

Bilan concernant les projets de recherche et d'équipement financés en 2005 par l'IFR ILEE

Type de projet : Projet d'équipement. « Quantification et caractérisation de la nature de la matière organique en solution dans les eaux »

Porteur du projet : Christelle BATIOT-GUILHE, MCF-UMII, UMR 5569 « HydroSciences Montpellier »

Unités participantes : HSM, BRGM EAU/RMD, CIRAD, EMA LGEI, IRD

Défis ciblés : (i) Milieux hydrologiques discontinus, (ii) Contamination des milieux aquatiques, (iii) Risques, (iv) Hydrosystèmes aménagés, territoires et sociétés

Plan de financement en K€H.T.

Source	Montant
BQR	13
IFR ILEE	13
IRD	24
Coût total de l'opération :	50 K€

1. Objectifs scientifiques du projet

L'ILEE a participé l'an passé ainsi que l'IRD et l'UMII (BQR) au financement d'un analyseur de Carbone Organique Total (COT) et d'un spectrofluorimètre. L'acquisition mutualisée de ces deux appareils au sein de notre IFR a pour but la quantification et caractérisation de la nature de la Matière Organique (MO) en solution dans les eaux, thématique de recherche qui concerne les 6 défis de l'ILEE et plus particulièrement les défis : (i) Milieux hydrologiques discontinus, (ii) Contamination des milieux aquatiques, (iii) Risques et enfin (iv) Hydrosystèmes aménagés.

En effet, la récente Directive Cadre Européenne sur l'Eau et sa transposition (en cours) en droit français, insiste sur la nécessité d'atteindre un bon état chimique et écologique de l'ensemble des ressources en eau (eaux de surface et souterraines notamment). L'évaluation et la protection de la ressource en eau (qualité/quantité) est un des enjeux auxquels doit répondre l'IFR ILEE.

La Matière Organique (MO) joue un rôle majeur dans la chimie des eaux en tant qu'électrolyte dans les réactions acide-base, la formation de complexes avec les ions métalliques, la régulation des activités des ions métalliques libres, le transport des métaux et des polluants organiques, ainsi que dans les réactions de dissolution/précipitation des minéraux (Thurman, 1985). En s'adsorbant sur les particules, elle conditionne en grande partie leurs propriétés de surface qui contrôlent la solubilité de nombreux polluants, qu'ils soient organiques (pesticides) ou inorganiques (métaux lourds). En solution, les métaux libres, sont plus toxiques que les métaux complexés (Morel and Hering 1993 ; Niyogi and Wood, 2004). La MO constitue un agent complexant majeur pour les métaux et la capacité de complexation d'une eau va dépendre de la nature de la MO et de sa concentration. La quantification et l'identification de la MO sont donc indispensables pour une meilleure évaluation des risques liés aux contaminations métalliques.

La Matière Organique Dissoute (MOD) peut aussi être étudiée comme traceur en hydrologie ou en hydrogéologie. Par exemple le suivi des flux de carbone organique dans les eaux de surfaces (rivières, eaux de ruissellement sur des bassins versants) a permis de mieux comprendre le fonctionnement hydrologique des bassins versants étudiés (Loye-Pilot, 1985 ; Hope *et al.*, 1997 ; Barth and Veizer, 1999 ; Barth *et al.*, 1998). La MOD a été également utilisée pour tracer les pollutions anthropiques et suivre des contaminants métalliques ou organiques dans les aquifères (Albéric et Lepiller, 1998 ; Albéric *et al.*, 2001). Enfin, le Carbone Organique Total (COT) constitue un bon traceur du transit de l'eau en milieu karstique et notamment de l'infiltration rapide de l'eau au sein de ces systèmes comme l'ont récemment montré Emblanch *et al.*, (1998), Batiot *et al.*, (2001), Batiot *et al.*, (2003).

L'analyse spectrofluorimétrique est la technique de caractérisation de la nature des constituants de la MOD la mieux adaptée aux faibles teneurs rencontrées dans les eaux naturelles (en l'absence de pollution, de quelques ppb à quelques ppm). Dans les eaux de surface et souterraines, la fluorescence provient essentiellement des acides organiques, principaux constituants de la MOD d'origine naturelle. L'analyse spectrofluorimétrique ne nécessite aucun traitement préalable (comme la reconcentration des composés sur résines à partir de volumes d'eau importants...). Elle ne dénature pas l'échantillon. Cet avantage est important pour l'étude des interactions métaux-MO. Cela représente aussi un gain de temps considérable pour les traçages qui nécessitent l'analyse de nombreux échantillons et ne dénature pas l'échantillon. Le principe de cette méthode repose sur le fait que de nombreux composés organiques et inorganiques, en solution ou solide, émettent de la lumière lorsqu'ils sont excités par des photons du domaine du visible ou du proche ultraviolet. Ce phénomène appelé fluorescence permet de caractériser la substance analysée, puisque l'intensité maximale de fluorescence correspond à un couple particulier de longueurs d'onde d'excitation et d'émission. En fluorimétrie, le seuil de détection d'un composé fluorescent en solution est souvent 1000 fois plus faible qu'en absorption UV/visible (colorimétrie). Cette technique est donc très sensible et permet de travailler à de très faibles concentrations. Par rapport à la fluorimétrie, qui permet de doser une substance fluorescente pour une longueur d'onde donnée, la spectrofluorimétrie fournit les moyens d'identifier l'ensemble des substances en solution. L'analyse de l'échantillon s'effectue en balayant simultanément une large plage de longueurs d'onde d'excitation et d'émission, ce qui permet la quantification de chaque composé.

