Acta 16, 653-660.
- PERRY G. J., VOLKMAN J. K., JOHNS R. B. & BAVOR H. J. JR. (1979) *Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1715-1725.
- SALIOT A., LAUREILLARD J., SCRIBE P. & SICRE M. A. (1991) *Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment*. Mar. Chem., 36, 233-248.
- SALOMON J-C. & BRETON M. (1993) *An Atlas of long-term currents in the Channel*. Oceanologica Acta, 16 (5-6), 439-448.
- VOLKMAN J. K., JOHNS R. B., GILLAN F. T. & PERRY G. J. (1980) *Microbial lipids of an intertidal sediment - I. Fatty acids and hydrocarbons*. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1133-1143.
- VOLKMAN J. K. (1986) *A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter*. Org. Geochem., 9(2), 83-99.
- VOLKMAN J. K., JEFFREY S.W., NICHOLS P. D., ROGERS G. I. & GARLAND C. D. (1989) *Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture*. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 128, 219-240.



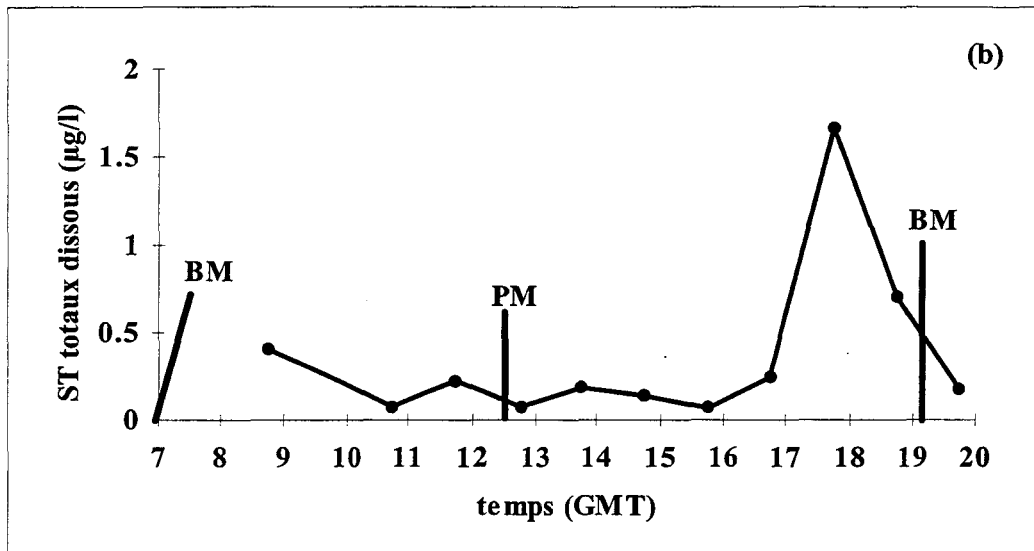
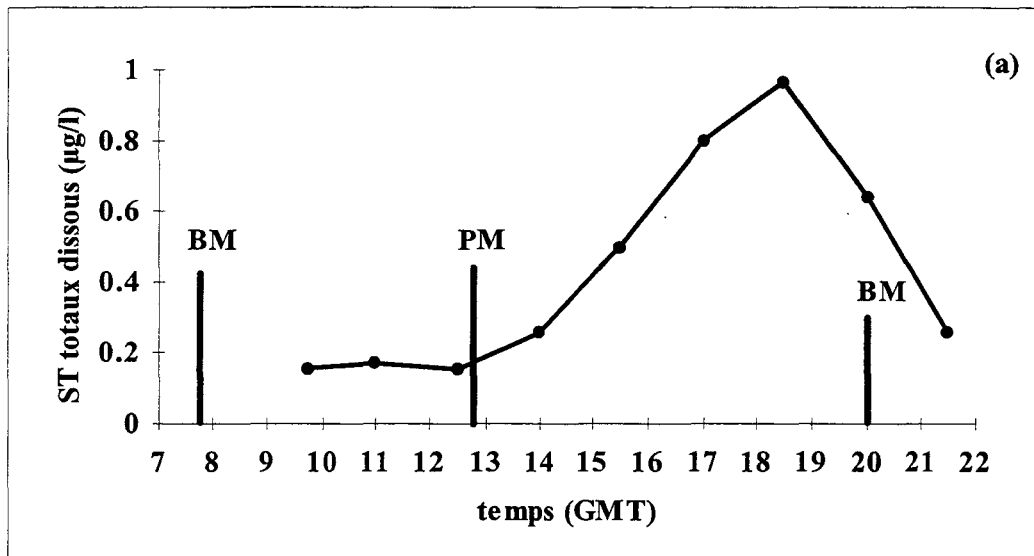
Annexe II.1: variations des AG totaux particulaires ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) dans les eaux de surface (-o-) et du fond (-•-): a) à la B26 (crue); b) à la BdS (crue) et c) à la B26 (étiage).



