



*Rivière de la Coulée, Nouvelle-Calédonie - Cyclone Hola - Mars 2018  
(© Elise Coignot)*

# Suivi de la matière organique fluorescente en amont des estuaires dans le sud de la Nouvelle-Calédonie

PROJETS PRESENCE & SEARSE

Laura Boher ; Elise Coignot ; Etienne Lopez ; Florence  
Royer ; Hugues Lemonnier

02/10/2018





## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION .....	1
1. MATERIEL ET METHODES.....	3
1.1.    SITE DE PRELEVEMENT ET REALISATION DES MESURES.....	3
1.1.1. <i>Mesure des paramètres physico-chimiques</i> .....	4
1.1.2. <i>Prélèvement des échantillons</i> .....	4
1.2.    ANALYSE DE LA FDOM PAR SPECTROFLUOMETRIE 3D.....	4
1.3.    TRAITEMENT PAR PARAFAC .....	5
1.3.1. <i>Pré-Traitement des matrices sur ProgMEEF</i> .....	5
1.3.2. <i>L'analyse parallèle factorielle (PARAFAC)</i> .....	7
2. RESULTATS.....	9
2.1.    SPECTRES DE LA MODF INITIALE.....	9
2.2.    DEFINITION DES PERIODES .....	10
2.3.    SPECTRES DE LA MODF EN FONCTION DES PERIODES METEOROLOGIQUES .....	11
2.4.    SPECTRES DE LA MODF EN FONCTION DE LA PERIODE CYCLONIQUE.....	13
2.5.    DYNAMIQUE DE LA PSEUDO-CONCENTRATION DES DIFFERENTS COMPOSES.....	14
3. DISCUSSION .....	17
3.1.    IDENTIFICATION DES COMPOSES .....	17
3.2.    DETECTION DES COMPOSES .....	17
3.3.    EVOLUTION DES PSEUDO-CONCENTRATIONS .....	18
4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	19
ANNEXE 1.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA PIROGUE EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC. ....	23
ANNEXE 2.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA PIROGUE EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.....	24
ANNEXE 3.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA COULEE EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC. ....	25
ANNEXE 4.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA COULEE EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC. ....	26
ANNEXE 5.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LE PARC FAYARD EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.....	27
ANNEXE 6.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LE PARC FAYARD EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.....	28
ANNEXE 7.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LE TROU DES NURSES EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.....	29
ANNEXE 8.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LE TROU DES NURSES EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC. ....	30
ANNEXE 9.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA TONTOUTA EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.....	31
ANNEXE 10.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA TONTOUTA EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.....	32
ANNEXE 11.    FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR L'ENSEMBLE DES RIVIERES POUR LES DEUX PERIODE PSI ET APRES PHC DANS LA MEME DECOMPOSITION PARAFAC. ....	33

## TABLE DES FIGURES

Figure 1: Localisation des rivières et stations de prélèvement (en vert) échantillonnées (PI : Pirogue ; CO : Coulée ; PF : Dumbéa - Parc Fayard ; TN : Dumbéa - Trou des Nurses ; TO : Tontouta) - (D'après Coignot, 2018). .....	3
Figure 2 : Schéma de principe du spectrofluorimètre (interface du Perkin Elmer).....	5
Figure 3 : Représentation avant (gauche) et après (droite) correction du Raman et du Rayleigh sur le spectre d'eau milli-Q grâce au pré-traitement PARAFAC du logiciel ProgMEEF.....	6
Figure 4 : Exemple du CORCONDIA obtenu pour la décomposition des résultats issus de l'analyse des échantillons après le mois de Mars. ....	7
Figure 5 : Evolution des débits horaires ( $m^3.s^{-1}$ ) de décembre à avril pour la rivière des Pirogues (PI en orange), de la Coulée (CO en rouge) et de la Dumbéa (station PF) (DU en bleu), et de la salinité à chaque date de prélèvement.....	11
Figure 6: Évolution des composés discriminés contenus dans la MODF.....	15
Figure 7 : Composition des rivières en MODF avant et pendant le cyclone Hola.....	16

## TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1: Paramètres d'acquisition du spectrofluorimètre .....	5
Tableau 2 : Fluorophores identifiés dans chaque rivière et communs (dernière ligne) après décomposition PARAFAC .....	9
Tableau 3 : Caractéristiques des composés obtenus après décomposition PARAFAC .....	10
Tableau 4 : Caractéristiques des composés obtenus après décomposition PARAFAC selon des périodes climatiques prédéfinies.....	12
Tableau 5 : Caractéristiques des composés obtenus après décomposition PARAFAC.....	12
Tableau 6 : Fluorophores identifiés à chaque station pendant la période cyclonique .....	13



## RESUME

La Nouvelle-Calédonie est le siège de mutations démographiques, économiques et sociétales rapides. Si l'industrie minière a depuis un siècle façonné significativement les paysages terrestres et littoraux, il existe une volonté forte de diversifier l'économie du pays. Il en résulte des pressions anthropiques croissantes sur les milieux littoraux et côtiers, auxquelles viennent s'ajouter les conséquences encore mal connues du changement global. L'absence de quantification de ces pressions complique fortement la compréhension des processus structurant et affectant l'intégrité de ce patrimoine naturel et des services écosystémiques associés. Dans ce contexte, l'analyse des apports par les rivières qui sont d'importants vecteurs de transport de sédiments mais également d'éléments dissous potentiellement néfastes au fonctionnement de l'écosystème corallien reste un enjeu pour lequel il existe peu de données.

La composition des eaux en matière organique dissoute influence fortement leur devenir dans les estuaires. Une première analyse de leur composition par spectrofluorimétrie (FDOM) a été réalisée en amont de 4 estuaires autour du grand Nouméa entre décembre 2018 et août 2018. Cinq composés ont pu être identifiés, trois associés à des protein-like (C1, C2 et C3) et deux à des humic-like (C4 et C5). La présence de métaux traces pourrait expliquer la variabilité observée entre les rivières pour C1 et C4. Le composé C3 pourrait être un marqueur d'eutrophisation des eaux et le composé C5 un marqueur d'oligotrophie. Le composé C2 est ubiquiste et, à l'image des autres composés, montre une variabilité temporelle marquée en lien avec la saison des pluies.

## PREAMBULE

Ce travail a bénéficié de deux sources de financement. La première provient du contrat cadre Ifremer - Province Sud, Province Nord, Etat (2017 - 2021) et la seconde du programme CRESICA « au fil de l'eau » dans le cadre de l'action SEARSÉ. Les analyses ont été réalisées sur un spectrofluorimètre du M.I.O. (Mediterranean Institute of Oceanography) positionné à l'IRD de Nouméa, en lien avec le projet TREMOR porté par le Dr. Cécile Dupouy (UMR M.I.O.). Une formation organisée par le Dr. Cécile Dupouy dans le cadre de l'action TREMOR (programme CRESICA - Au fil de l'eau) et dispensée par le Dr. Stéphane Mounier du M.I.O. - Equipe CEM de l'Université de Toulon - a permis à l'équipe de réaliser ce travail. Ce rapport clos le contrat de CDD IFREMER (juillet et août 2018) de Laura Boher et constitue un rapport d'étape sur le suivi des rivières au niveau des exutoires dans le sud de la Nouvelle-Calédonie.

## CITATION

Boher L., Coignot E., Lopez E., Royer F., Lemonnier H., 2018. Suivi de la matière organique fluorescente en amont des estuaires dans le sud de la Nouvelle-Calédonie. Rapport de fin de contrat CDD IFREMER-LEAD. 33 p.

## MOTS CLES

Rivières, Matière organique fluorescente, dynamique



## INTRODUCTION

Dans le milieu aquatique, la dégradation végétale est l'une des principales productions de matière organique. Elle apporte notamment de grandes quantités de carbone organique dissous (Hébert et Légaré, 2000 ; Krumins et al., 2013) et de sels nutritifs (Duke et al., 2007 ; Nagelkerken et al., 2008). La matière organique dissoute dite colorée (MODC) représente une fraction majeure (20-80%) de la MOD. Elle a la capacité d'absorber le rayonnement lumineux des domaines UV et Visible (Bricaud et al., 1981 ; Del Vecchio et Blough, 2002). Elle est par l'intermédiaire des apports fluviaux, l'une des plus grandes ressources du stock de carbone dans les zones côtières (Coble, 2007). La Matière Organique Dissoute Fluorescente (MODF) constitue une fraction de cette MODC (Stedmon et Alvarez-Salgado, 2011).

Dans le milieu côtier, la MODF peut être séparée en deux catégories :

- La MODF allochtone (produite à l'extérieur du système), principalement issue des sols et des débris végétaux, représente la MOD terrestre transportée par les apports fluviaux ;
- La MODF autochtone (produite dans le milieu) qui proviendrait de différentes sources biologiques comme l'excrétion par le phytoplancton et/ou son broutage (Coble, 2007 ; Benner et Herndl, 2011).

La remise en suspension sédimentaire peut également constituer un apport de nature autochtone ou allochtone en fonction de la matière organique particulaire (MOP) dont elle est issue par des procédés d'humification (He et al., 2016 ; Guigue et al., 2017). Les principales substances chimiques capables d'émettre de la lumière de fluorescence après excitation, appelées fluorophores, qui ont été répertoriées dans les rivières et les zones côtières sont les humic-like terrestres et les composés dérivés de la dégradation enzymatique de la lignine tels que les acides féruliques (Coble et al., 2014).

Les sols de Nouvelle-Calédonie sont essentiellement composés de latérites, riches en humus, en matière organique (MO) notamment en acides humiques, et en éléments traces métalliques (ETMs) tels que le nickel, le cobalt et le manganèse (Bohi, 2010 ; Dublet et al., 2012). Or l'exploitation de nickel, l'une des premières ressources économiques de l'île, s'effectue à ciel ouvert (L'Huillier et Jaffré, 2010) et induit une accélération de la déforestation. Cette activité prive le sol d'un couvert végétal qui le protège de l'érosion et des phénomènes de lessivage, provoquant ainsi une augmentation de la quantité de matériaux dans les rivières, notamment de la MOD (Bird et al., 1984). Une forte augmentation des apports en MOD et en sels nutritifs majeurs vers le lagon peut être à l'origine d'un processus d'eutrophisation (développement massif de producteurs primaires) dans le milieu, provoquant une perturbation du système et engendrer des zones mortes par anoxie dans les pires situations (Howarth et al., 2000). L'augmentation de la concentration en MOD aura aussi un effet sur les ETM, du fait de sa capacité complexante sur les métaux (Mounier et al., 2001), les rendant plus difficilement assimilables par le vivant et limitant ainsi leur bioaccumulation (Hédouin et al., 2011, Martias, 2018). Bien que les types de pression et leurs conséquences principales soient partiellement établis en Nouvelle-Calédonie (David et al., 2010 ; Fichez et al., 2010), peu d'études se sont concentrées sur leurs dynamiques spatiales et temporelles. Les pressions engendrées par le ruissellement des rivières - caractérisé par des apports massifs et ponctuels - ne font pas exception car ils entraînent une augmentation de l'érosion des sols, et favorisent une augmentation non négligeable des apports terrigènes dans le milieu marin littoral (Batelis et Nalbantis, 2014 ; Inbar et al., 1998 ; Schindler et al., 1980 ; Desclaux et al., 2018).

Dans ce contexte, le projet PRESENCE (PRESsions sur les Ecoystèmes récifo-lagonaires de Nouvelle-Calédonie) étudie les effets des pressions sur l'état des écosystèmes coralliens et leurs évolutions dans le temps, dans le but d'instaurer des mesures de gestion appropriées. Pour répondre à cet objectif, ce projet

s'articule autour de trois étapes : i) étudier la distribution spatiale et temporelle des pressions au sein des écosystèmes coralliens de Nouvelle-Calédonie, ii) étudier les rôles joués par les interfaces océan-lagon et terre-lagon sur la structuration hydrologique des lagons et iii) intégrer ces pressions afin d'évaluer leurs influences sur l'état écologique de l'écosystème récifo-lagonaire.

