

L'ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS EN MILIEU

HALIN: INTERET ET DIFFICULTES.

G. CAUWET¹

I-INTRODUCTION

Parmi les éléments dont le cycle est étudié en milieu marin, le carbone est, à l'évidence, le plus important, puisqu'il représente l'élément de base de tous les organismes vivants.

Empruntant à la fois au domaine organique et au domaine minéral, le cycle du carbone présente une complexité remarquable, dont chaque étape est à ce jour bien connue (Fig.1). Il est cependant un élément de ce cycle qui est souvent négligé, celui renfermant la matière organique dissoute. Dans la plupart des cas la fraction dissoute est considérée comme un stock plus ou moins réfractaire et c'est un cycle simplifié [CO²-Production primaire-Détritus-Minéralisation] qui est utilisé. En fait les résultats les plus récents mettent en évidence la participation de la matière organique dissoute à de nombreux mécanismes sédimentologiques et géochimiques, mais aussi sa consommation importante par les organismes hétérotrophes.

Les formes dissoutes du carbone sont essentiellement au nombre de trois: CO² (gaz dissous), carbonates et bicarbonates, matière organique. Dans les milieux aquatiques marins ou saumâtres les carbonates représentent la fraction la plus importante alors que CO² et matière organique sont généralement en faible concentration. L'évaluation de cette dernière fraction se fait le plus souvent par l'analyse du carbone organique dissous (COD), méthode actuellement la plus représentative de l'ensemble de la matière organique, indépendante de sa nature. Bien que représentant un paramètre global, le COD, lorsqu'il est mesuré avec précision, permet des interprétations intéressantes concernant les mécanismes auxquels la matière organique est associée.

¹ Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie Marines, Université de PERPIGNAN, FRANCE.

II-METHODES D'ANALYSE

L'analyse du COD comporte deux étapes principales:

- L'oxydation de toute la matière organique sous forme de CO_2 .

- L'analyse quantitative du CO_2 formé.

La matière organique dissoute est constituée de molécules trop différentes les unes des autres pour pouvoir les analyser quantitativement par une seule méthode basée sur leurs propriétés chimiques ou physiques. La seule possibilité reste la conversion de la totalité de celles-ci en un seul composant analysable, comme c'est le cas du CO_2 .

Il va de soi, étant donné la composition des eaux naturelles, qu'il sera nécessaire d'éliminer au préalable le carbone minéral afin d'éviter toute interférence.

Bien que l'on puisse trouver de nombreuses méthodes pour oxyder la matière organique et pour analyser le gaz carbonique, quelques unes d'entre elles sont actuellement plus couramment utilisées (Fig.2).

II-1-Techniques d'oxydation: Il s'agit là du point le plus critique de la méthode. En effet, une bonne méthode d'oxydation doit répondre à trois critères principaux, parfois contradictoires:

- Assurer un rendement d'oxydation proche de 100%
- Ne pas introduire de blanc trop élevé
- Etre compatible avec la nature de l'échantillon

Le deuxième point peut être contrôlé sans trop de difficultés en utilisant des réactifs de qualité et en observant certaines règles au cours de la manipulation.

Les deux autres points dépendent étroitement de la nature de l'échantillon, mais aussi de la méthode employée. Celles-ci se classent en deux groupes:

- les méthodes basées sur une combustion par voie sèche
- les méthodes basées sur une oxydation par voie humide.

Dans les méthodes du premier groupe l'oxydation a lieu dans un four à température élevée. Il est clair qu'une combustion dans l'oxygène à une température supérieure à 1000°C assurerait une oxydation totale transformant la matière organique en CO et CO_2 . Malheureusement si cette méthode est presque parfaite avec les solides (sols, sédiments) elle se heurte à quelques difficultés lorsqu'il s'agit de traiter un échantillon d'eau, qu'il faut au préalable évaporer, et piéger l'eau qui nuirait aux analyses. La situation se complique encore lorsqu'il s'agit d'eau salée. En effet, le chlorure de sodium se sublime à partir de 600°C et empoisonne l'ensemble du circuit. Un piège à chlorures peut absorber une grande partie de celui-ci et protéger le détecteur mais il ne peut empêcher le dépôt dans une partie du circuit.

