

Programme des Interventions

Matières Organiques, Substances Humiques, Huméomique : caractérisation et description

9h - 10h : Inscription sur place et retrait des bagdes suivi de la conférence inaugurale (Palais Neptune)

10h-10h50 Conférence Pleinière:

"From the supramolecuar structure of humic susbtances to Humeomics"

Prof. Dr.h.c. Alessandro Piccolo
Università di Napoli Federico II

10h50-11h10 : **Intérêts de la DP-CSV pour l'identification et la quantification directe de la matière organique réfractaire et des composés organiques soufrés naturels dans les eaux.** B. Pernet-Coudrier, L. Marie, M. Waeles et R. Riso.

11h10-11h30 : **Continuum de la matière organique naturlle fluorescente dans le bassin versant d'un fleuve côtier méditerranéen.** Florence Vouvé, Abed Hammou, Léon Serve.

11h30-11h50 : **L'adsorption du Fe(II) par les substances humiques : de l'expérimentation à la modélisation.** C. Catrouillet, M. Davranche, A. Dia, M. Bouhnik-Le Coz, R. Marsac, O. Pourret, G. Gruau

11h50-12h00 : Présentation poster(s) en 2 transparents.

12h-13h45 Cocktail Dinatoire (Palais Neptune)

14h00-14h20 : **Caractérisation de la matière organique dissoute des tourbières dans des contextes contrastés : origine, dynamique et transfert.** L. Gandois, G. Anshari, A. Hoyt, S. Mounier, C. Harvey, R. Teisserenc.

14h20-14h40 : **Determination of microscopic interactions between plutonium and humic substances,** B. Brunel, J. Aupiais

14h40-15h00 : **Long-term effects of inorganic and organic amendments on soil organic matter quality in a Swiss agrosystem,** A. Koishi, A. Maltas, L. Bragazza, H-R.Pfeifer, S. Sinaj.

15h00-15h20 : **The UV-visible absorption and fluorescence spectroscopy indicators for monitoring the evolution of green waste composts.** M. Abaker, M. Domeizel, N. Rapetti, S. Mounier.

15h20-15h40 : **Suivi annuel de la matière organique réfractaire, des thioacétamides et de la glutathione dans les eaux fluviales de la Penzé par voltampérométrie,** L. Marie, B. Pernet-Coudrier, R. Riso et M. Waeles.

15h40-16h00 : Pause

16h00-17h00 : Discussions - Table-Ronde
Matières Organiques, Substances Humiques, Huméomique : caractérisation et description

17h00 - 20h00 Quartier libre (visite du port de Toulon ou du centre ville)

20h00-23h00 Diner de Gala (information sur place)

FICHE INSCRIPTION

Matières Organiques, Substances Humiques, Huméomique : caractérisation et description

(inscription possible le jour même par chèque ou bon de commande)

NOM :

Prénom :

Etablissement d'origine :

Etudiant Enseignant/Chercheur Autre (préciser) :

Détail de mon inscription - Calcul du montant :

<input type="radio"/> Inscription Etudiante (joindre copie carte étudiant)	<u>50 €</u>
<input type="radio"/> Inscription Enseignant/Chercheur	<u>150 €</u>
<input type="radio"/> Je suis membre de l'IHSS - N° Adhérent :	<u>-20 €</u>
<input type="radio"/> Je participe au repas du soir	<u>20 €</u>

Total Inscription :€

Je règle mon inscription par : Chèque à l'ordre de Agent Comptable de l'UTLN
 Bon de Commande - Renseignement à contact@ihss.fr

Je m'inscris à l'IHSS Groupe Français 15 €
(Uniquement chèque à l'ordre de IHSS Groupe Français)

Renseignements Utiles :

Position GPS Palais Neptune :

RESUMES

Intérêts de la DP-CSV pour l'identification et la quantification directe de la matière organique réfractaire et des composés organiques soufrés naturels dans les eaux

Benoît Pernet-Coudrier, Lauriane Marie, Matthieu Waeles et Ricardo Riso

Université de Bretagne Occidentale, IUEM, Lemar UMR CNRS 6539, Place Copernic, F-29280 Plouzané, France