Le projet SEARSÉ (Signature des EAux des RivièrES et des Estuaires) financé dans le cadre du programme au fil de l'eau porté par le CRESICA est complémentaire au projet PRESENCE. La première étape de ce projet a pour objet d'analyser les caractéristiques de l'eau au niveau des exutoires. Elle devrait permettre de quantifier les apports par les rivières dans le lagon autour du grand Nouméa, d'identifier une signature chimique et/ou biologique des cours d'eau pour dans une seconde étape tracer leur devenir dans le milieu marin.

Un travail de modélisation des débits aux exutoires des rivières calédoniennes sur le secteur du Grand Nouméa et de leur devenir a été réalisé (Desclaux et al., 2017 ; 2018a ; 2018b). L'acquisition d'une base de données sur la composition des apports terrigènes constitue une autre étape pour l'analyse de leurs devenirs sous forme dissoute et particulaire dans le milieu lagonaire. L'objectif de ce rapport est de présenter les résultats obtenus pour le suivi de la MODF des apports fluviaux sur quatre rivières de la Province Sud de la Nouvelle Calédonie. Il fait suite au travail réalisé dans le cadre d'un Master II sur les apports en nutriments et en métaux (Coignot, 2018).



## 1. MATERIEL ET METHODES

### 1.1. Site de Prélèvement et réalisation des mesures

En raison de l'importante densité de population autour de Nouméa et de la présence d'activités minières, il a été choisi de réaliser l'étude des apports terrigènes sur 4 bassins versants (BV) situés autour de cette ville, à savoir, du sud de la grande Terre au nord (Figure 1):

- La rivière des Pirogues (PI) ;
- La Coulée (CO) ;
- La Dumbéa (DU) ;
- La Tontouta (TO).

Cette étude a été réalisée en prenant en compte les échantillons prélevés du 17/12/18 au 25/07/2018 sur 5 stations d'échantillonnage : une station pour les rivières des Pirogues, de la Coulée et de la Tontouta et deux stations pour la rivière Dumbéa (Parc Fayard – notée « PF » - et Trou des Nurses – notée « TN ») (Figure 1).

Vingt-sept prélèvements ont ainsi été analysés par station d'échantillonnage. Les stations de prélèvement ont été choisies selon leur accessibilité pour minimiser les risques en période de crue pour les personnes chargées du suivi et selon leur proximité avec la côte. En raison des nombreux affluents de la Dumbéa, le site « Dumbéa Trou des nurses » a été ajouté dans le but d'estimer l'influence des différents BV de la Dumbéa : Dumbéa nord, est, et bassin versant de la Couvelée.

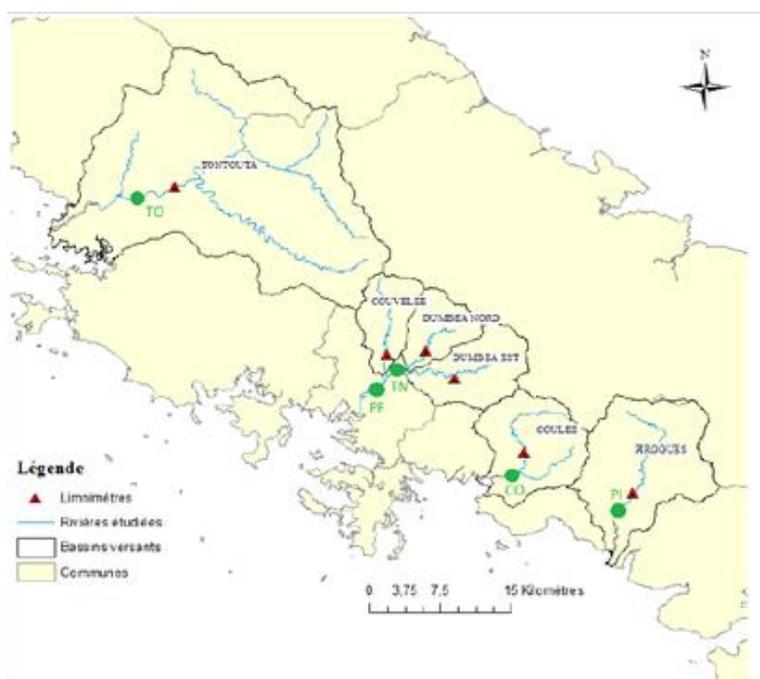


Figure 1: Localisation des rivières et stations de prélèvement (en vert) échantillonnées (PI : Pirogue ; CO : Coulée ; PF : Dumbéa - Parc Fayard ; TN : Dumbéa - Trou des Nurses ; TO : Tontouta) - (D'après Coignot, 2018).

Les prélèvements ont été réalisés avec un pas de temps de deux semaines. Un échantillonnage journalier a été effectué lors du passage du Cyclone Hola afin d'étudier la dynamique temporelle d'un tel évènement. Des prélèvements ponctuels ont pu être réalisés en fonction des conditions météorologiques. Chaque prélèvement est considéré comme représentatif de la totalité de la colonne d'eau.

Les rivières ont été échantillonnées du sud au nord (i.e. de la rivière des Pirogues à la Tontouta) afin de conserver au mieux les échantillons, la station Ifremer se situant dans la commune de Boulouparis, située au nord-est de la Tontouta.

Les mesures et les prélèvements réalisés *in situ* sont effectués à marée basse, pour minimiser l'effet des intrusions halines avec la marée haute. À chaque point, les horaires de prélèvement et de mise à l'eau de la sonde sont notés dans un cahier réservé à cet effet.

### 1.1.1. Mesure des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques (i.e. salinité ; turbidité en NTU ; pH ; température en °C) sont mesurés *in situ* à l'aide d'une sonde YSI (YSI 6600 V2-2). Les mesures sont réalisées à 1 m de profondeur et durant 5 min (avec un pas de temps d'acquisition de 20s).

### 1.1.2. Prélèvement des échantillons

À chaque échantillonnage, 5 litres d'eau sont prélevés à l'aide d'une bouteille Niskin ou d'un seau, puis transférés dans des bidons de 20 litres (conservés préalablement au moins une nuit avec de l'HCL 10%, puis rincés trois fois à l'eau distillée). Afin d'éviter tout risque de contamination, les bidons sont rincés 3 fois avec l'eau du prélèvement, puis conservés à l'obscurité et au frais jusqu'à l'étape de filtration.

Dans la même journée, tous les échantillons ont été filtrés sur des filtres en fibre de verre Whatman GF/F de 0,7  $\mu\text{m}$  dans un premier temps, puis sur 0,20  $\mu\text{m}$  pour éliminer les interactions entre la phase particulaire et la phase dissoute et conservés à 4°C en attendant leur analyse.

---

## 1.2. Analyse de la FDOM par spectrofluométrie 3D

Le phénomène de fluorescence peut se traduire par l'émission d'un photon à la suite d'une perturbation de l'état énergétique d'un chromophore pour retourner à son état fondamental. Dans le cas d'un fluorophore, le rayonnement fluorescent réémis sera plus faible que celui qui aura été absorbé (Coble, 1996). Un fluorophore est donc défini par sa longueur d'onde d'excitation et sa longueur d'onde d'émission. Les spectres de fluorescence sont très discriminants car ils présentent un ou plusieurs pics sur la gamme de longueurs d'onde, UV et visible, qui dépendent de la structure moléculaire du composé, tandis que son intensité de fluorescence est fonction de sa concentration.

La spectrofluométrie 3D consiste à obtenir un spectre d'excitation-émission de fluorescence en fonction de l'intensité des composés, sous forme de Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence (MEEF). L'acquisition des MEEFs a été réalisée avec un spectrofluorimètre Perkin Elmer LS55® mis à disposition de l'équipe par le Mediterranean Institute of Oceanography (M.I.O.).



L'excitation se fait à l'aide d'une lampe xénon et d'un monochromateur. Le monochromateur d'excitation permet de sélectionner une longueur d'onde d'excitation avec précision et le polarisateur d'uniformiser l'onde dans une direction précise. Le faisceau d'excitation est dirigé vers la cuve en quartz contenant la solution mais également vers un photomultiplicateur (détecteur) de référence. Le signal d'émission de fluorescence est également polarisé, balayé par un monochromateur d'émission, et détecté par le photomultiplicateur (Figure 2).

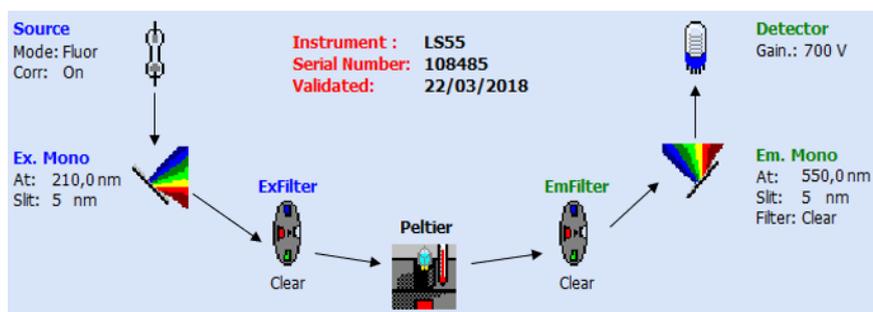


Figure 2 : Schéma de principe du spectrofluorimètre (interface du Perkin Elmer).

Le matériel dédié à la mesure spectrale (cuve, pipettes pasteurs) a été au préalable calciné, pour éliminer toutes traces de contamination organique. La cuve de mesure en quartz de 1 cm est rincée une première fois à l'acide HCL 10% puis 3 fois avec de l'eau Milli-Q et une fois avec l'échantillon. À l'aide d'un bain thermostaté connecté au portoir d'échantillons, la cuve est maintenue à 20 °C tout au long de la mesure. Les paramètres d'acquisition sont précisés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Paramètres d'acquisition du spectrofluorimètre

Paramètres	Valeurs
Vitesse de balayage	1200 nm/min
Largeur fentes excitation et émission	5 nm
Temps de réponse	0.5 s
Gamme $\lambda_{em}$	280-550 nm
Gamme $\lambda_{ex}$	200-500 nm

L'intensité du pic de Raman est mesurée deux fois pour chaque série d'échantillons, afin de vérifier la déviance des mesures réalisées, la position de la bande de diffusion de Raman pouvant être modifiée ou évoluer en fonction des conditions de mesure (température, problème mécanique...). Les deux mesures sont réalisées quotidiennement avant et après l'analyse des échantillons.

## 1.3. Traitement par PARAFAC

### 1.3.1. Pré-Traitement des matrices sur ProgMEEF

Le traitement des MEEFs a été automatisé grâce au logiciel ProgMEEF développé par le M.I.O. de Toulon sous Matlab (version R2010a).

Sachant qu'un spectre 3D est constitué de plus 8 000 données, il était nécessaire d'automatiser leur traitement afin d'obtenir une bonne répétabilité et de gagner du temps pour les analyses futures. Le post-traitement du logiciel avant l'analyse parallèle factorielle (PARAFAC) se déroule en 3 étapes:

### 1. Normalisation des MEEFs par le pic de diffusion de Raman.

Cette étape est essentielle afin de s'affranchir des variations des pics de fluorophores qui sont masqués par l'influence de la diffusion de Raman sur les intensités de fluorescence des fluorophores. A noter que les échantillons ont été filtrés sur 0,2  $\mu\text{m}$  dans le but de limiter cet effet. Cette correction a été appliquée pour toutes les MEEFs. La Figure 3 montre un exemple de spectre obtenu avant et après correction.