Une autre possibilité réside dans une oxydation catalytique à température moins élevée (680°C) qui réduit considérablement la quantité de chlorure de sodium volatilisé. Cette méthode, longtemps utilisée pour l'eau douce, est maintenant parfois appliquée à l'eau de mer. Des doutes subsistent cependant sur son efficacité à convertir toute la matière organique en CO². Récemment, SUGIMURA et SUZUKI (1983) ont montré qu'elle donne d'excellents rendements en utilisant un nouveau catalyseur à base de platine.

Le deuxième groupe fait appel aux méthodes d'oxydation chimiques ou photochimiques en milieux aqueux. Depuis la publication de MENZEL et VACCARO (1964), l'oxydation par le persulfate de potassium a de nombreux adeptes. Elle montre pourtant parfois des rendements d'oxydation faibles.

L'oxydation par irradiation UV a également été utilisée comme méthode en milieu aqueux (COLLINS et WILLIAMS, 1977). Pour obtenir de bons rendements elle nécessite des intensités élevées et des temps d'irradiation assez longs. L'absorption UV étant dépendante de la structure des molécules, on peut imaginer que les rendements d'oxydation sont variables selon les échantillons.

Le couplage des deux méthodes (persulfate et UV) permet d'obtenir de bons résultats sans nécessiter des conditions d'expérience drastiques (CAUWET, 1984).

A l'heure actuelle, après la publication de SUGIMURA et SUZUKI (1988), un doute existe quant à la validité de tous les résultats publiés à ce jour. Plusieurs chercheurs ont entrepris de vérifier ces résultats et de reproduire leur méthode avec un nouveau catalyseur. Cependant la communauté scientifique reste dans l'attente d'une méthode révolutionnaire qui donnerait un rendement assuré de 100%, serait simple d'utilisation, assez fiable et sensible pour travailler sur de petits volumes (100 µl) et réglerait élégamment le problème du sel.

II-2- Analyse du CO²: Une fois réglé (en principe!) le problème d'oxydation, l'analyse du gaz carbonique ne pose pas de problèmes majeurs. Seule précaution élémentaire, s'assurer pour les combustions à haute température que seul du CO² s'est formé ou que le CO a été oxydé en CO².

Les méthodes les plus couramment utilisées sont actuellement:

- L'absorption infra-rouge, avec des détecteurs indirects (l'absorption est transformée en chaleur et celle-ci en pression) dont la sensibilité permet des seuils de détection suffisamment bas

- la coulométrie, méthode chimique également très sensible et très fiable dans laquelle la neutralisation du CO² est effectuée par un réactif produit par électrolyse, la grandeur mesurée étant la quantité d'électricité mise en jeu

- l'ionisation de flamme, où le détecteur mesure la quantité de CH⁴ produite par réduction catalytique du

CO₂. Cette méthode, très sensible, est un peu plus complexe et pour cette raison peu à peu abandonnée au profit de la détection infra-rouge.

Outre la difficulté présentée par l'existence de fortes concentrations de chlorures dans l'eau de mer, il faut noter que les concentrations en COD y sont généralement très basses (<1 mg/l) pour un milieu qui renferme plus de 35 g de sels par litre.

III- INTERET PRESENTE PAR LA MESURE DU COD

On a déjà signalé que la mesure du COD était la meilleure façon de quantifier la matière organique dissoute dans l'eau. La connaissance de ce paramètre permet d'apporter des informations dans plusieurs domaines:

- caractérisation des masses d'eau
- évaluation du stock organique
- mécanismes physiques ou chimiques (floculation, complexation)
- mécanismes d'assimilation biologique
- pollution organique

Quelques exemples vont illustrer l'utilisation de ce paramètre dans les milieux estuariens et côtiers.