Les groupements soufrés et plus particulièrement les thiols font partie des groupements fonctionnels les plus réactifs des cellules eucaryotes de par leurs propriétés redox ainsi que leur rôle complexant vis-à-vis des métaux [1]. Malgré leur importance environnementale, très peu de techniques sont capables de quantifier précisément leurs concentrations dans les eaux naturelles. Par ailleurs, les études concernant la matière organique (MO) dissoute sont majoritairement restées axées sur la MO réfractaire (MOR), i.e. les substances humiques, en raison de leur rôle clé dans le transport des métaux traces. Cependant, la quantification de la MOR reste rare car la procédure d'extraction est longue et fastidieuse. Notre récent développement analytique [2], basé sur la voltampérométrie sur électrode à goutte de mercure [3] suivie d'une redissolution cathodique impulsionnelle différentielle (DP-CSV), permet d'identifier et de quantifier sans extraction préalable: la *L*-cystéine (CYS), la *N*-acétyl-*L*-cystéine (Ac-CYS), la glutathione (GSH), les composés de type thioacétamide (TA), la thiourée (TU) et enfin la MOR. Les composés organiques sont d'abord déposés (ou adsorbés) sur goutte de mercure (HMDE) à 0 V (vs Ag/AgCl, KCl 3 M) et à pH 1.95 en présence de $\sim 200 \text{ nmol L}^{-1}$ Mo(VI). Leur redissolution donne des courants de pic de réduction à des potentiels spécifiques permettant leur identification. Pour un temps de dépôt de 300 s, les limites de détections (LDD) sont par exemple de 0.2 nmol L^{-1} , 22 nmol L^{-1} et $2 \text{ } \mu\text{g C L}^{-1}$ pour la GSH, le TA et la MOR respectivement. De par les faibles LDD, la rapidité, le coût et la simplicité d'analyse de ces composés, cette méthode est actuellement la plus performante pour l'analyse simultanée des composés organiques soufrés ainsi que de la MOR. Cette méthode a été appliquée avec succès dans diverses eaux: rivière naturelle (Douffine), fleuves impactés par des activités agricoles (Yar, Penzé, Aulne), estuaire (Aulne), eaux de mer côtières (Rade de Brest). Ce développement analytique ouvre ainsi de nouvelles portes quant à l'étude du cycle biogéochimique de la matière organique et a déjà permis d'identifier de nouveaux biogéomarqueurs.

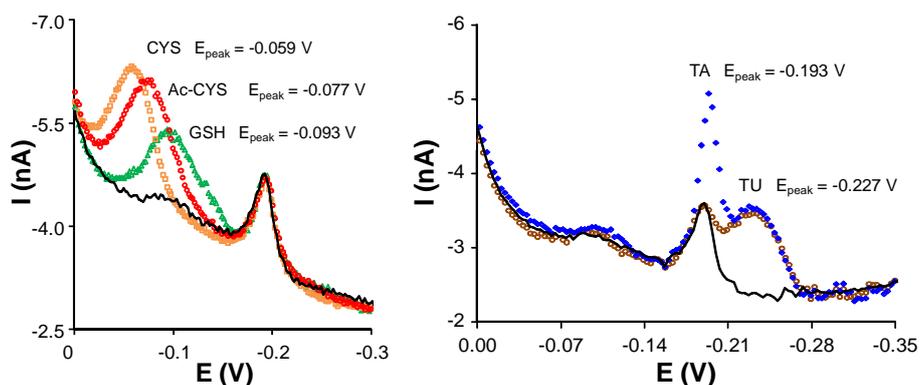


Fig. 1: Courant de redissolution des différents composés organiques soufrés en fonction du potentiel dans une eau de mer côtière (rade de Brest) [3].

[1] Harfield, J.C., Batchelor-McAuley, C., Compton, R.G., 2012. Electrochemical determination of glutathione: a review. *Analyst*, 137, 10, 2285-2296.

[2] Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Filella, M., Quantel, F., Riso, R., 2013. Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. *Science of The Total Environment*, 463-464, 997-1005.