Outre l'identification et le dosage de traceurs naturels (substances organiques et inorganiques), la spectrofluorimétrie permet bien évidemment l'analyse des colorants fluorescents utilisés lors de

traçages artificiels en hydrologie et hydrogéologie et également le dosage de polluants organiques et inorganiques d'origine anthropique.

2. Thématiques de recherche. Unités de l'IFR impliquées et défis concernés

L'appareillage demandé a permis à l'ILEE de compléter son dispositif analytique de caractérisation des paramètres majeurs de l'eau, notamment disponibles au Laboratoire HydroSciences Montpellier, puisqu'il n'existait pas à ce jour de matériel comparable au sein de cet IFR.

L'utilisation couplée d'un analyseur de carbone organique et d'un spectrofluorimètre permet donc de caractériser de nombreuses substances inorganiques ou organiques (naturelles ou anthropiques) en solution et ainsi de pouvoir mener à bien les opérations de recherches sur les thématiques suivantes (Tableau 1)

Thématiques de recherche	Unités de l'ILEE concernées	Défis concernés
Utilisation de la MOD comme traceur naturel de l'infiltration rapide de l'eau dans les aquifères et indicateur des interactions entre eaux souterraines et eaux de surface au sein des hydrosystèmes, notamment en milieux karstiques	HSM (Axe 2 : Karsts et milieux fissurés) BRGM EAU/RMD	• Milieux hydrologiques discontinus
Evaluation de la contamination d'origine anthropique et l'impact sur les ressources en eau, ainsi que des risques associés sur les écosystèmes et l'homme	HSM (Tous les axes) BRGM EAU/RMD CIRAD	• Contamination des milieux aquatiques • Milieux hydrologiques discontinus • Risques • Hydrosystèmes aménagés, territoires et sociétés
Etude de la dégradation des effluents industriels, agricoles et urbains dans les milieux récepteurs et les solutions envisagées de remédiation in situ des sites pollués;	HSM (Axe 1 : Processus biogéochimiques, risque écologique et remédiation) EMA LGEI	• Contamination des milieux aquatiques • Risques
Etude des transferts de polluants et de leurs impacts sur la biomasse aquatique (dont l'activité est quantifiable par dosage de la chlorophylle par analyse spectrofluorimétrique) ;	HSM (Axe 1 : Processus biogéochimiques, risque écologique et remédiation) EMA LGEI	• Contamination des milieux aquatiques • Risques
Etude de l'écotoxicité, la biodisponibilité et le devenir des métalloïdes (As, Se) et métaux (Pb, Cd, Cu) dans les hydrosystèmes Méditerranéens et tropicaux avec une attention particulière pour les systèmes affectés par des drainages miniers acides (ex : Carnoulès, Gard; Rio Tinto, Espagne)	HSM (Axe 1 : Processus biogéochimiques, risque écologique et remédiation)	• Contamination des milieux aquatiques • Risques

Tableau 1 : Liste des opérations de recherche nécessitant la mise en œuvre de l'appareillage demandé. Unités et défis de l'ILEE concernés

3. Etat d'avancement du projet

L'analyseur de COT a été installé en février 2006 et fait actuellement l'objet de tests et de calibrations visant à mettre au point des protocoles analytiques adaptés à chaque type d'échantillons (eaux polluées fortement chargées en MO, eaux douces naturelles de surface ou souterraine contenant peu de MO, eaux saumâtres...). Or, la méthode de quantification et la précision analytique demandée sont spécifiques à chaque type d'eau et dépendent notamment de la charge minérale et organique de l'échantillon. Les eaux naturelles non polluées présentent des concentrations souvent inférieures à quelques mg/l, voire inférieures à 1 mg/l pour les eaux souterraines (Thurman, 1985). Le fait de travailler sur des concentrations aussi faibles nécessite un matériel et des précautions très particuliers de façon à éviter tout risque de contamination lors du prélèvement ou de l'analyse en laboratoire. Les matériels de prélèvement et d'analyse doivent être en verre et subir préalablement un conditionnement particulier : une nuit dans un bain d'acide ultrapur HNO₃ à 20%, 4 rinçages à l'eau MilliQ et stérilisation de 6h à 500°C (Thurman, 1985 ; Noorman 1993 ; Kaplan, 1994 ; Guggenberger et al., 1994). Pour ces raisons, nous devons acquérir une verrerie spéciale, de haute résistance thermique, ainsi qu'un four permettant une montée et une descente progressive en température afin que le matériel n'éclate pas lors de la charge ou décharge du four. Or, la verrerie couramment utilisée au laboratoire et les étuves actuellement disponibles ne permettent pas la stérilisation du matériel.