Le premier exemple est fourni par l'étude de la distribution de la matière organique dans une lagune tropicale: la lagune de Tacarigua au Vénézuéla. Cette lagune, longue de 28 km, est constituée de trois bassins principaux (Fig.3), l'un d'entre eux (bassin A) recevant les apports d'eau douce d'une rivière (Rio Guapo). Une communication quasi permanente avec la mer existe au niveau de la jonction des bassins A et B. Le bassin C,

l'autre moitié de la lagune, se trouve largement envahi par une végétation de mangroves (CAUWET, 1988). On se trouve donc en présence d'un plan d'eau plus ou moins saumâtre alimenté par deux sources principales: la rivière et la mer. Chacune de ces deux masses d'eau possède ses caractéristiques propres et leur mélange en proportions variées conserve celles-ci jusqu'à un certain point. La salinité étant conservative, elle est caractéristique du mélange. Si on dresse un graphique des concentrations en carbone organique dissous en fonction de la salinité pour l'ensemble des données collectées au cours des deux campagnes (Août 1979 et Décembre 1980) on obtient une relation linéaire approximative avec un coefficient de corrélation médiocre (Fig.4). Par contre si on sépare les échantillons de la zone A, sous influence directe de la rivière, d'avec les autres on obtient deux relations (Fig.4a-4b) avec d'excellents coefficients de corrélation. On est donc en présence de deux systèmes différents, l'un représentant le mélange des eaux de la rivière et de l'eau de mer entrant dans la lagune, l'autre faisant intervenir l'eau présente dans les autres bassins de la lagune. Cette dernière, du fait d'un temps de résidence plus élevé, a des caractéristiques acquises différentes. La différence de pente observée entre les deux droites suggérant par

ailleurs un apport organique complémentaire, sans aucun doute originaire de la mangrove.

Un deuxième exemple est fourni par l'étude du comportement dynamique dans un estuaire macrotidal (Loire).

Selon certains auteurs (MANTOURA et WOODWARD, 1983) le carbone organique dissous serait une grandeur conservative en milieu estuarien et par conséquent un traceur du mélange des eaux douces et des eaux salées. Cette affirmation est vérifiée lorsqu'on se trouve dans la zone de marée saline, avec des salinités situées entre 1 et 35 ‰, mais pas dans l'ensemble de l'estuaire. Plusieurs campagnes effectuées sur l'estuaire de la Loire de 1982 à 1984 ont permis de mettre en évidence, par l'analyse du COP et du COD, des échanges entre phases dissoute et particulaire.

Ainsi, à plusieurs reprises, on s'aperçoit que dans la zone de marée dynamique ou de très faibles salinités les variations de concentration en COD correspondent à des variations en sens opposé des teneurs en carbone des particules (Fig.5-6). Les mécanismes d'échanges existent dans les deux sens et semblent correspondre à des phénomènes réversibles d'agrégation ou désagrégation de particules colloïdales, provoqués par la dynamique du système. Il faut noter que ces phénomènes interviennent généralement en amont du front de salinité et ne sont donc pas liés au changement de force ionique.

Au cours de ce même programme, l'analyse systématique du COD dans la partie fluviale permet de mettre en évidence la relation existant entre les teneurs en COD et le débit du fleuve. On constate ainsi que les périodes de crue sont celles au cours desquelles le flux de carbone organique à l'océan est le plus important, d'autant plus que le COD représente déjà un flux supérieur au COP.

D'autres exemples auraient pu être choisis qui montrent l'intérêt de ce paramètre, en particulier aux interfaces (CAUWET, 1985). S'il en était nécessaire, ces exemples montrent, de façon plus générale, qu'un paramètre global, lorsqu'il est mesuré avec précision et fiabilité, peut apporter des informations sur les mécanismes intervenant dans les milieux naturels.

IV- REFERENCES

CAUWET G., 1984. Automatic determination of dissolved organic carbon in seawater in the sub-ppm range Mar. Chem., 14: 297-306.