[3] Florence, T. M., 1979. Cathodic stripping voltammetry : Part i. Determination of organic sulfur compounds, flavins and porphyrins at the sub-micromolar level. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 97, 2, 219-236

CONTINUUM DE LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE FLUORESCENTE DANS LE BASSIN VERSANT D'UN FLEUVE CÔTIER MEDITERRANÉEN

Florence Vouvé, Abed Hammou, Léon Serve.

Institut de Modélisation et d'Analyse en Géo-Environnement et Santé (IMAGES) – EA 4218, Université de Perpignan Via Domitia - 52 avenue Paul Alduy - 66860 Perpignan Cedex - France. Tel: 33 (0)468662082. Fax: 33 (0)468662144.
E-mail: vouve@univ-perp.fr

RÉSUMÉ

Entre les éléments d'un bassin versant (sol, faune, flore) et l'eau du cours d'eau, il existe un continuum de la Matière Organique Naturelle (MON). Pour étudier comment cette MON issue de la dégradation des sols, se répartit entre l'eau et le sédiment, des échantillons de ces trois compartiments ont été prélevés dans le bassin versant du fleuve "la Têt" (Pyrénées-Orientales) et ont été analysés en fluorescence. La MON fluorescente dans les échantillons d'eau a été analysée directement après filtration. Concernant les sols et sédiments, deux extractions ont été réalisées : une extraction aqueuse pour obtenir la fraction des Substances Humiques (SH) lixiviable et une extraction alcaline pour récupérer la fraction SH difficilement extractible.

A partir de ces fractions SH, les fractions physiques Acides Humiques (AH) et Acides Fulviques (AF) ont été préparées par la méthode classique de Duchaufour et Jacquin (1963). Toutes les fractions (SH, AH et AF) ainsi que l'eau, ont été analysées en réalisant des Matrices d'Excitation et d'Émission de Fluorescence (MEEF). Un traitement par l'algorithme PARAFAC (Andersen and Bro 2003, Stedmon and Bro 2008) a ensuite été appliqué sur l'ensemble de ces MEEF. Trois fluorophores caractéristiques de la MON ont ainsi été révélés. La répartition de ces fluorophores dans les trois compartiments du continuum montre des différences et des analogies dans la constitution de la MON fluorescente entre l'eau et les différentes fractions SH, AH et AF. Le fluorophore majoritaire dans les fractions obtenues par extraction alcaline caractérise la MON difficilement extractible. Le fluorophore dominant dans les fractions issues de l'extraction aqueuse caractérise la MON lixiviable. Par contre, le troisième fluorophore présente une grande stabilité dans les sols et les sédiments globalement. Cette étude du continuum de la MON par la méthode de fluorescence permet donc de mieux caractériser la nature de cette MON fluorescente en décrivant son évolution et sa répartition au sein des trois compartiments du bassin versant.

REFERENCES

- Andersen, C.M., Bro, R., 2003. Practical aspects of PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission data. - Review. *Journal of Chemometrics* 17, 200-215.
- Duchaufour, P., Jacquin, F., 1963. Recherche d'une méthode d'extraction et de fractionnement des composés humiques contrôlée par l'électrophorèse. *Annales Agronomiques* 14, 885-918.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods* 6, 572-579.

L'adsorption du Fe(II) par les substances humiques : de l'expérimentation à la modélisation

C. Catrouillet^a (doctorante), M. Davranche^a (maitre de conférences), A. Dia^a (directrice de recherche), M. Bouhnik-Le Coz^a (ingénieur d'étude), R. Marsac^b (post-doctorant), O. Pourret^c (maitre de conférences), G. Gruau (directeur de recherche)

^a Géosciences Rennes UMR 6118, Université Rennes 1, CNRS, 35042 Rennes cedex, France

^b Institute for Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal, D-76021 Karlsruhe, Germany

^c HydrISE, Institut Polytechnique LaSalle Beauvais, 60026 Beauvais cedex, France

La matière organique (MO), et plus spécialement les substances humiques (SH), sont connues pour complexer de nombreux métaux comme les terres rares, Al, Mn, Mg... Cependant, il existe peu d'étude sur les interactions entre le Fe(II) et la MO (Schnitzer et Skinner, 1966; Van Dijk, 1971; Rose et Waite, 2003; Yamamoto et al., 2010). Or, bien comprendre et quantifier la complexation du Fe(II) par les SH est crucial, notamment pour les solutions de sol réduites comme celles des tourbières, des zones humides... En effet, dans ces eaux, les concentrations en Fe(II) et en MO sont fortes et les interactions entre Fe(II) et MO sont probablement très importantes et capables de contrôler en partie les processus de dissolution réductrices des oxydes de Fe comme suggéré par Davranche et al. (2012).