Annexe II.2: variations des ST totaux particulaires ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) dans les eaux de surface (-o-) et du fond (-•-): a) à la B26 (crue); b) à la BdS (crue) et c) à la B26 (étiage).



Annexe II.3: variations des AG totaux dissous ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) dans les eaux de surface (-●-) à la B26: a) en crue et b) en étiage.



Annexe II.4: variations des ST totaux dissous ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) dans les eaux de surface (-•-) à la B26: a) en crue et b) en étiage.

1.02.95	07:40	BM		12:40	PM			20:00	BM
Heure	09:45	11:00	12:30	14:00	15:30	17:00	18:30	20:00	21:30
<b>COP (mg.l<sup>-1</sup>)</b>									
s	3.7	2.9	3.0	2.7	13.5	9.8	7.2	7.1	3.1
f		5.4	2.6			12.4	11.4	8.6	35.4
<b>AG (µg.l<sup>-1</sup>)</b>									
s	34.6	20.2	18.6	21.3	124.5	83.5	83.0	74.0	32.6
f	423.8	38.7	22.3		135.7	126.9	91.1	100.9	290.2
<b>ST (µg.l<sup>-1</sup>)</b>									
s	11.6	6.4	4.4	6.6	20.6	24.7	24.9	18.1	16.6
f	174.2	18.8	8.0		36.7	43.2	30.5	42.6	77.3
<b>16:2, 16:3</b>									
s	1.8	1.9	1.9	1.6	1.1	1.0	1.1	1.2	1.2
f	0.0	0.3	0.3		0.0	0.1	0.2	0.2	0.0
<b>18:2ω6, 18:3ω3, 18:3ω6</b>									
s	4.2	1.3	1.2	1.5	1.0	1.3	1.5	1.5	1.5
f	0.3	1.8	5.1		0.3	0.5	1.3	1.3	0.3
<b>20:4ω6, 20:5ω3, 22:6ω3</b>									
s	1.1	1.7	1.2	1.7	0.6	0.6	0.8	0.7	1.0
f	0.7	1.7	2.3		0.5	0.5	0.9	0.6	0.7
<b>iso + antéiso 15:0 + 17:0</b>									
s	12.1	10.5	9.2	9.8	11.0	10.3	11.1	9.6	10.8
f	11.9	10.8	10.6		9.1	10.5	9.6	10.0	11.8
<b>∇ 17(9,10)</b>									
s	0.0	0.0	0.0	0.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
f	0.7	0.0	0.0		0.4	0.6	0.6	0.5	0.5
<b>18:1ω7/18:1ω9</b>									
s	0.9	0.8	0.7	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7
f	1.2	1.1	1.0		0.7	0.9	0.8	0.8	1.2
<b>24:0 - 32:0</b>									
s	6.3	11.7	9.5	12.0	9.4	7.1	7.6	8.7	8.1
f	10.5	11.1	10.7		9.0	10.7	10.2	8.7	15.7
<b>Somme des 5β-stanols</b>									
s	13.3	20.4	13.6	12.4	15.0	13.8	26.6	21.6	6.4
f	14.9	7.1	7.0		6.0	9.2	9.4	10.6	7.8

Annexe III.1: variations du COP (mg.l<sup>-1</sup>), des AG et ST totaux particulaires (µg.l<sup>-1</sup>) et de certains AG et ST individuels (exprimés en % des AG ou ST totaux) obtenues le 1 février 1995 à la B26, estuaire de la Seine;