CAUWET G., 1985. Dynamique de la matière organique dans les milieux marin et polyhalins: son rôle dans les processus géochimiques aux interfaces. Thèse Doct. Etat, Univ. Perpignan, 178 pp.

CAUWET G., 1988. Distribution and accumulation of organic matter in a tropical coastal lagoon, the Tacarigua lagoon, Venezuela. Sci. Tot. Environ., 75: 261-270.

COLLINS K.J. and P.J.Leb. WILLIAMS, 1977. An automated photochemical method for the determination of dissolved organic carbon in sea and estuarine waters. Mar. Chem., 5: 123-141.

MANTOURA R.F.C. and E.M.S. WOODWARD, 1983. Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn estuary: chemical and geochemical implications. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 1293-1309.

MENZEL D.W. and R.F. VACCARO, 1964. The measurement of dissolved organic and particulate carbon in sea water.

Limnol. Oceanogr., 9: 136-142.

SUGIMURA Y. and Y. SUZUKI, 1988. A high temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in sea water by direct injection of a liquid sample. Mar. Chem., 24: 105-131.

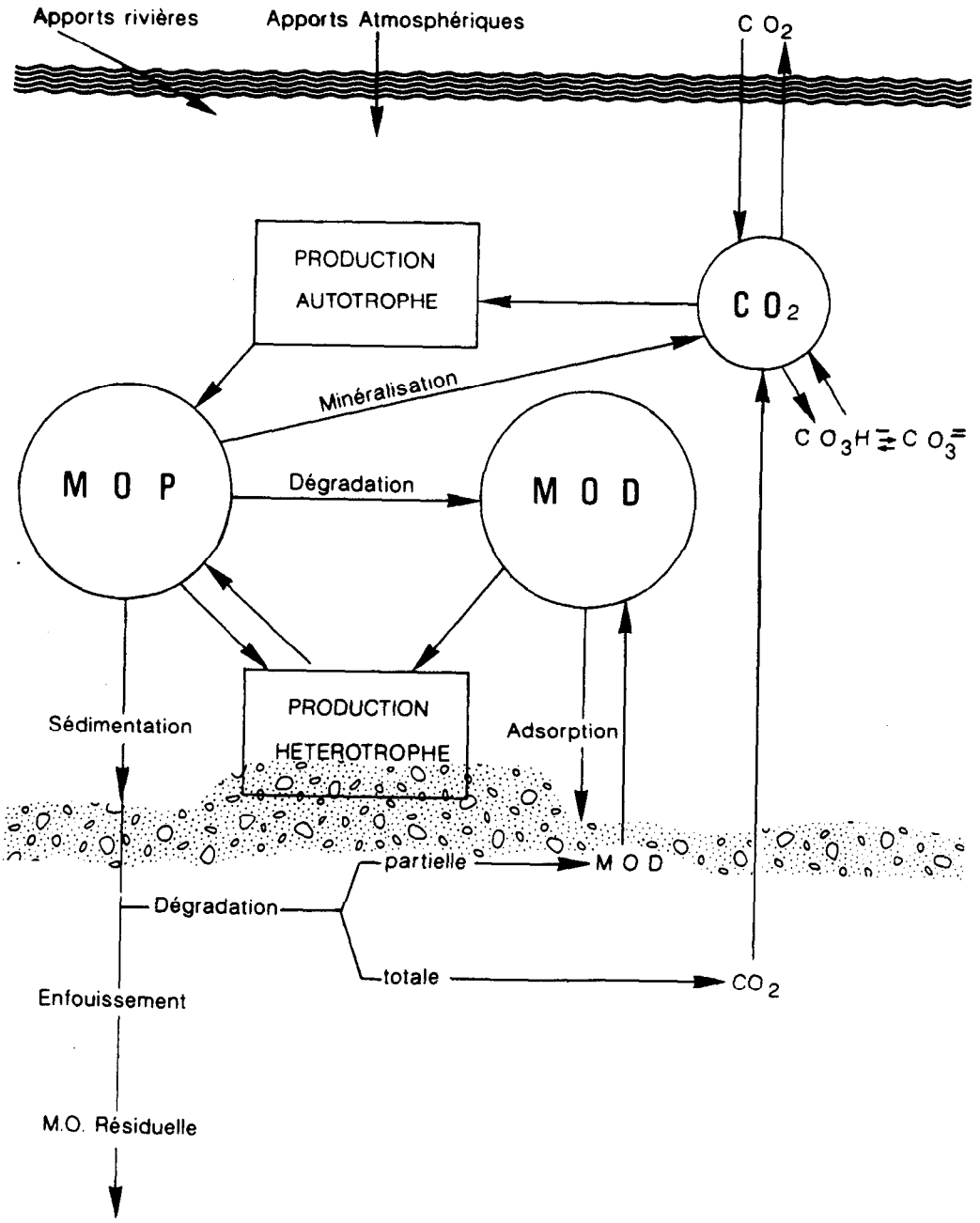


Fig. 1 CYCLE SIMPLIFIE DU CARBONE DANS L'OCEAN

Méthodes d'oxydation

Méthodes d'analyse

Voie sèche

Combustion haute température
Oxydation catalytique

Conductibilité thermique

Infra Rouge

Conductimétrie

Voie humide

Oxydation chimique
(persulfate)
Photooxydation (UV)

Ionisation de flamme (CH_4)