Nous avons donc réalisé des expériences de complexation de Fe(II) par des acides humiques (AH) (Léonardite) en fonction du pH (de 1.95 à 9.90) en conditions anaérobies. Le Fe(II) est fortement complexé par les AH. Afin de paramétrer et d'expliquer les mécanismes mis en jeu, les résultats expérimentaux ont été modélisés en couplant un programme de fit PHREEPLOT à un modèle spécifique de la complexation des cations par la MO, PHREEQC-Model VI. Les valeurs des paramètres de complexation spécifiques du modèle, confirme une forte sorption du Fe(II) par les AH ($\log K_{MA} = 2.19 \pm 0.16$, $\log K_{MB} = 4.46 \pm 0.47$ et $\Delta LK_2 = 3.90 \pm 1.30$). A l'aide de PHREEQC-Model VI, il a été possible de déterminer la distribution du Fe(II) sur les différents sites de complexation des HA décrits dans le modèle. Ainsi, le Fe(II) forme majoritairement des complexes bidentates, quelques tridentates et très peu de monodentates avec les AH. Le Fe(II) est majoritairement complexé aux groupements carboxyliques à pHs acides et neutres et aux groupements phénoliques et carboxy-phénoliques à pHs basiques et ce, majoritairement sous forme Fe^{2+} , $Fe(OH)^+$ n'apparaissant qu'à pHs basiques (pH 8.13 et 9.9).

La MO apparait donc ici comme un facteur majeur du control de la spéciation et la biodisponibilité du Fe(II) en conditions anaérobies. De plus, la formation des complexes Fe(II)-AH pourraient être déterminante dans la formation de ponts cationiques de Fe(II) et influencer, notamment, la sorption de contaminants comme l'As.

Références :

Davranche, M., Dia, A., Fakih, M., Nowack, B., Gruau, G., Ona-nguema, G., Petitjean, P., Martin, S., Hochreutener, R., 2013. Organic matter control on the reactivity of Fe(III)-oxyhydroxides and associated As in wetlands soils: A kinetic modeling study. *Chem. Geol.* 335, 24-35.

Schnitzer, M., Skinner, S., 1966. Organo-metallic interactions in soils: 5. Stability constants of Cu^{++} , Fe^{++} , and Zn^{++} -Fulvic Acid Complexes. *Soil Science.* 102, 361-365.

Van Dijk, H, 1971. Cation Binding Humic Acids. *Geoderma.* 5, 53-67.

Rose, A. L., Waite, T. D., 2003. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters. *Mar. Chem.* 84, 85-103.

Yamamoto, M., Nishida, A., Otsuka, K., Komai, T., Fukushima, M., 2010. Evaluation of the binding of iron(II) to humic substances derived from a compost sample by colorimetric method using ferrozine. *Bioresour. Technol.* 101, 4456-4460.

Caractérisation de la matière organique dissoute des tourbières dans des contextes contrastés : origine, dynamique et transfert

Gandois L.^{a,b,c}, Anshari G.^d, Hoyt A.^e, Mounier S.^f, Harvey C.^e, Teisserenc R.^{a,b,c}

^a Singapore-MIT Alliance for Research and Technology, 3 Science Drive 2, Singapore 117543, Singapore

^b Université de Toulouse: UPS, INP, EcoLab (Laboratoire Ecologie fonctionnelle et Environnement), ENSAT, Avenue de l'Agrobiopôle, F-31326 Castanet-Tolosan, France

^c CNRS, EcoLab, F-31326 Castanet-Tolosan, France

^d Centre for Wetlands People and Biodiversity, Universitas Tanjungpura, Indonesia.

^e Ralph M. Parsons Laboratory, Department of Civil & Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 01239, USA.