Les échantillons destinés à une analyse par spectrofluorimétrie, devront subir le même conditionnement. L'acquisition d'un PC est nécessaire pour piloter le logiciel de cet appareil. N'ayant pu l'inclure dans le budget du premier appel d'offre de l'IFR, il doit être prochainement commandé. L'installation définitive et la mise en service de cet appareil seront effectives dès réception du PC, puisqu'aucune phase de calibration n'est nécessaire.

L'ensemble du matériel demandé est très spécifique et n'est pas actuellement disponible au laboratoire d'analyse. C'est pour cette raison que nous avons formulé une demande de crédits supplémentaires auprès de l'ILEE, visant à acquérir un matériel de laboratoire de haute qualité, uniquement destiné à l'analyse de la MOD dans les eaux, permettant des analyses de haute précision et une bonne reproductibilité, même sur des échantillons peu concentrés.

Références bibliographiques

- Albéric, P., Lepiller, M. (1998). Oxidation of organic matter in a karstic hydrologic unit supplied through stream sinks (Loiret, France). *Water Research*, 32, (7), 2051-2064.
- Baker, A. and Lamont-Black, J. (2001). Fluorescence of dissolved organic matter as a natural tracer of ground water. *Ground Water*, 39, (5), 745-750.
- Barth, J. and Veizer, J. (1999). Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 159, 107-128.
- Batiot, C., Emblanch, C. and Blavoux, B. (2003). Carbone Organique Total (COT) et Magnésium (Mg²⁺) : deux traceurs complémentaires du temps de séjour dans l'aquifère karstique. *C.R. Géosciences*, 335, 205-214.
- Batiot, C., Emblanch, C. and Blavoux, B. (2001). Caractérisation du fonctionnement des systèmes karstiques par la variabilité des teneurs en COT à leur exutoire. Expérimentation sur différents aquifères du Sud-Est de la France, 7^{ème} Colloque d'Hydrologie en pays calcaire et milieu fissuré, Besançon, France, 20-22 septembre 2001, 27-30.
- Emblanch, C., Blavoux, B., Puig, J.M., Mudry, J. (1998). Dissolved organic carbon of infiltration within the autogenic karst hydrosystem. *Geophysical Research Letters*, 25, (9), 1459-1462.
- Emblanch, C., Zuppi, G.M., Mudry, J., Blavoux, B., Batiot C. (2003). ¹³C of TDIC to quantify the role of the Unsaturated Zone : the example of the Vaucluse karst systems (Southeastern France). *Journal of Hydrology*, 279, 1-4, 262-274.
- Hope, D., Billett, M. and Cresser, M. (1997). Exports of organic carbon in two river systems in NE Scotland. *Journal of Hydrology*, 193, 61-82.
- Guggenberger G., Zech W., Schulten H.R. (1994). Formation and mobilization pathways of dissolved organic matter: evidence from chemical structural studies of organic matter fractions in acid forest floor solutions. *Organic Geochemistry*, 21, (1), 51-66.
- Kaplan, L.A. (1994). A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic analysis. *Limnol. Oceanogr.*, 39(6), 1470-1476.
- Loye-Pilot, M. (1985). Les variations de teneurs en carbone organique (dissous et particulaire) d'un petit torrent méditerranéen montagnard (Corse). *Verh-Internat-Verein-Limnol*, 22, Mars, 2087-2093.

- Morel, F. and Hering, J. (1993). Principles of Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 588p.
- Niogy, S. and Wood, C. (2004). Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metal, *Environmental Science and Technology*, 38, 6177-6193.
- Noorman, B. (1993). Filtration of water samples for DOC studies. *Mar. Chem.*, 41, 239-242.
- Thurman, E. (1985). Organic chemistry of natural waters. Nijhoff, Junk, Dordrecht, 497 p.

4. Conditions d'utilisation de l'équipement en service commun

Ces deux appareils analytiques sont disponibles au Laboratoire HydroSciences, Maison des Sciences de l'Eau, Université Montpellier II.

Cet équipement est sous la responsabilité du laboratoire de chimie de la Maison des Sciences de l'Eau (contacts : Christelle Batiot-Guilhe, MCF UMII ; ou Marie-Ange Cordier, TCN CNRS).

Un planning d'utilisation sera mis en place pour les utilisateurs de l'ILEE.