Fig. 2 - Principales méthodes utilisées pour l'analyse du carbone organique

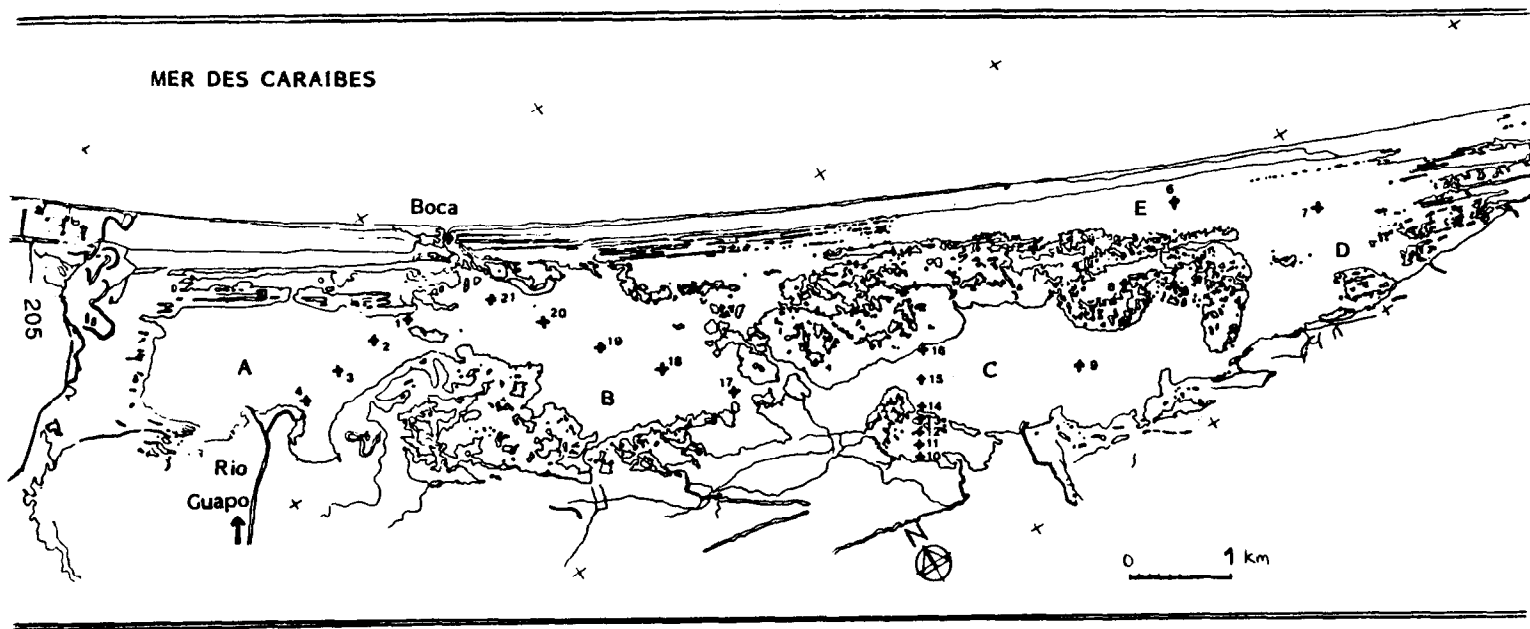


Fig. 3 - Situation de la lagune de Tacarigua et points de prélèvements en Août 1979 (+)