^f Laboratoire PROTEE, Université du Sud Toulon-Var-BP 20132, 83957 La Garde, France

Les tourbières exportent plus de matière organique dissoute vers les hydrosystèmes que n'importe quel autre écosystème. En effet, alors qu'elles ne constituent que 3% de la surface des terres émergées, elles seraient à l'origine de plus de 20 % des flux globaux de carbone organique dissous (COD) exportés vers les océans. Les tourbières sont situées majoritairement en zone boréale et tempérée (principalement tourbières à sphaignes), mais également en zones tropicales, ou ce sont des systèmes boisés. Bien que situés à des latitudes différentes, ces écosystèmes présentent des similitudes dans leur fonctionnement. Les tourbières sont actuellement soumises à une pression anthropique à différentes échelles : globale, avec le changement climatique, et local avec le drainage et la déforestation, qui modifient leur fonctionnement et en particulier le cycle du carbone. Ainsi, des exportations accrues de MOD depuis les tourbières vers les eaux de surface ont ainsi été observées, en zone boréale, tempérée et tropicale. Dans les tourbières, la matière organique dissoute est un compartiment dynamique du cycle du carbone et contribue également à la mobilité des nutriments et contaminants métalliques.

La caractérisation de la matière organique dissoute issue des tourbières est nécessaire pour appréhender sa dynamique, et son rôle pour le cycle du carbone et des éléments associés. Nous présentons ici des résultats de caractérisation de la matière organique dissoute de l'eau interstitielle ou de rivière drainant des tourbières, ou des bassins versants riches en tourbières en zone tropicale (Brunei, Indonésie), boréale (Canada) et tempérée (Pyrénées). Des analyses isotopiques ($\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$), moléculaires (phénols de la lignine) et optiques (absorbance, fluorescence) ont été appliquées dans des contextes variés.

Les tourbières sont une source de molécules aromatiques (forte absorbance spécifique dans l'UV) et dominées par des fluorophores 'humiques' pour les eaux de surface. La MOD est mobile au sein des colonnes de tourbe. Une fois exportée vers les eaux de surface, elle est transformée, participant potentiellement à des émissions de CO_2 depuis les rivières. Sur la base des observations en zone tropicales, la MOD apparaît comme un indicateur sensible des pressions anthropiques sur les tourbières. Dans les zones drainées, elle participe à des exportations couplées d'éléments métalliques. Cette caractérisation doit être poursuivie, notamment en ce qui concerne la dégradabilité de la MOD, et pour la recherche de traceurs moléculaires spécifiques, qui permettraient de tracer l'influence des tourbières en aval des bassins versants.

Determination of microscopic interactions between plutonium and humic substances

B. Brunel* supervised by J. Aupiais*
*CEA DAM DIF, 91 297 Arpajon, France
Benoit.brunel@cea.fr

Large amount of plutonium has been introduced into the environment as a result of nuclear weapons testing, and nuclear power-plant accidents. Contaminated areas, which need a particular survey, have become a very interesting place to study and understand the plutonium behaviour in the environment. Until few years ago, it was admitted that plutonium introduced into subsurface environment is relatively immobile, owing to its low solubility in ground water and strong sorption onto rocks. However, studies of contaminated areas show that humic substances, which are ubiquitous in environment, can alter the speciation of metal ion, e.g., plutonium, and thus their migration. These humic substances are major components of the natural organic matter in soil and water as well as in geological organic deposits such as lake sediments, peats and brown coals. They are complex heterogeneous mixtures of polydispersed supra-molecules formed by biochemical and chemical reactions during the decay and transformation of plant and microbial remains.

The knowledge of the impact of humic substances on the plutonium migration is required to assess their transport in natural systems. However, due to the complex and heterogeneous nature of humic substances, there are a lot of difficulties in the description of microscopic interactions.

The aim of this PhD thesis is to evaluate as precisely as possible interactions between plutonium and humic substances. This work is divided in two parts: on the one hand humic substances will be separated to identify each component, on the other hand the speciation of plutonium with characterized humic substances will be studied.

In the first part of this study, a new way of humic substances separation had been developed using an electrophoresis capillary apparatus. This efficient separation technique allows to simplify the characterisation of the complex heterogeneous mixtures without changing speciation of the chemical system.