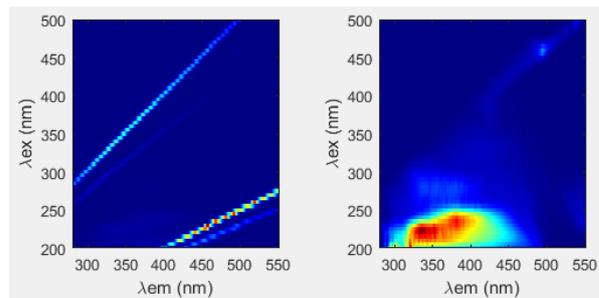


Figure 3 : Représentation avant (gauche) et après (droite) correction du Raman et du Rayleigh sur le spectre d'eau milli-Q grâce au pré-traitement PARAFAC du logiciel ProgMEEF.

### 2. Correction des effets

Il peut y avoir plusieurs effets à corriger comme celui lié à la dilution de l'échantillon. Avec le PerkinElmer l'effet de dilution est directement corrigé par la machine qui le prend en compte dans la MEEF fournie. Cette option permet aussi de corriger l'effet d'écran ou « inner filtering effect » lié à la présence de chromophores dans le milieu, qui vont impacter l'intensité de fluorescence des fluorophores analysés. Effectivement, la fluorescence dépend de la loi de Beer-Lambert dans les milieux à faible concentration. Cependant, le modèle de Beer-Lambert n'est plus valable à partir d'un certain seuil de concentration en chromophores, au-delà duquel les valeurs d'intensité de fluorescence ne suivent plus un modèle linéaire (Coble et al., 2014). Il existe deux effets d'écran qui ont pour résultante une diminution de l'intensité du signal de fluorescence reçu et donc une sous-estimation de la concentration en fluorophores de l'échantillon (Stedmon et Bro, 2008). Le premier effet d'écran, nommé « effet d'écran primaire », est lié à l'absorption d'une partie de la lumière d'excitation par les chromophores environnants, rendant cette dernière moins disponible pour les fluorophores. Le deuxième effet d'écran, dit « secondaire », est lié à l'absorption d'une partie de la lumière d'émission de fluorescence par les chromophores, la rendant moins disponible pour le détecteur instrumental. Dans le cas de notre étude cette option n'a pas été utilisée car aucune dilution n'a été effectuée sur les échantillons.

### 3. Adaptation des échelles

Cette dernière option permet de choisir le modèle de traitement qui utilise la méthode des moindres carrés en tenant compte soit du maximum, de la somme ou de la somme des carrés des MEEFs qui sont normalisées par unité. Ces changements ne sont utilisés que pour certains cas spécifiques de données, ce qui n'a pas été le cas dans cette étude. Par défaut, le modèle utilise la méthode des moindres carrés normalisés sur le maximum des MEEFs.



### 1.3.2. L'analyse parallèle factorielle (PARAFAC)

Dans une MEEF, les pics de fluorescence des composés se superposent et peuvent interagir entre eux à leur valeur maximale ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ ). Afin de dénombrer les différents constituants spectraux de la matrice avec précision, une méthode nommée PARAFAC a été développée (Bro, 1997). Se basant sur un algorithme utilisant la méthode itérative des moindres carrés, le logiciel décompose les données multidimensionnelles. D'abord utilisés sur des substrats terrestres, les premiers essais de cette méthode réalisés sur des échantillons du milieu marin ont été conduits par Stedmon *et al.* (2003). L'application du PARAFAC est depuis devenue courante pour caractériser le contenu en fluorophores de la MODF des eaux naturelles (Gonçalves-Araujo *et al.*, 2016; Ferretto *et al.*, 2017).

Une fois la décomposition multidimensionnelle effectuée, il convient d'identifier le nombre de fluorophores impliqués dans le jeu de données. Pour ce faire, l'algorithme CORCONDIA est déterminant puisqu'il permet d'identifier le nombre de composants présents (fluorophores) et de prouver leur validité (Figure 4). Pour s'assurer de la répétabilité du CORCONDIA, la méthode est reconduite 5 fois.

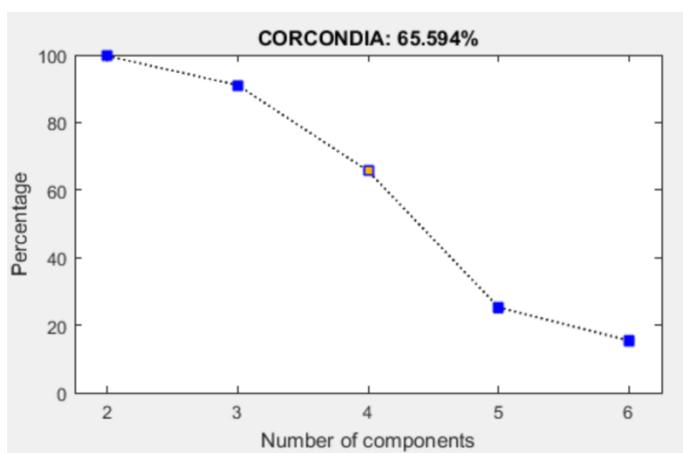


Figure 4 : Exemple du CORCONDIA obtenu pour la décomposition des résultats issus de l'analyse des échantillons après le mois de Mars.

Plusieurs paramètres permettent de valider le modèle : l'erreur sur le résidu, la « split-half analysis », la variance expliquée et le coefficient de congruence de Tucker (TCC). L'erreur sur les résidus doit être minimale. Les résidus doivent refléter le bruit de fond de l'instrument avec un nombre minimal de structures. Afin de s'assurer du choix du nombre de composants, les valeurs du CORCONDIA ne doivent pas être en dessous de 60%. Dans le cas contraire, cela signifie que le nombre de composants choisi a été surestimé (Stedmon et Bro, 2008).

La capacité complexante de chaque fluorophore est déterminée à l'aide des intensités obtenues par PARAFAC sur un programme d'optimisation annexe mis au point par le Dr. Stéphane Mounier (M.I.O. - Toulon), prenant en compte la compétition entre deux fluorophores.



## 2. RESULTATS

### 2.1. Spectres de la MODF initiale

Le Tableau 2 ci-dessous montre les différents spectres de fluorophores obtenus à partir des analyses PARAFAC.

Tableau 2 : Fluorophores identifiés dans chaque rivière et communs (dernière ligne) après décomposition PARAFAC

#### Composés identifiés

Nom station	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4	Composé 5
Pirogues					
Coulée					
Parc Fayard					
Trou des Nurses					
Tontouta					
Communs					

En réalisant une décomposition sur la totalité des échantillons, il a été montré la présence de 3 composés observés sur toutes les stations. Un quatrième composé est commun à ces mêmes stations exception faite

de la rivière des Pirogues. La Coulée possède un composé supplémentaire qui n'est observé nulle part ailleurs. Pour finir, les 5 composés ont été identifiés grâce à leurs propriétés optiques  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  à partir de la bibliographie (Tableau 3). Il y a donc la présence de 2 composés tryptophan-like, 1 composé tyrosin-like et deux composés humic-like. A noter que le composé mis en évidence à la Coulée est de type humic-like.

Tableau 3 : Caractéristiques des composés obtenus après décomposition PARAFAC

Composé	Longueur d'onde d'excitation	Longueur d'onde d'émission	Type de fluorophore	Références
1	220-225 nm	323-339 nm	Tryptophan-like (T1)	Coble (1996) ; Stedmon <i>et al.</i> (2003)
2	230 nm	353-361 nm	Tryptophan-like	Massicotte et Frenette (2011) ; Stedmon <i>et al.</i> (2003) ; Zhao <i>et al.</i> (2017)
3	200 nm	304-355 nm	Tyrosin-like (B)	Tedetti <i>et al.</i> (2016) ; Coble (1996) ; Stedmon et Markager (2005)
4	210-245 nm	420-470 nm	Humic-like (type A)	Coble (1996) ; Yamashita <i>et al.</i> (2010, 2015) ; Tedetti <i>et al.</i> (2016)
5	225 nm	412 nm	Humic-like (type C3)	Coble (1996) ; Shank <i>et al.</i> (2010) ; Su <i>et al.</i> (2017)

## 2.2. Définition des périodes

De décembre à mi-janvier, les variations de débit horaire restent faibles avec des moyennes de :

- $0,43 \pm 0,22 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour PI ;
- $0,14 \pm 0,08 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour CO ;
- $0,16 \pm 0,07 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour PF.

Durant cette période, les valeurs de salinité pour les trois points de prélèvements considérés (PI, CO, PF) varient entre 26,99 (PF) et 32,84 (PI). Cette période correspond à la période sèche, ou les débits ont moins d'influence que les remontées halines.

A partir du 31 janvier, des variations de débit apparaissent mais restent ponctuelles, indicateurs d'évènements orageux. Cette période correspond à une période intermédiaire entre la période sèche et la période humide.

Ce n'est qu'à partir de la mi-février que les pluies ont engendré un débit suffisant et continu (Figure 5) pour supprimer toute remontée haline (salinité de 4,53, 0,13 et 0,09 respectivement pour PI, CO et PF à la date du 19/02/2018 contre 31,71, 29,33 et 0,17 le 08/02/2018). Cette période correspond au début de la période humide. Trois périodes ont ainsi été distinguées :

- La **Période Sèche et Intermédiaire (PSI)** regroupant les prélèvements du 12/12/2017 au 08/02/2018 (7 prélèvements)
- La **Période Humide et Cyclonique (PHC)** regroupant les données du 19/02/2018 au 29/03/2018 (11 prélèvements).



- La période après la PHC soit le début de la période sèche et intermédiaire suivante (ap PHC) regroupant les prélèvements du 30/03/2018 au 25/07/2018 (9 prélèvements).

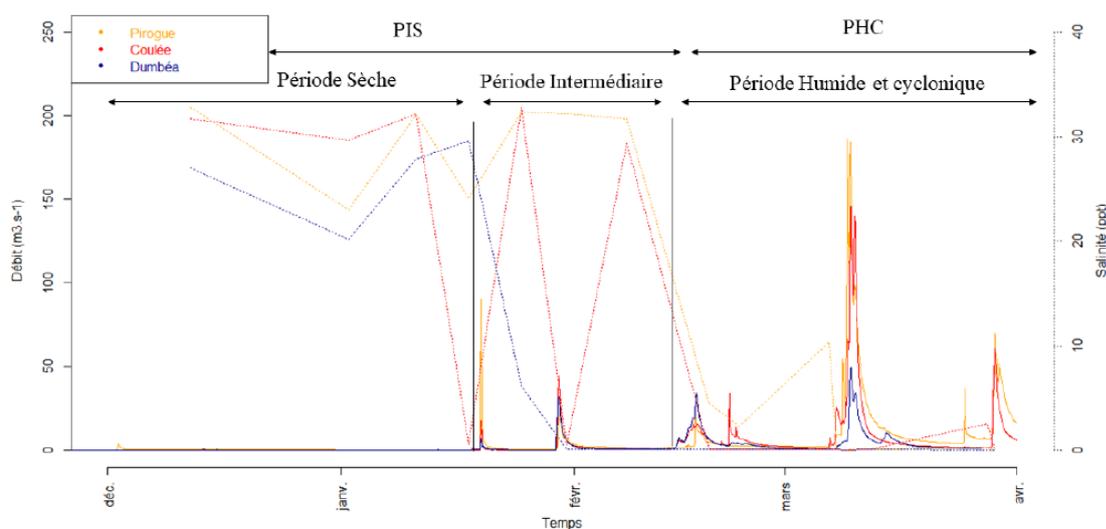


Figure 5 : Evolution des débits horaires ( $m^3.s^{-1}$ ) de décembre à avril pour la rivière des Pirogues (PI en orange), de la Coulée (CO en rouge) et de la Dumbéa (station PF) (DU en bleu), et de la salinité à chaque date de prélèvement.