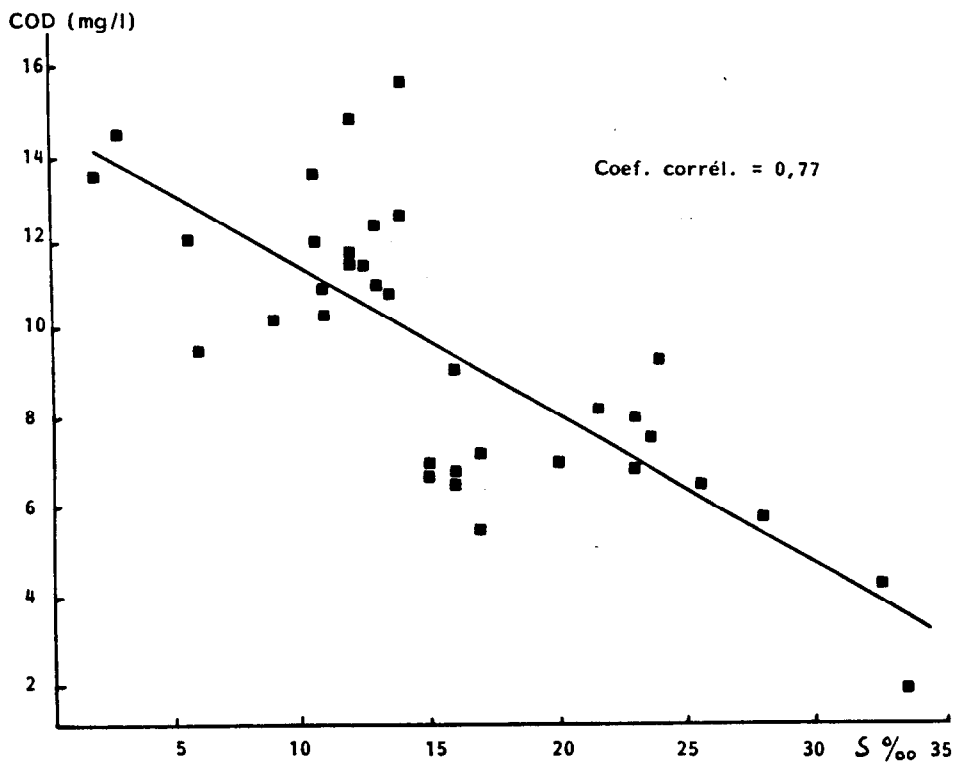


Fig. 4 - Relation COD-salinité, tous points confondus (Août 79 + Décembre 80)

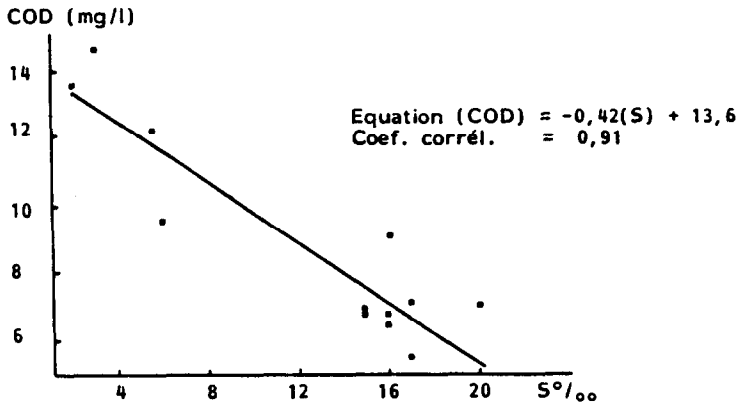


Fig. 4 a - Relation COD-salinité pour les points de la zone A et assimilés (20, 21).