2.02.95	12:20	PM		BM	19:40	
Heure	12:15	13:45	15:15	16:45	18:15	19:45
<b>COP (mg.l<sup>-1</sup>)</b>						
s	0.9	0.4	0.6	1.1	6.2	5.2
f	2.1	2.1	1.2	2.2	4.0	3.5
<b>AG (µg.l<sup>-1</sup>)</b>						
s	26.3	9.1	13.8	41.2	70.4	72.8
f	35.7	21.6	12.5	29.9	47.1	51.3
<b>ST (µg.l<sup>-1</sup>)</b>						
s	3.4	0.7	1.7	3.6	14.2	16.7
f	6.9	5.7	3.3	5.3	14.9	13.7
<b>16:2, 16:3</b>						
s	3.0	1.5	2.8	1.8	1.7	1.6
f	1.7	1.9	2.8	2.4	2.0	1.9
<b>18:2ω6, 18:3ω3, 18:3ω6</b>						
s	6.2	3.4	10.2	5.0	5.4	6.6
f	4.8	5.7	6.4	4.8	5.5	5.9
<b>20:4ω6, 20:5ω3, 22:6ω3</b>						
s	6.1	7.6	11.2	4.9	5.5	5.2
f	6.5	9.4	10.6	7.5	7.4	8.3
<b>iso + antéiso 15:0 + 17:0</b>						
s	6.6	6.8	4.2	5.7	8.6	7.7
f	7.3	5.5	7.8	8.0	8.4	7.2
<b>∇ 17(9,10)</b>						
s	0.3	0.0	0.2	0.2	0.4	0.3
f	0.3	0.3	0.1	0.3	0.4	0.3
<b>18:1ω7/18:1ω9</b>						
s	0.8	0.9	0.8	0.8	1.1	1.0
f	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.3
<b>24:0 - 32:0</b>						
s	7.8	3.5	5.2	5.0	13.5	11.1
f	9.5	7.9	1.0	8.4	9.7	9.4
<b>Somme des 5β-stanols</b>						
s	11.2	3.4	8.8	8.4	13.5	14.7
f	9.4	8.0	8.3	9.8	9.4	11.2

Annexe III.2: variations du COP (mg.l<sup>-1</sup>), des AG et ST totaux particuliers (µg.l<sup>-1</sup>) et de certains AG et ST individuels (exprimés en % des AG ou ST totaux) obtenues le 2 février 1995 à la BdS, estuaire de la Seine;

12.09.95	BM	06:55	12:30	PM	19:15	BM					
Heure	08:45	10:45	11:45	12:45	13:45	14:45	15:45	16:45	17:45	18:45	19:45
<b>COP (mg.l<sup>-1</sup>)</b>											
s	3.8	3.5	2.9	2.0	2.0	1.6	3.5	28.2	29.0	8.4	5.2
f	63.1	18.8	6.5	4.5	2.6	5.9	22.8	40.3	38.6	72.3	23.3
<b>AG (µg.l<sup>-1</sup>)</b>											
s	49.7	33.6	35.9	68.9	75.6	73.7	14.4	167.8	185.3	153.0	59.7
f	355.5	195.1	109.5	85.5	49.8	85.4	190.1	396.3	501.6	692.6	588.6
<b>ST (µg.l<sup>-1</sup>)</b>											
s	4.4	3.4	1.5	2.0	2.5	2.4	3.2	23.5	24.3	16.4	5.8
f	25.3	22.2	11.8	9.8	3.7	6.6	29.9	55.9	54.8	113.6	50.8
<b>16:2, 16:3</b>											
s	5.0	0.0	0.0	17.3	14.0	11.0	0.0	0.4	0.5	0.0	3.0
f	3.9	7.2	9.5	8.2	8.5	9.5	6.7	4.4	6.0	6.0	5.0
<b>18:206, 18:303, 18:306</b>											
s	2.0	3.0	4.1	3.6	4.9	4.1	0.0	0.4	0.6	0.6	1.6
f	2.9	4.0	4.4	4.1	4.9	5.4	3.6	3.3	3.6	4.1	3.4
<b>20:406, 20:503, 22:603</b>											
s	4.8	6.0	8.8	10.7	16.0	13.2	0.0	0.4	0.7	0.0	7.7
f	1.3	5.1	15.2	19.0	21.6	15.8	9.4	3.5	7.1	5.7	1.8
<b>iso + antéiso 15:0 + 17:0</b>											
s	5.7	3.6	5.7	7.5	5.3	2.6	9.1	11.9	12.9	12.2	8.6
f	13.3	9.5	7.2	6.4	6.9	7.6	9.5	12.3	10.4	9.8	12.5
<b>∇ 17(9,10)</b>											
s	0.2	0.4	0.4	0.6	0.6	0.8	0.8	0.2	0.6	0.7	0.7
f	0.8	0.8	0.5	0.6	0.7	0.3	0.8	0.7	0.6	0.6	0.9
<b>18:107/18:109</b>											
s	0.5	0.4	0.5	1.1	0.9	0.8	0.5	1.4	1.2	1.0	0.5
f	1.7	1.6	1.5	1.2	1.5	1.5	1.8	1.6	1.9	1.7	1.7
<b>24:0 - 32:0</b>											
s	7.9	12.1	7.8	1.3	1.1	0.8	14.5	21.2	18.1	13.4	13.6
f	8.9	5.0	3.7	3.4	2.0	3.2	7.0	13.7	17.0	17.2	10.7
<b>Somme des 5β-stanols</b>											
s	10.7	11.1	11.0	5.0	5.4	2.9	15.7	22.3	22.2	15.1	15.2
f	13.1	9.4	11.2	6.5	6.1	0.0	7.7	12.6	13.1	10.2	17.0

Annexe III.3: variations du COP (mg.l<sup>-1</sup>), des AG et ST totaux particuliers (µg.l<sup>-1</sup>) et de certains AG et ST individuels (exprimés en % des AG ou ST totaux) obtenues le 12 septembre 1995 à la B26, estuaire de la Seine.