### 2.3. Spectres de la MODF en fonction des périodes météorologiques

Après un nouveau découpage PARAFAC réalisé en fonction des périodes météorologiques, les différents fluorophores obtenus sont répertoriés dans le Tableau 4. Ils sont discriminés en fonction des périodes PSI-PHC-Ap PHC pour chaque rivière. Une analyse commune des périodes PSI et Ap PHC permettra de mettre en évidence les composés communs en période sèche et intermédiaire. La composition de la MODF varie entre la PSI et PHC pour toutes les rivières, à l'exception de TN (Dumbéa, Trou des Nurses). Le cinquième composé est présent sur cette station quelle que soit la période. Il est aussi présent en PSI à la station TO (Tontouta). Cependant, ce composé supplémentaire n'est plus observé avec ce découpage à CO. Le composé 2 est présent dans tous les cas, tout comme le composé 1 sauf durant la période PSI pour la station « PI » et pendant la PHC pour la station TO. Contrairement au découpage réalisé sur l'ensemble du jeu de données, celui-ci met en évidence que le composé 3 n'est pas présent à la station PI pendant la PHC alors que le composé 4 n'est plus dans le milieu pendant la période Ap PHC. Par ailleurs le composé 3 est absent durant la période PSI pour CO, TN et PF. Pour TN, les composés 3 et 4 ne sont présents dans le milieu que pendant la période ApPHC. Le composé 4 n'est pas retrouvé à TO à cette même période.

Le découpage réalisé sur l'ensemble des données en tenant compte uniquement des périodes montre que les trois composés protéin-like (C1, C2 et C3) sont présents dans toutes les rivières tout au long de la période d'échantillonnage. Tous les composés sont présents durant la PSI. Le composé 5 disparaît pendant la PHC et revient après cette période alors que c'est l'inverse pour le composé 4.

Pour finir, les 5 composés identifiés sont récapitulés dans le tableau 5. Il s'agit bien des mêmes composés observés dans l'analyse PARAFAC précédente, avec toutefois des intervalles de longueurs d'ondes d'émissions légèrement différents.

Tableau 4 : Caractéristiques des composés obtenus après décomposition PARAFAC selon des périodes climatiques prédéfinies

Composés identifiés						
Station	Périodes	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4	Composé 5
PI	PSI					
	PHC					
	Ap PHC					
	PSI- Ap PHC					
CO	PSI					
	PHC					
	Ap PHC					
	PSI- Ap PHC					
PF	PSI					
	PHC					
	Ap PHC					
	PSI- Ap PHC					
TN	PSI					
	PHC					
	Ap PHC					
	PSI- Ap PHC					
TO	PSI					
	PHC					
	Ap PHC					
	PSI- Ap PHC					
Communs	PSI					
	PHC					
	Ap PHC					
	PSI- Ap PHC					

Tableau 5 : Caractéristiques des composés obtenus après décomposition PARAFAC

Composé	Longueur d'onde d'excitation	Longueur d'onde d'émission	Type de fluorophore	Références
1	200 - 225 nm	317 - 353 nm	Tryptophan-like (T1)	<i>Coble (1996) ; Stedmon et al. (2003)</i>
2	225 - 230 nm	341 - 360 nm	Tryptophan-like	<i>Massicotte et Frenette (2011) ; Stedmon et al. (2003) ; Zhao et al. (2017)</i>
3	200 - 225 nm	302 - 309 nm	Tyrosin-like (B)	<i>Tedetti et al. (2016) ; Coble (1996) ; Stedmon et Markager (2005)</i>
4	200 - 250 nm	420 - 457 nm	Humic-like (type A)	<i>Coble (1996) ; Yamashita et al. (2010, 2015) ; Tedetti et al. (2016)</i>
5	200 - 210 nm	392 - 446 nm	Humic-like (type C3)	<i>Coble (1996) ; Shank et al. (2010) ; Su et al. (2017)</i>



## 2.4. Spectres de la MODF en fonction de la période cyclonique

Un dernier découpage PARAFAC a été réalisé en prenant en compte les données de Mars et Avril (période cyclonique) et uniquement de Mars. Les périodes avant et après ces événements cycloniques ont aussi été analysées. Ce découpage permet d'identifier la présence de certains fluorophores en fonction du temps en se focalisant plus particulièrement sur la période cyclonique (Tableau 6).

Tableau 6 : Fluorophores identifiés à chaque station pendant la période cyclonique

Composés identifiés						
Nom station	Période	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4	Composé 5
PI	Avant Mars					
	Mars-Avril					
	Après Avril					
	Mars					
	Après Mars					
CO	Avant Mars					
	Mars-Avril					
	Après Avril					
	Mars					
	Après Mars					
PF	Avant Mars					
	Mars-Avril					
	Après Avril					
	Mars					
	Après Mars					
TN	Avant Mars					
	Mars-Avril					
	Après Avril					
	Mars					
	Après Mars					
TO	Avant Mars					
	Mars-Avril					
	Après Avril					
	Mars					
	Après Mars					
Communs	Avant Mars					
	Mars-Avril					
	Après Avril					
	Mars					
	Après Mars					

- C1 est présent quel que soit le découpage aux stations PI, CO et PF mais pas pendant les fortes pluies à TN et TO,
- C2 est présent quelle que soit la rivière et la période excepté à CO avant mars,
- C3 est identifié à toutes les périodes sauf par fortes pluies à PI, CO et PF,

- C4 : ce fluorophore ne serait présent qu'en période peu pluvieuse avant avril à CO, PI, PF et TO. La présence de ce composé n'a pas été montrée à TN.
- C5 est présent quelle que soit la période à TN. Il est présent pendant les périodes de fortes pluies (mars et avril) à PI, CO et TO. Il apparaît après mars à PF. Il pourrait être associé à des eaux faiblement chargées.

---

## 2.5. Dynamique de la pseudo-concentration des différents composés

L'évolution des pseudo-concentrations (PC) des différents composés identifiés de la MODF, exprimée en unité arbitraire (a.u.) par station est présentée sur la Figure 6.

L'évolution du composé 1 (Figure 6a) montre des PC généralement plus élevées pour les stations TN et TO. Elles sont intermédiaires à PF. Les valeurs semblent généralement plus élevées en période de pluies pour ces 3 stations. Les valeurs pour CO restent inférieures à 40 a.u. exception faite d'une concentration mesurée à 318 a.u. le 11 avril. La rivière des Pirogues montre des valeurs dans la gamme de celles observées sur la Coulée. Toutefois, elles semblent légèrement supérieures en période de pluies.

L'évolution du composé 2 (Figure 6b) présente une augmentation générale de ses valeurs à partir du mois de mars suivie de leur diminution à la fin du mois d'Avril pour PI, CO et TN. Cette diminution n'est observée qu'au mois de Juin pour les autres stations. A noter que les PC restent très variables avant l'arrivée des pluies.

Les PC pour le composé 3 (Figure 6c) sont plus élevées en période sèche pour CO et PF. Les valeurs deviennent inférieures à 10 a.u. à partir de la mi-avril après les premières fortes pluies. Pour les autres stations, les valeurs restent inférieures à 10 a.u. quelle que soit la date d'échantillonnage. Les valeurs du composé 3 sont deux fois plus faibles (maximum 60 a.u.) que celles mesurées pour les autres composés.

Pour le dernier composé (Figure 6d), toutes les rivières semblent suivre la même tendance avec une augmentation des PC avec l'arrivée de la période pluvieuse suivie d'une diminution à la fin avril. Le pic de PC est centré autour du 10 avril pour PI, CO et TN. Ce pic est plus tardif pour PF (23/05) et TO (le 26/04).



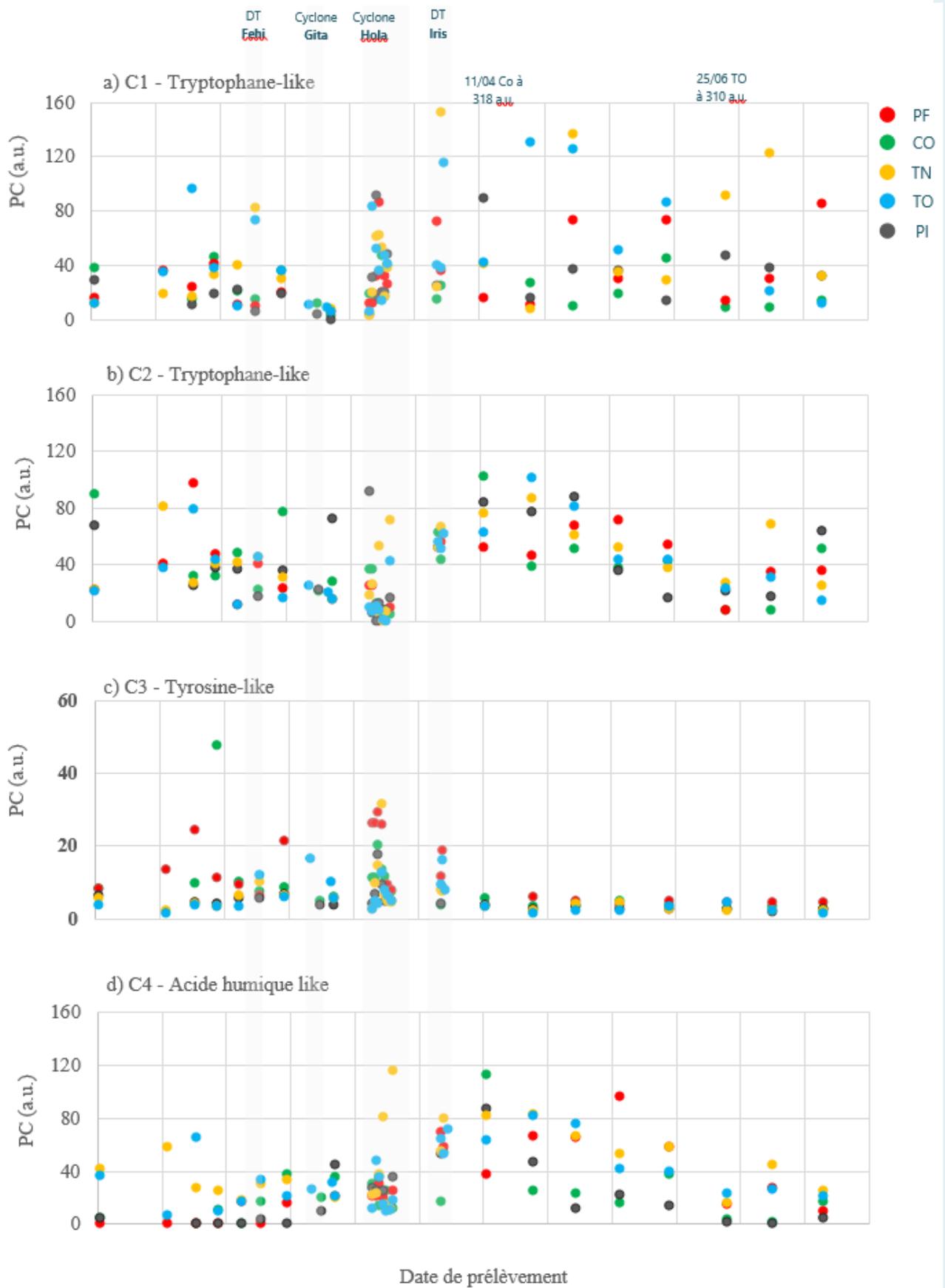


Figure 6: Évolution des composés discriminés contenus dans la MODF

La Figure 7 présente les données issues des échantillons prélevés avant et pendant le passage du cyclone. Le maximum de la crue a été atteint en fonction des sites le 9 ou le 10 mars. L'échantillonnage réalisé le 7 mars présente les données avant les premières pluies.