In the second part, new methods are developed to study the speciation of plutonium with humic substances using two kinds of mass spectrometers: an ICP-MS and a high resolution mass spectrometer using various ionisation devices (ESI, APCI, DART, APPI) in order to determine all active molecules for the complexation.

This study will lead to evaluate which parameters are responsible for complexation of plutonium by the humic substances.

Long-term effects of inorganic and organic amendments on soil organic matter quality in a Swiss agrosystem

Koishi Ayumi*, Maltas Alexandra**, Bragazza Luca***, Pfeifer Hans-Rudolf* & Sinaj Sokrat**

*Institute of Earth Surface Dynamics, University of Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland (ayumi.koishi@unil.ch)

** Agroscope, Institute of crop sciences, Route de Duillier 50, 1260 Nyon, Switzerland

*** Swiss Federal Institute for Forest, Snow and Landscape Research, Site Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland; Laboratory of Ecological Systems, School of Architecture, Civil and Environmental Engineering, EPFL, 1015 Lausanne, Switzerland; Department of Life Science and Biotechnologies, University of Ferrara, Corso Ercole I d'Este 32, 44121 Ferrara, Italy.

Sustainable management of soil organic matter (SOM) is of great concern. The current study investigated how the addition of mineral and organic (green manure, wheat straw, farmyard manure and cattle slurry) amendments affected the quality of SOM in a 37-year field experiment in Changins, Nyon (VD), conducted by Agroscope-Changins. Firstly, a spectroscopic analysis of the organic amendments was performed using FTIR-KBr technique to study both their intrinsic molecular recalcitrance and wetting property. Secondly, the SOM quality affected by these amendments was investigated by (1) infrared spectroscopy (FTIR-KBr technique) using bulk soil, determining the aromaticity index (1630 cm⁻¹: 2925 cm⁻¹ absorbance band ratio) and by (2) particle size fractionation, investigating the organic carbon (C_{org}) allocation in size fractions. Finally, extracellular enzyme assays were conducted, using fluorogenically labeled substrates, concerning carbon (β -glucosidase), nitrogen (β -1,4-N-acetylglucosaminidase and leucine aminopeptidase), phosphor (phosphatase) and redox (phenol oxidase) cycles.

FTIR signatures of organic amendments indicated that both green manure and cereal straw were rich in organic acids. Straw, in addition, was particularly rich in aliphatic compounds (fats, wax, lipids), contributing to its water-repellent property (highest hydrophobicity), while green manure indicated the lowest hydrophobicity. Farmyard manure and cattle slurry, in contrast, contained more polysaccharides, lignin-derived phenol groups and aromatic compounds, indicating generally a greater inherent recalcitrance in terms of their molecular structures. In general, 50% of the SOM was stored associated to the silt-sized fraction, but the storage capacity of SOM was generally more related to the sorption mechanism of clay minerals. An exception was observed in the green manure-treated soil, where the accumulated SOM was 20% more preferentially associated with sand particles, compared to that of mineral NPK treatment. In support of this, extracellular hydrolytic enzymes generally exhibited higher activities in green manure-treated soil, while the lignin-degrading phenol oxidase tended to exhibit slightly higher activity in animal manure-treated soils. These results seem to be reflective of the physical disconnectivity of SOM as well as the enzyme allocation according to their target substrates as stabilization factors. These results were also in agreement with the aromaticity index of SOM as an indicator of humification degree. Mineral NPK- and green manure-treated SOM both exhibited the lowest aromaticity index, while it was two-fold higher for straw-treated SOM and three-fold higher for farmyard manure and cattle slurry-treated SOM. Our results may thus suggest that the shift in the SOM quality may take different directions that are initially controlled by the biochemical degradability of each amendment. The resulting physical allocation of SOM and enzymes seems to determine whether the SOM would be degraded or stabilized for long-term, which is consequently reflected as the aromaticity index of SOM. Our results also indicated that the straw incorporation seems to have the potential to preserve SOM for long-term and therefore can be an interesting alternative to animal manure application.

The UV-visible absorption and fluorescence spectroscopy indicators for monitoring the evolution of green waste composts.