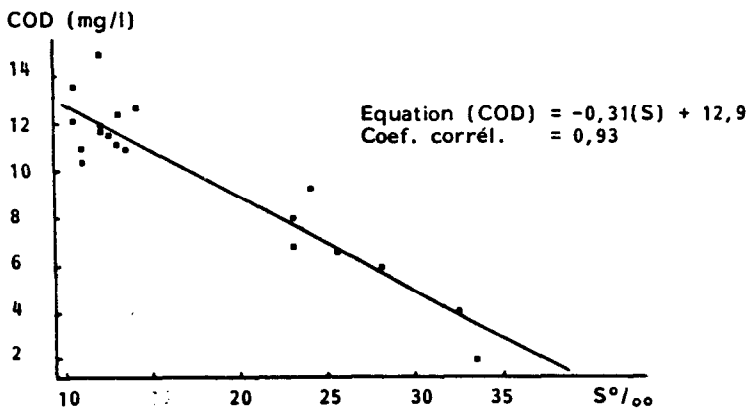


Fig. 4 b - Relation COD-salinité pour les points des zones B-C-D-E

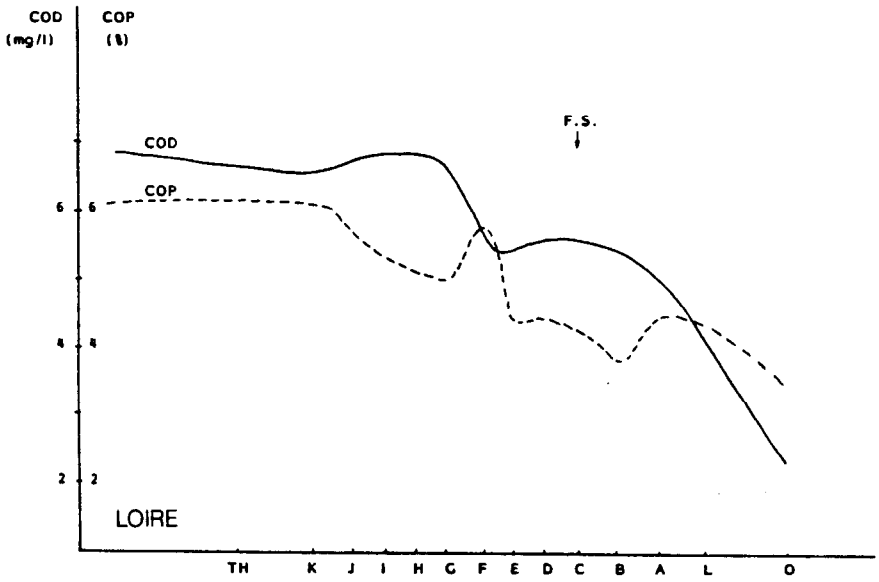


Fig. 5 - Profils comparés de COD (mg/l) et de COP (%) en mars 1983 dans l'estuaire