- Pour la rivière des Pirogues, on note :
  - Un pic le 9/03 pour C1 et C3,
  - Une diminution de C2 dès les premières pluies,
  - Une absence de tendance pour C4.
- Pour la Coulée, on observe :
  - Une augmentation des concentrations à partir du 10 mars,
  - Une diminution de C2 à partir du 9/03,
  - Un pic le 10/03 puis une diminution des valeurs de C3 en dessous du seuil initial,
  - Des concentrations qui diminuent légèrement à partir du 9 mars.
- Au Parc Fayard, on montre deux comportements différents pour les 4 composés :
  - Une augmentation pour C1 et C4 avec des pics observés en période de crue,
  - Une diminution des concentrations de C2 et C3 à partir du 9/3 pour le premier et à partir du 11/03 pour le second.
- Au trou des nurses
  - Des pics de concentrations le 9 ou le 10/03 pour C1 et C4,
  - Des valeurs très variables après le 9/03 pour C2 et C4.
- A la Tontouta (station la moins impactée par le cyclone), on observe :
  - Un pic de PC pour C1 et C4 le 8 mars,
  - Pas de tendance pour C2,
  - Un léger pic pour C3 le 10/03.

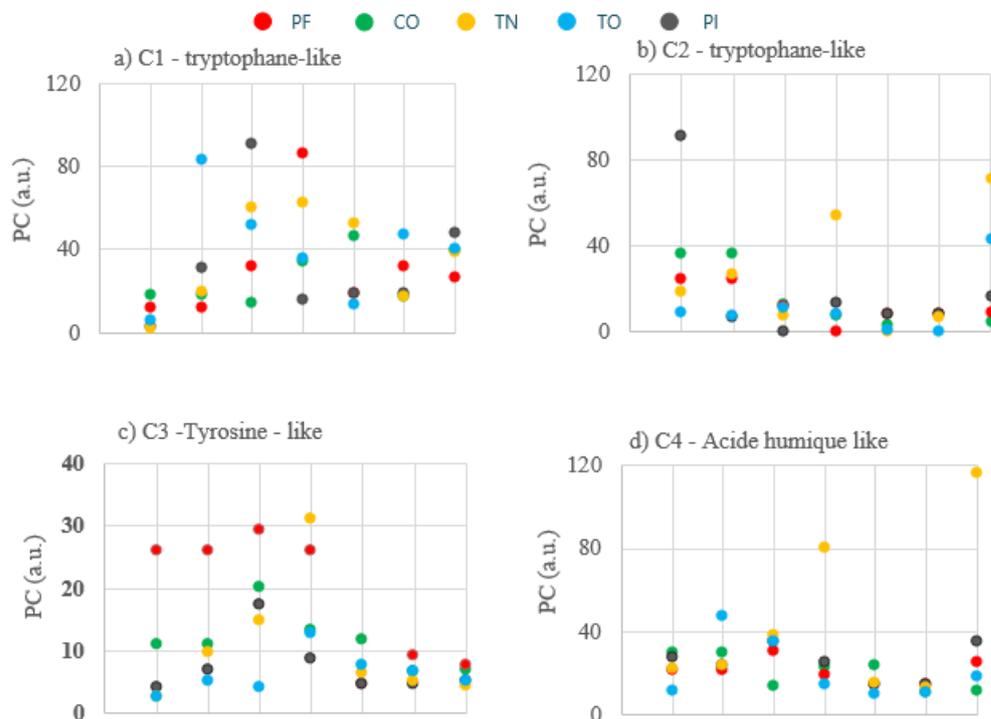


Figure 7 : Composition des rivières en MODF avant et pendant le cyclone Hola.



## 3. DISCUSSION

### 3.1. Identification des composés

En fonction de la décomposition réalisée sur les échantillons, l'analyse des fluorophores de la MODF évolue. Néanmoins, les composés identifiés restent les mêmes dans tous les cas. Cinq fluorophores ont été identifiés par le modèle PARAFAC sur l'ensemble des rivières échantillonnées. Leur identification a été réalisée par comparaison avec les données de la littérature. Trois de ces composés sont similaires aux fluorophores *protein-like*, alors que les deux derniers composés sont *humic-like*. Les composés 1 et 2 sont analogues aux *tryptophan-like* car ils possèdent une longueur d'onde d'émission respectivement comprise entre de 317-360 nm et inférieure à 230 nm (Coble, 1996 ; Zhaos et al., 2017). D'après les travaux de Coble (1996), le composé 1 est très proche du type de **tryptophane T1**, qui est un composé autochtone issu soit de l'excrétion ou de la dégradation du phytoplancton soit de la dégradation de la MO par des bactéries hétérotrophes. Le composé 2 serait plus proche de la signature du **tryptophane pure**, obtenue par extraction, renommé **tryptophane de référence** (Massicotte et Frenette, 2011). Là encore, ce composé proviendrait de la dégradation du phytoplancton (Coble, 2007 ; Coble et al., 2014). Quant au composé 3, en se référant à ses propriétés optiques  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ , notamment sa  $\lambda_{em}$  qui est inférieure à 310 nm, il appartiendrait au type *Tyrosin-like*. D'après Tedetti et al. (2016), ce composé correspondrait au type **tyrosine-like B**. Néanmoins, d'après l'étude réalisée par Walker et al. (2009), les caractéristiques de ce composé sont aussi très proches de la **lignine de type BERC4** contenue dans les fibres végétales terrestres et alimentaires. Par ailleurs, il a été montré récemment que les hydrocarbures polyaromatiques (Zhou et Guo, 2012) ont la même signature spectrale que les composés de type *Tryptophane*. Il serait donc intéressant de compléter ce travail par une analyse des échantillons par chromatographie (liquide ou gaz) couplé à un spectromètre de masse afin de préciser l'identification des composés trouvés de type *protein-like*. A minima, l'analyse de composés de références sur le Perkin Elmer LS55® serait un plus pour identifier les différents composés discriminés dans l'environnement.

Les deux derniers composés possèdent une longueur d'onde d'émission supérieure à 450 nm, caractéristique de la spectro-région liée aux *humic-like* terrestres (Coble, 1996 ; Yamashita et al, 2010). Le composé 4 possède des propriétés optiques  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  qui l'identifie comme composé **humic-like de type A** (Coble, 1996). Il pourrait s'agir d'un fluorophore terrestre photorésistant dérivé de l'activité agricole (Coble, 1996 ; Walker et al., 2009 ; Huang et al., 2010 ; Yamashita et al, 2010). En comparant les caractéristiques optiques obtenues du composé 5 à celles de la littérature, il serait de type **humic-like de type C3**. Cette molécule serait d'origine autochtone et issue de la dégradation biologique des acides humiques terrestres et/ou de la dégradation du phytoplancton (Shank et al., 2010).

### 3.2. Détection des composés

Il a été montré qu'en fonction du découpage des données, notamment pour les *humic-like*, et de la quantité de spectres analysés en simultanément, les fluorophores détectés et identifiés évoluent (Zhaos et al., 2017). Cette technique de découpage permet entre autres de détecter des composés qui seraient présents uniquement de manière ponctuelle mais qui lors d'une analyse globale du jeu de données ne seraient statistiquement pas mis en évidence.

Dans les échantillons de cette étude, la détection des composés tryptophan-like est fortement associée à celle des fluorophores humic-like (composés 4 et 5). En effet, les molécules protéinées et humiques transportées par les rivières pourraient se lier par des liaisons non covalentes. Ces supra-molécules pourraient par la suite être dégradées par action bactérienne et libérer de nouveaux les fluorophores (Huang et al., 2010 ; Cuss et Guéguen, 2015).

En fonction du découpage temporel des données, les fluorophores mis en évidence dans le milieu changent. L'important drainage des eaux de rivière à la suite des fortes pluies enregistrées durant la période cyclonique pourrait expliquer cette évolution, surtout pour les composés humic-like qui sont généralement d'origine terrestre. Le composé 2 de type tryptophan-like est détecté dans toutes les rivières quel que soit le type de découpage. Sa présence systématique indiquerait une dégradation de la matière organique dans les eaux et/ou un apport de matière organique dégradée quelles que soient la rivière et la période. Les composés 1 et 3 suivent la même tendance avec des périodes où ils sont ou non détectés. L'absence de détection de ces composés en période de crue (durant la période PHC ou pour les mois de mars et avril), pourrait être liée à un effet « dilution » du milieu et/ou de complexation avec l'augmentation des teneurs en métaux dissous dans les eaux. L'absence de détection des composés C1 et C3 en période non cyclonique (et à faible débit) pourrait s'expliquer par l'absence ou le faible développement microbien dans les eaux (cas de PI en PSI, Tableau 4) et/ou l'absence d'apport par lessivage.

Les différentes analyses réalisées suggèrent que le composé 5 serait présent uniquement en Mars-Avril en période de forts débits. Ce composé d'origine terrestre se retrouverait dans le milieu lors du drainage des sols (Coble, 1996 ; Yamashita et al, 2010). Néanmoins, la détection de ce composé et celle du composé 4 varie en fonction du découpage. Il est donc possible que durant certaines périodes, le composé 5 soit majoritaire par rapport au composé 4 et inversement. Toutefois, la présence de C5 étant plus ponctuelle, il n'est plus détecté lors de l'analyse globale. Le composé 5 pourrait être associé à des eaux faiblement chargées (période de crue et/ou eaux les moins anthropisées).

### 3.3. Evolution des pseudo-concentrations

Le calcul des pseudo-concentrations a été réalisé sur l'ensemble du jeu de données. Comme vu précédemment, cette analyse ne permet pas de mettre en évidence le composé C5. A ce titre, l'évolution des PC ne peut être discutée que pour C1, C2, C3 et C4.

Dans l'ensemble, toutes les pseudo-concentrations sont comprises entre 10 a.u. et 150 a.u., seul le composé 3 montre des valeurs trois fois plus faibles que les autres. La Tyrosin-like est un produit issu de la dégradation bactérienne (Tedetti et al., 2016). Ce composé est particulièrement présent sur les deux stations les plus anthropisées et en période de sécheresse (CO et PF). Il disparaît par lessivage en période de pluies. Ce composé pourrait être un marqueur de pollution de type organique. La variabilité des PC de ce composé en période sèche lorsque les débits sont les plus faibles pourrait aussi s'expliquer par sa dégradation en matière inorganique azotée (Berman et Bronk, 2003).

Les composés C2 et C4 montrent des dynamiques similaires avec une augmentation de leur pseudo-concentration pendant la période humide. Le composé C2 de type tryptophane ne montre pas de variabilité spatiale marquée contrairement au composé C1 de même type. L'analyse montre que ce dernier avec des concentrations plus élevées à TO et TN pourrait être un indicateur des eaux faiblement impactées par l'activité anthropique. On note une légère variabilité spatiale du composé C4 de type humic-like, variabilité qui doit toutefois être confirmée statistiquement.



Les métaux à l'état de trace (ETMs) interagissent avec la MODF et forment un complexe MODF-métaux inhibant la fluorescence du fluorophore initial. La fluorescence des substances humiques et fulviques est particulièrement inhibée. Ce processus appelé quenching statique a été montré par de nombreux auteurs (e.g. [Wu et al., 2010](#); [Zhao, 2010](#)). Ce processus pourrait ne pas être négligeable pour les rivières dont les bassins versants, de type ultramafiques sont sujets à une activité minière importante (cas de la Coulée, des Pirogues et de la Tontouta). La variabilité spatiale pour C1 (et C4 ?) pourrait expliquer la différence entre les rivières des Pirogues et de la Coulée et la Dumbéa (station TN). Des expériences de quenching permettraient de valider ou non cette hypothèse ([Mounier et al., 2011](#)). Un effet de l'intensité des pluies, plus élevée dans le grand Sud pendant la saison humide 2018 pourrait aussi expliquer en partie ces différences (étant donnée la variabilité obtenue entre les stations PI, CO et TO, toutes trois issues de rivières dont le bassin versant est fortement impacté par l'industrie minière).