M. Abaker ^{*(1, 2, 3)}, M. Domeizel ⁽²⁾, N. Rapetti ⁽³⁾, S. Mounier ⁽¹⁾

(1) University of Toulon, PROTEE Laboratory, BP 20132, 83957 La Garde Cedex.

(2) University Aix-Marseille, LCE Laboratory, case J - 3, place Victor Hugo - 13331 Marseille Cedex 3.

(3) Micro-Terra, ZA Espace Lunel Littoral, 177 B, Avenue Louis Lumière, 34400 Lunel.

Abstract

The maturity process of compost goes through several phases that have to be monitored in order to optimize the production process which in turn assure a good quality product and less time consumption. In order to estimate rapidly the phase where the compost is present and to measure the cellulose, the ratio C:N and the Stability Index Organic Matter (ISMO) a crucial parameter that needs to be monitored and controlled is the temperature. However, the temperature is not really a good indicator for the maturity of the compost because it is not constant and it depends on the mixing and environmental processes. The final measurements are performed at the end of the production process after certain time period that is subjectively determined by the producer. The work presented here is based on the optical properties of the organic matter that are observed each month for a period of six months. The organic matter of 5 composts was extracted by water and analyzed by UV-VIS spectroscopic technique [1] and 3D fluorescence emission technique [2]. The usual indexes were calculated (E_2/E_3 , E_4/E_6 , E_{BZ}/E_{ET} , $SUVA_{254}$), but also the PARAFAC decomposition of the 3D fluorescence response by Milori [3] and the Hx indexes [4]. The comparison of these results and the cellulose composition with the corresponding ISMO index indicates that the maturity process occurs more rapidly than the expectation of the producers. Further, the combination of the indicators gives useful information about different processes that take place during the maturity of the compost such as aromatization, the condensation and the stabilization of the parameters.

[1] Guo, X.; He, X.; Zhang, H.; Deng, Y.; Chen, L.; Jiang, J. Characterization of dissolved organic matter extracted from fermentation effluent of swine manure slurry using spectroscopic techniques and parallel factor analysis (PARAFAC). *Microchemical Journal* **2012**, *102*, 115–122.

[2] Tian, W.; Li, L.; Liu, F.; Zhang, Z.; Yu, G.; Shen, Q.; Shen, B. Assessment of the maturity and biological parameters of compost produced from dairy manure and rice chaff by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy. *Bioresource Technology* **2012**, *110*, 330–337.

[3] Milori, D. M. B. P.; Martin-Neto, L.; Bayer, C.; Joao, M.; Bagnato, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science* **2002**, *167*, 739–749.

[4] Zsolnay, A.; Baigar, E.; Jimenez, M.; Steinweg, B.; Saccomandi, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* **1999**, *38*, 45–50.

Suivi annuel de la matière organique réfractaire, des thioacétamides et de la glutathione dans les eaux fluviales de la Penzé par voltampérométrie

Lauriane Marie, Benoît Pernet-Coudrier, Ricardo Riso et Matthieu Waeles

Université de Bretagne Occidentale, IUEM, Lemar UMR CNRS 6539, Place Copernic, F-29280 Plouzané, France

La voltampérométrie sur électrode à goutte de mercure permet de déterminer un grand nombre de composés organiques spécifiques sans étape d'extraction (Florence, 1979). La matière organique réfractaire (ou substances humiques), les composés de type thioacétamide et la glutathione peuvent être quantifiés simultanément par differential pulse cathodic stripping voltammetry (DP-CSV) dans les conditions suivantes : $[Mo(VI)] \sim 200 \text{ nmol L}^{-1}$, pH 1.95, potentiel de dépôt 0 V (vs Ag/AgCl/KCl 3M) (Pernet-Coudrier et al., 2013). Lors de cette présentation, nous montrerons quels sont les ajustements nécessaires à l'utilisation de cette méthode pour une mesure dans des eaux fluviales riches en matière organique. Nous présenterons également les résultats d'une application menée sur un an dans la rivière Penzé, système breton fortement impacté par les activités agricoles. Lors de ce suivi annuel, les concentrations des 3 types de composés ont montré une forte variabilité temporelle contrôlée par différents mécanismes. La matière organique réfractaire (MOR) (ou substances humiques) est essentiellement transférée depuis les sols en période de fortes précipitations. Les pratiques d'épandage ainsi que les temps de résidence sur les sols qui conditionnent la transformation de la MO constituent également des facteurs importants (Waeles et al., 2013). La glutathione (GSH) présente également un comportement de type « purging » avec des concentrations élevées en période de crue mais sa dynamique est aussi fortement corrélée à celle de la production primaire, i.e. du phytoplancton. Les composés de type thioacétamide (TA) ont quant à eux un comportement de type « diluting », ce qui suggère un apport préférentiel par les eaux souterraines.