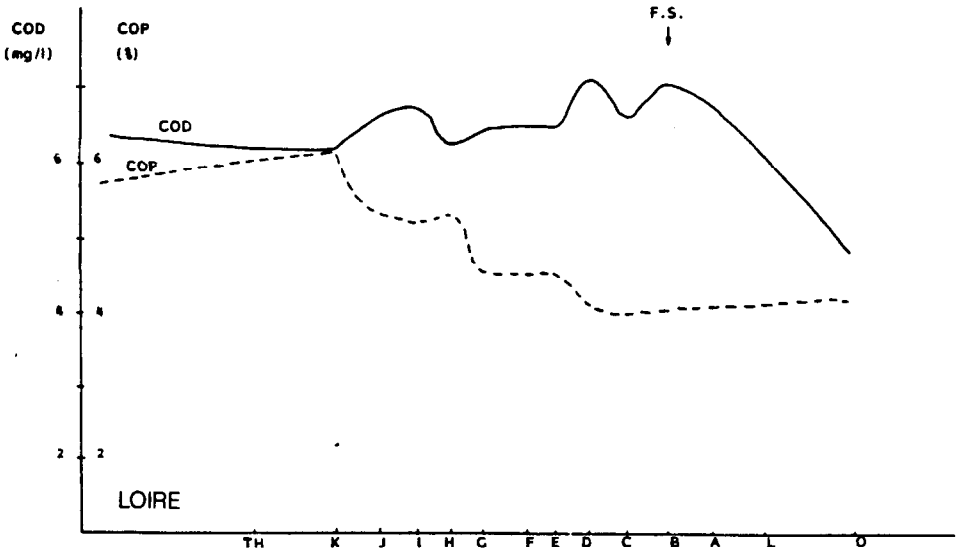


Fig. 6 - Profils comparés de COD (mg/l) et de COP (%) en janvier 1984 dans l'estuaire

DISCUSSION

G. CAUWET rappelle que, pour doser les substances dissoutes, les scientifiques font un filtrage. Au cours de cette opération, il est possible que les cellules organiques des populations bactériennes associées aux troubles se brisent et enrichissent de leur substance la solution avant l'analyse. Il y a là une source d'erreur importante.

Récemment, des essais ont été faits avec des surfactants. Avec le carbone organique dissous, sachant que l'on a affaire à un système relativement global, cette action de cassure n'est pas évidente, l'élément pouvant se présenter sous différentes formes chimiques.

A l'inverse, avec les surfactants, aujourd'hui, des scientifiques yougoslaves, travaillant sur une eau d'estuaire très claire, trouvent des valeurs toujours plus faibles que celles de l'équipe de G. CAUWET pour des échantillons comparables. C'est anormal d'autant que les yougoslaves adoptent un système de mesures prenant en compte, à la fois, la matière particulaire et la matière dissoute.

Le problème du filtrage existe toujours même si les scientifiques filtrent par gravité.

J. COLOMBANI pense que le même problème existe pour la silice, comme il en a fait l'expérience au Togo.

G. CAUWET confirme ce point de vue ; l'équipe de J.L. MARTIN l'avait également rencontré lors du dosage du fer.

Aujourd'hui, G. CAUWET pense que les colloïdes présents, par exemple dans la "neige" marine, ne sont pas organiques mais qu'il s'agit de colloïdes minéraux, en particulier du fer. Les particules minérales sont enrobées dans une gangue qui pourrait être de la matière organique. Leur agrégation, très fragile, se fait par un mécanisme d'attraction universelle et non par des forces électrostatiques.

A une question sur la datation des matériaux dissous, G. CAUWET répond qu'il n'en dispose pas soit à titre personnel soit dans le cadre de son équipe. Le problème majeur est d'abord de disposer d'une quantité suffisante de matériaux avant d'entreprendre une datation fiable.

Ce qui intéresse surtout G. CAUWET ce n'est pas tant la matière organique que le devenir des éléments chimiques. On ne travaille que sur des minéraux au niveau du métabolisme, de la contamination et de la spéciation.

G. CAUWET ne pense pas se pencher sur la charge dissoute totale. Par contre, s'il réussit à concentrer la fraction sub-particulaire, afin de pas employer le mot colloïdal qui a été galvaudé, il disposera d'un volume d'eau suffisant. Pour l'eau de mer, il est impossible de concentrer ; la quantité de sels de sodium est telle qu'il est impossible de conserver un volume d'eau suffisant pour contenir des matières dissoutes autres que les sels de sodium après évaporation.

En conclusion, G. CAUWET rappelle que la matière organique est en permanence et partout. Il s'en produit et s'en consomme de façon incessante. En conséquence, l'étude du bilan, à ce niveau, n'est pas très intéressante.