Les fluorophores des substances humiques ont aussi un pouvoir quenchant sur les fluorophores de types tyrosine et tryptophane ([Wang et al., 2015](#)). Là encore, une analyse des données plus poussée, une fois que le jeu de données sera complet devrait nous permettre d'évaluer l'importance de cet effet.

#### 4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce premier travail sur les matières organiques dissoutes fluorescentes (FDOM) des eaux aux exutoires de rivières montre une variabilité spatiale et temporelle de leur composition et de leur concentration. Cinq composés ont pu être identifiés, trois associés à des protein-like et deux à des humic-like. Le composé C3 de type tyrosin-like pourrait être un marqueur d'eutrophisation des eaux. Le composé C5 de type humic-like pourrait être un marqueur d'oligotrophie. Le composé C2 est ubiquiste mais montre une variabilité temporelle marquée. La présence de métaux traces pourrait expliquer la variabilité spatiale observée pour C1 et peut-être C4. L'analyse des éléments traces métalliques dans nos échantillons devrait renforcer ou non cette hypothèse de travail.



## BIBLIOGRAPHIE

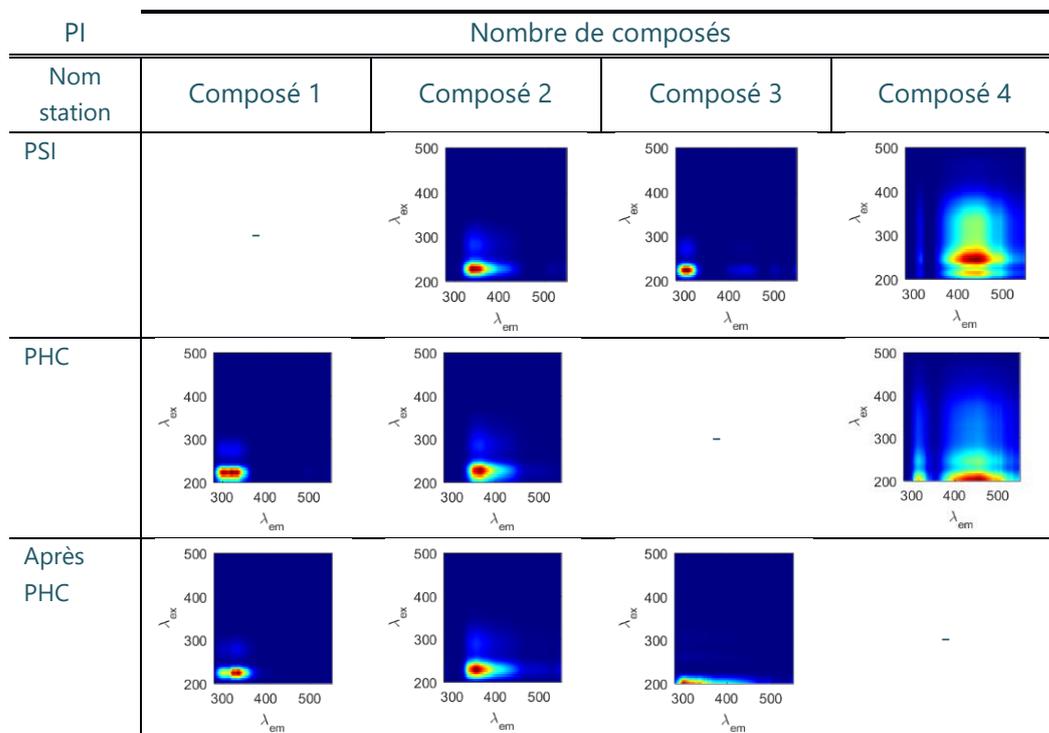
- Batelis, S.-C., and Nalbantis, I., 2014. "Potential Effects of Forest Fires on Streamflow in the Enipeas River Basin, Thessaly, Greece." *Environ. Process.* 1: 73-85.
- Benner, R., Herndl, G.J., 2011. "Bacterially Derived Dissolved Organic Matter in the Microbial Carbon Pump." *Microbial carbon pump in the ocean*: 46-48.
- Berman, T., Bronk, D.A., 2003. "Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems." *Aquatic Microbial Ecology* 31 : 279-305.
- Bird, E.C.F., Dubois, J.-P., Iltis, J., 1984. "The impacts of opencast mining on the rivers and coasts of New Caledonia." Tokyo: United Nations University.
- Bohi, P.B.Z., 2010. "Caractérisation des sols latéritiques utilisés en construction routière: cas de la région de l' Agneby (Côte d'Ivoire)." *ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES*.
- Bricaud, A., Morel, A., Prieur, L., 1981. "Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains." *Oceans* 26(l): 43-53.
- Bro, R., 1997. "PARAFAC. Tutorial and Applications." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 38(2): 149-171.
- Coble, P.G., 1996. "Characterization of Marine and Terrestrial DOM in Seawater Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy." *Marine Chemistry* 51(4): 325-46.
- Coble, P.G., 2007. "Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color." *Marine Optical Biogeochemistry*: 402-418.
- Coble, P.G., Lead, J., Baker, A., Reynolds, D.M., Spencer, R.G.M., 2014. "Aquatic Organic Matter." first edit. ed, Cambridge Environmental chemistry series. New York.
- Coignot, E., 2018. Recherche d'une signature chimique de quatre rivières autour du Grand Nouméa (Tontouta, Dumbéa, La Coulée, rivière des Pirogues). Rapport de stage pour le Master 2 "Sciences pour l'environnement - Parcours Ecologie" de l'Université de La Rochelle. 60 p.
- Cuss, C.W., Guéguen, C., 2015. "Relationships between molecular weight and fluorescence properties for size-fractionated dissolved organic matter from fresh and aged sources." *Water Res.* 68: 487-497.
- David, G., Leopold, M., Dumas, P.S., Ferraris, J., Herrenschmidt, J.B., Fontenelle, G., 2010. "Integrated coastal zone management perspectives to ensure the sustainability of coral reefs in New Caledonia." *Marine Pollution Bulletin* 61: 323-334.
- Del Vecchio, R., Blough, N., 2002. "Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Natural Waters: Kinetics and Modeling." *Marine Chemistry* 78(4) : 231-253.
- Desclaux, T., Pischedda, M., Lemonnier, H., Soulard, B., Le Gendre, R., 2017. "Vers une modélisation déterministe des écoulements de surface en Nouvelle-Calédonie. Implémentation du code GR4H sur quatre bassins versants du Grand Nouméa." IFREMER.
- Desclaux Terence, Dumas Franck, Petton Sebastien, Lemonnier Hugues, Soulard Benoit, Le Gendre Romain (2018). Fate of Terrestrial Runoffs after Extreme Atmospheric Events in a Coral Reef Lagoon (New Caledonia). 2018 Ocean Sciences Meeting (AGU - ASLO - TOS). 11-16 February 2018, Portland, Oregon. <https://w3.ifremer.fr/archimer/doc/00428/53975/> ; <http://doi.org/10.17882/53974>
- Desclaux, T., Lemonnier, H., Soulard, B., Genthon P., Le Gendre, R., 2018. Suitability of a lumped rainfall-runoff model for integrated ridge-to-reef modeling: application to tropical mountainous watersheds in New Caledonia. *Hydrological Sciences Journal.* in press. <http://doi.org/10.1080/02626667.2018.1523613>
- Duke, N. C., Meynecke, J.-O., Dittmann, S., Ellison, A.M., Anger, K., Berger, U., Cannicci, S., Diele, K., Ewel, K.C., Field, C.D., Koedam, N., Lee, S.Y., Marchand, C., Nordhaus, I., Dahdouh-Guebas, F., 2007. "A World Without Mangroves?" *Science* 317(5834): 41b-42b.
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., Ona-Nguema, G., Brown, G.E., 2012. "Ni Speciation in a New Caledonian Lateritic Regolith: A Quantitative X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 95: 119-133.
- Ferretto, N., Tedetti, M., Guigue, C., Mounier, S., Raimbault, P., Goutx, M., 2017. "Spatio-Temporal Variability of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Rhône River Delta and the Fos-Marseille Marine Area (NW Mediterranean Sea, France)." *Environmental Science and Pollution Research* 24(5): 4973-4989.
- Fichez, R., Chifflet, S., Douillet, P., Gérard, P., Gutierrez, F., Jouon, A., Ouillon, S., Grenz, C., 2010. "Biogeochemical Typology and Temporal Variability of Lagoon Waters in a Coral Reef Ecosystem Subject to Terrigenous and Anthropogenic Inputs (New Caledonia)." *Marine Pollution Bulletin* 61(7-12): 309-322.
- Gonçalves-Araujo, R., Granskog, M.A., Bracher, A., Azetsu-Scott, K., Dodd, P.A., Stedmon, C.A., 2016. "Using Fluorescent Dissolved Organic Matter to Trace and Distinguish the Origin of Arctic Surface Waters." *Scientific Reports* 6(1): 33978.
- Guigue, C., Tedetti, M., Dang, D.H., Mullet, J.-U., Garnier, C., Goutx, M., 2017. "Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter in seawater during sediment resuspension experiments from a polluted coastal environment: Insights from Toulon Bay (France)." *Environmental Pollution*, 229: 627-638.
- He, W., Chen, M., Schlautman, M.A., Hur, J., 2016. "Dynamic Exchanges between DOM and POM Pools in Coastal and Inland Aquatic Ecosystems: A Review." *Science of the Total Environment* 551-552: 415-428.
- Hébert, S., et Légaré, S., 2000. "Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau." Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, envirodoq no ENV-2001-0141, rapport n° QE-123, 24 p. et 3 annexes.
- Howarth, R.W., Howarth R.W., Anderson D.B., Cloern, J.E., Elfring, C., Hopkinson, C.S., Lapointe, B., Maloney, T.J., Marcus, N., McGlathery, K., Sharpley, A.N., Walker, D., 2000. "Issues in