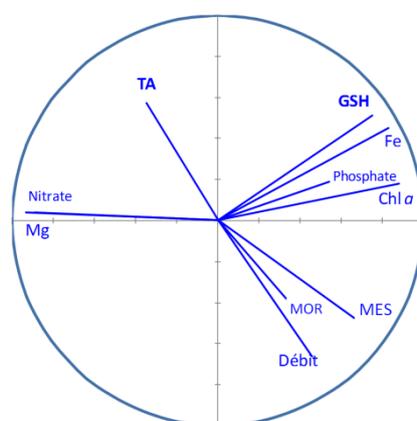


Fig.1 : Analyse en composantes principales de différentes variables examinées lors d'un cycle annuel (année 2012) dans les eaux de la rivière Penzé.

Florence, T. M., 1979. Cathodic stripping voltammetry : Part i. Determination of organic sulfur compounds, flavins and porphyrins at the sub-micromolar level. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 97, 2, 219-236

Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Filella, M., Quantel, F., Riso, R., 2013. Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. *Science of The Total Environment*, 463-464, 997-1005.

Waeles, M., Riso, R., Pernet-Coudrier, B., Quantel, F., Durrieu, G., Tissot, C., 2013. Annual cycle of humic substances in a temperate estuarine system affected by agricultural practices. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 106, 231-246.

Calculs de spéciation dans les eaux naturelles: la nécessité de quantifier les différents types de matière organique naturelle

Vitalys Mba ekomo¹ et Montserrat Filella^{1,2}

¹LIEC, Université de Lorraine, Campus Bridoux, F-57070 Metz, France

²Institut F.-A. Forel, Université de Genève, Route de Suisse 10, CH-1290 Versoix, Suisse

Selon les principes sur lesquels repose la modélisation thermodynamique de la spéciation chimique, il est nécessaire de connaître la concentration totale de tous les composants, métaux et ligands, afin d'effectuer des calculs de spéciation. Toutefois, la capacité apparente de certains modèles de spéciation largement utilisés de prédire raisonnablement les concentrations d'ions métalliques libres dans les eaux naturels s'appuie sur des pratiques qui diffèrent du principe énoncé ci-dessous. Dans la pratique, cela signifie que la concentration de la partie «active» de la matière organique naturelle (MON) est soit utilisée en tant que paramètre d'ajustement, soit fixée avec une valeur arbitraire. Dans le premier cas, les utilisateurs varient leur concentration de MON «active» afin d'obtenir un bon ajustement. Dans le deuxième, ils utilisent une valeur qui a été calculée précédemment dans d'autres systèmes. Dans les deux cas, et comme mentionné acertadamente par Cabaniss [1], bien que la procédure peut donner de bons ajustements, les résultats obtenus fournissent peu d'information à niveau mécanistique et ont peu de valeur prédictive. Les valeurs de concentration de MON ainsi utilisées dans les calculs n'ont pas de signification physique, car elles contiennent (aussi) toute autre source de variabilité (ou même d'erreur) dans le système. En pratique, le procédé confère un caractère essentiellement empirique à une procédure de modélisation qui était déterministique à l'origine. Le cas de l'application d'un code largement utilisé, WHAM [2], sera examiné pour illustrer la problématique. La détermination de la quantité de MON présente dans le système, et susceptible de complexer les éléments trace, s'avère donc nécessaire.

[1] S.E. Cabaniss, *Forward modeling of metal complexation by NOM: I. A priori prediction of conditional constants and speciation*. Environ. Sci. Technol., 43, 2838-2844(2009).

[2] E. Tipping, *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.