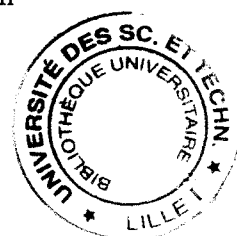
## ABSTRACT

The origins and the behaviour of organic matter have been investigated in coastal and estuarine systems. This study has been carried out within two pluridisciplinary research programmes : *Fluxmanche II* and *Seine-Aval*.

During *Fluxmanche II* programme, dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC) fluxes into the eastern Channel have been estimated. DOC and POC pathways are tightly closed to those of water masses which are globally oriented easternward from Atlantic to the North sea. However if winds are North-North-East oriented, negative fluxes have been observed. In September, the estimated algal organic fraction is relatively important whereas very low proportions are noted during winter. Bacterial organic carbon seems to be closely associated to algal organic carbon as low in winter when biological events are reduced and highest in bloom and post-bloom situations (e. g; in May). terrestrial organic carbon which is only found near coastal lines in september and present at low levels in May and July, has been identified along the whole transect in winter, particularly in bottom waters.

Organic matter origins and transport have been examined in the high turbidity zone along the Seine estuary. Tidal-scale changes have been conducted under two opposite fluvial regimes : spate and high discharges. During high flow discharge observed in February 1995, particulate organic matter (POM) is relatively homogeneous and mainly constituted by terrestrial and uncharacterized organic fractions. On the contrary, in September when the flow river is low, estuarine turbidity maximum (ETM) is well developed and is restricted into the inner estuary. A significant phytoplanktonic organic fraction has been revealed after the slack of high tide and seems to be trapped into the ETM where continental inputs are accumulated.

**Key words** : English Channel, Seine River estuary, Estuarine Turbidity Maximum  
fluxes, organic matter, lipid, biomarker, fatty acid, sterol,  
chromatography techniques (GC, GC/MS, HPLC)



## RESUME

Au cours de cette étude, les origines et le comportement de la matière organique ont été étudiés en milieu côtier et estuarien et ceci dans le cadre de deux programmes de recherches pluridisciplinaires : *Fluxmanche II* et *Seine-Aval*.

Au cours de *Fluxmanche II*, les flux de carbone organique dissous et particulaire (COD et COP) entrant en Manche orientale ont été estimés. Le transport du COD et du COP semble étroitement lié à celui des masses d'eau qui est globalement orienté de l'Atlantique vers la Mer du Nord. Cependant, si les vents s'orientent nord-nord-est, des flux négatifs sont alors observés, c'est à dire orientés vers la partie occidentale de la Manche. En septembre, la fraction algale estimée est relativement abondante, par contre, de très faibles contributions sont observées en hiver. L'abondance du carbone bactérien semble liée à celle du carbone algal : faible en hiver lorsque l'activité biologique est réduite et plus importante en période de bloom ou de post-bloom comme par exemple en mai. Le carbone terrigène, restreint à la côte en septembre et minoritaire en mai et en juillet, est identifié sur tout le transect en hiver en particulier dans les eaux du fond.

Les origines et le transport à court terme de la matière organique ont été étudiés dans la zone de turbidité maximale (bouchon vaseux) de l'estuaire aval de la Seine sous deux conditions hydrologiques différentes. Durant la crue de février 1995, la matière organique particulaire (MOP) est relativement homogène et constituée majoritairement par les composantes terrigène et non caractérisée. Par contre lors de l'étiage de fin d'été où le bouchon vaseux est plus concentré et reste cantonné dans l'estuaire, une fraction phytoplanctonique importante a été mise en évidence à l'échelle de PM. Cette fraction semble piégée dans le bouchon vaseux de jusant où s'accumulent également les apports fluviaux.

**Mots-clés :** La Manche, estuaire de la Seine, bouchon vaseux

flux, matière organique, lipide, marqueur biochimique, acide gras, stérol  
techniques chromatographiques (CPG, CLHP, CPG/SM)