- ecology: Nutrient pollution of coastal rivers, bays, and seas." 1-16.
- Huang, M.-h., Li, Y.-m., Gu, G.-w., 2010. "Chemical composition of organic matters in domestic wastewater." *Desalination* 262 (1-3): 36-42.
- Inbar, M., Tamir, M., Wittenberg, L., 1998. "Runoff and erosion processes after a forest fire in Mount Carmel, a Mediterranean area." *Geomorphology* 24 : 17-33.
- L'huillier, L., Jaffré, T., 2010. "L'exploitation des minerais de nickel en Nouvelle-Calédonie." *IAC (Chapt.1)*: 21-31.
- Krumins, V., Gehlen, M., Arndt, S., Van Cappellen, P., Regnier, 2013. Dissolved inorganic carbon and alkalinity fluxes from coastal marine sediments: model estimates for different shelf environments and sensitivity to global change. *Biogeosciences*, 10: 371-398, 2013
- Martias, C., Tedetti, M., Lantoine, F., Jamet, L., Dupouy, C., 2017. "Characterization and sources of colored dissolved organic matter in a coral reef ecosystem subject to ultraviolet erosion pressure (New Caledonia, Southwest Pacific)." *Sci. Total Environ.* 616-617: 438-452.
- Martias, C., 2018. "Dynamique de la matière organique dissoute colorée et fluorescente en zone lagunaire tropicale dans le Pacifique Sud (Nouvelle Calédonie) : influences climatiques et anthropogéniques." Université Aix Marseille.
- Massicotte, P., Frenette, J.J., 2011. "Spatial connectivity in a large river system: Resolving the sources and fate of dissolved organic matter." *Ecol. Appl.* 21: 2600-2617.
- Mounier, S., et al., 2001. "Copper and Mercury Complexing Capacity of Organic Matter from a Mangrove Mud Flat Environment, Sepetiba Bay, Brazil." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 67(4): 519-25.
- Mounier, S., Zhao, H., Garnier, C., Redon, R., 2011. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. *Biogeochemistry*, 106: 107-116.
- Nagelkerken, I., Blaber, S.J.M., Bouillon, S., Green, P., Haywood, M., Kirton, L.G., Meynecke, J.O., Pawlik, J., Penrose, H.M., Sasekumar, A., Somerfield, P.J., 2008. "The habitat function of mangroves for terrestrial and marine fauna: A review." *Aquatic Botany* 89 (2): 155-185.
- Schindler, D.W., et al., 1980. "Effects of a Windstorm and Forest Fire on Chemical Losses from Forested Watersheds and on the Quality of Receiving Streams." *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37: 328-334.
- Shank, G.C., Lee, R., Vähätalo, A., Zepp, R.G., Bartels, E., 2010. "Production of chromophoric dissolved organic matter from mangrove leaf litter and floating Sargassum colonies." *Marine Chemistry* 119: 172-181.
- Stedmon, C.A., Alvarez-Salgado, X.A., 2011. "Shedding Light on a Black Box: UV-Visible Spectroscopic Characterization of Marine Dissolved Organic Matter." *Microb. carbon pump.*: 62-63.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. "Characterizing Dissolved Organic Matter Fluorescence with Parallel Factor Analysis: A Tutorial." *Limnology and Oceanography: Methods* 6: 572-579.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. "Tracing Dissolved Organic Matter in Aquatic Environments Using a New Approach to Fluorescence Spectroscopy." *Marine Chemistry* 82(3-4): 239-254.
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. "Resolving the variability of dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis." *Limnology and Oceanography* 50: 686-697.
- Su, Y., Hu, E., Feng, M., Zhang, Y., Chen, F., Liu, Z., 2017. "Comparison of bacterial growth in response to photodegraded terrestrial chromophoric dissolved organic matter in two lakes." *Sci. Total Environ.* 579: 1203-1214.
- Tedetti, M., Marie, L., Röttgers, R., Rodier, M., Van Wambeke, F., Helias, S., Caffin, M., Cornet-Barthaux, V., Dupouy, C., 2016. "Evolution of dissolved and particulate chromophoric materials during the VAHINE mesocosm experiment in the New Caledonian coral lagoon (south-west Pacific)." *Biogeosciences* 13: 3283-3303.
- Walker, S.A., Amon, R.M.W., Stedmon, C., Duan, S., Louchouart, P., 2009. "The use of PARAFAC modeling to trace terrestrial dissolved organic matter and fingerprint water masses in coastal Canadian Arctic surface waters." *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 114: 1-12.
- Wang, Z., Cao, J., Meng, F., 2015. Interactions between protein-like and humic-like components in dissolved organic matter revealed by fluorescence quenching. *Water Research*, 68: 404-413.
- Wu, J., Zhang, H., He, P.-J., Shao, L.-M., 2010. Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis. *Water Research*, 45: 1711-1719.
- Yamashita, Y., Fichot, C.G., Shen, Y., Jaffé, R., Benner, R., 2015. "Linkages among fluorescent dissolved organic matter, dissolved amino acids and lignin-derived phenols in a river-influenced ocean margin." *Front. Mar. Sci.* 2: 1-14.
- Yamashita, Y., Cory, R.M., Nishioka, J., Kuma, K., Tanoue, E., Jaffé, R., 2010a. "Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the deep waters of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep Sea Res.*" Part II Top. *Stud. Oceanogr.* 57: 1478-1485.
- Yamashita, Y., Maie, N., Briceno, H., Jaffe, R., 2010b. "Optical characterization of dissolved organic matter in tropical rivers of the Guayana Shield, Venezuela." *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 115.
- Zhao, H., 2010. Copper complexing properties of dissolved organic matter : PARAFAC treatment of fluorescence quenching. doi:10.1007/s10533-010-9486-6
- Zhao, Y., Song, K., Wen, Z., Fang, C., Shang, Y., Lv, L., 2017. "Evaluation of CDOM sources and their links with water quality in the lakes of Northeast China using fluorescence spectroscopy." *J. Hydrol.* 550 : 80-91.
- Zhou, Z., Guo, L., 2012. "Evolution of the optical properties of seawater influenced by the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico." *Environ. Res. Lett.* 7: 301-312.

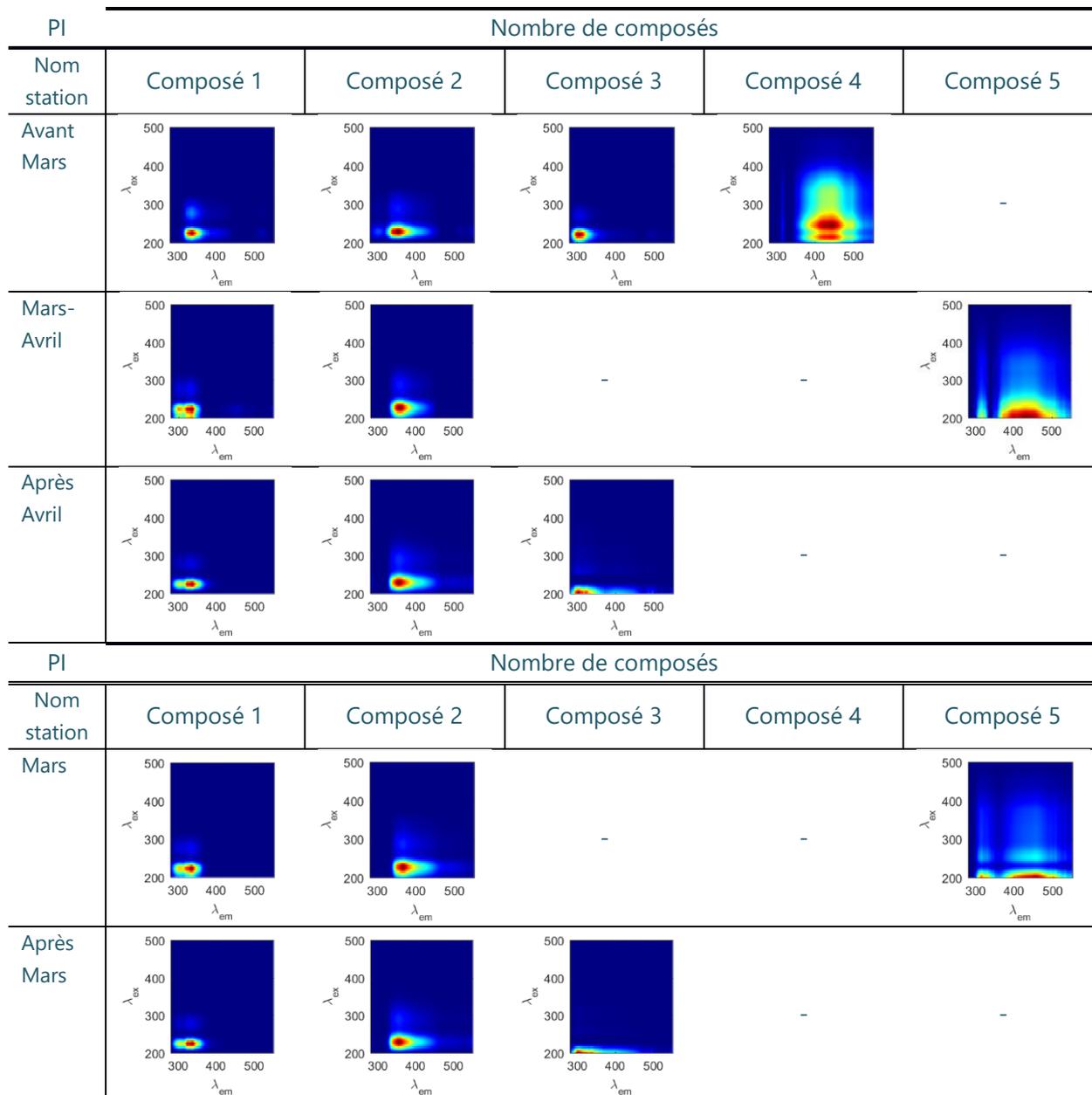


## ANNEXES

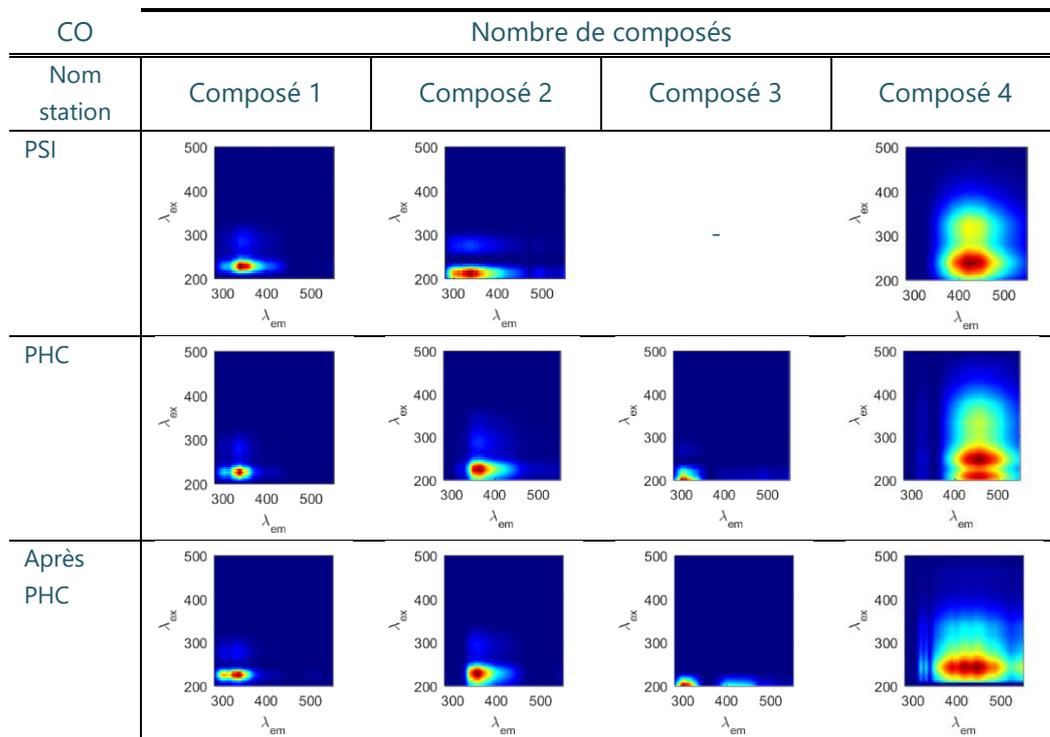
### Annexe 1. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA PIROGUE EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



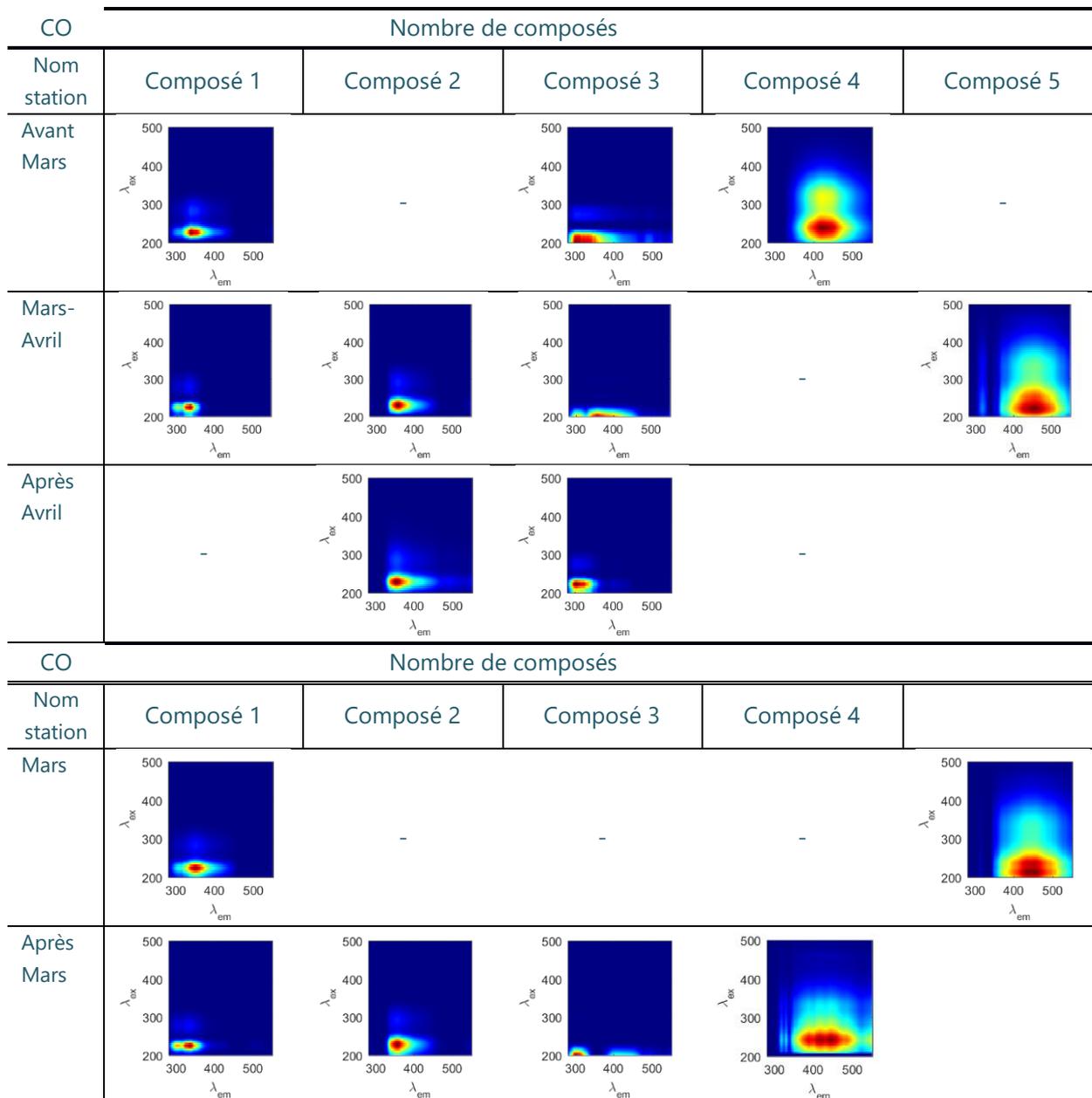
Annexe 2. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA PIROGUE EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



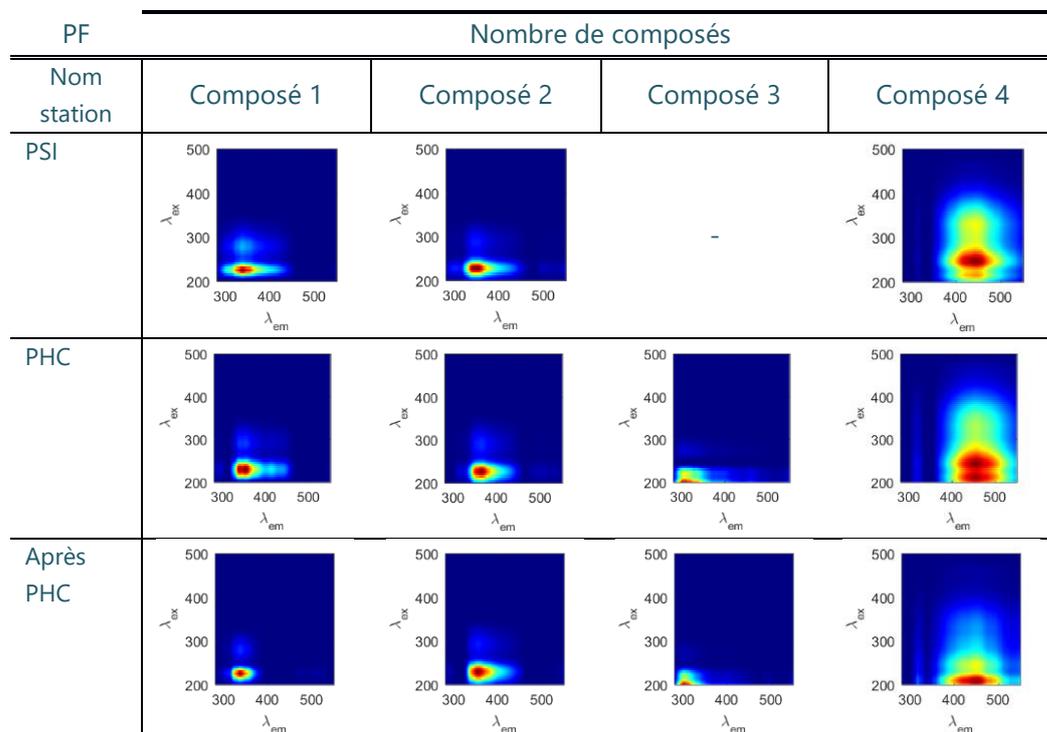
Annexe 3. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA COULEE EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



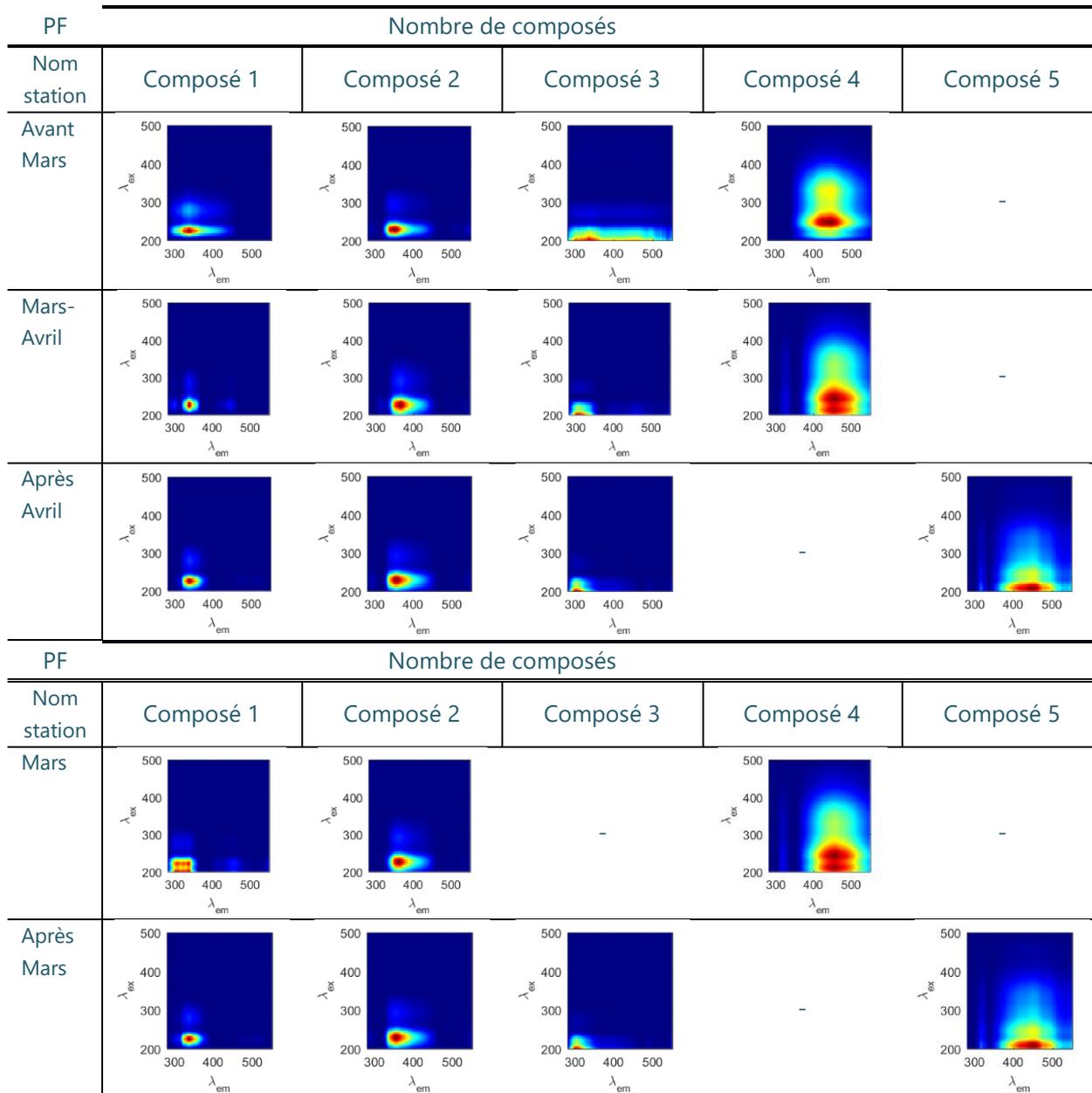
Annexe 4. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA COULEE EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



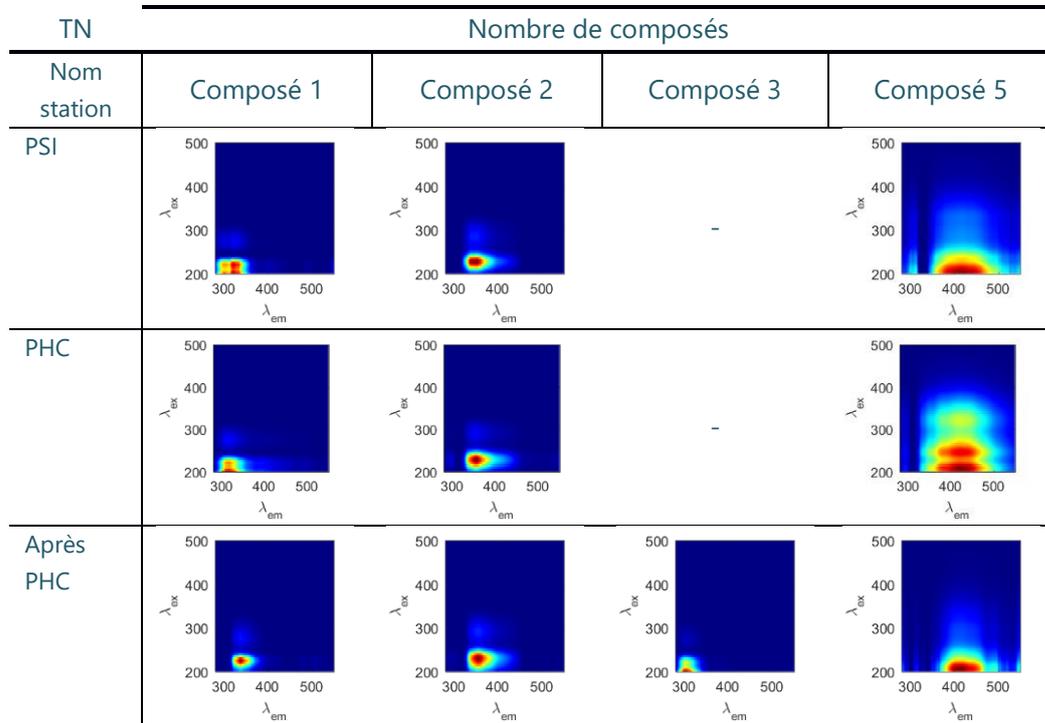
Annexe 5. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LE PARC FAYARD EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



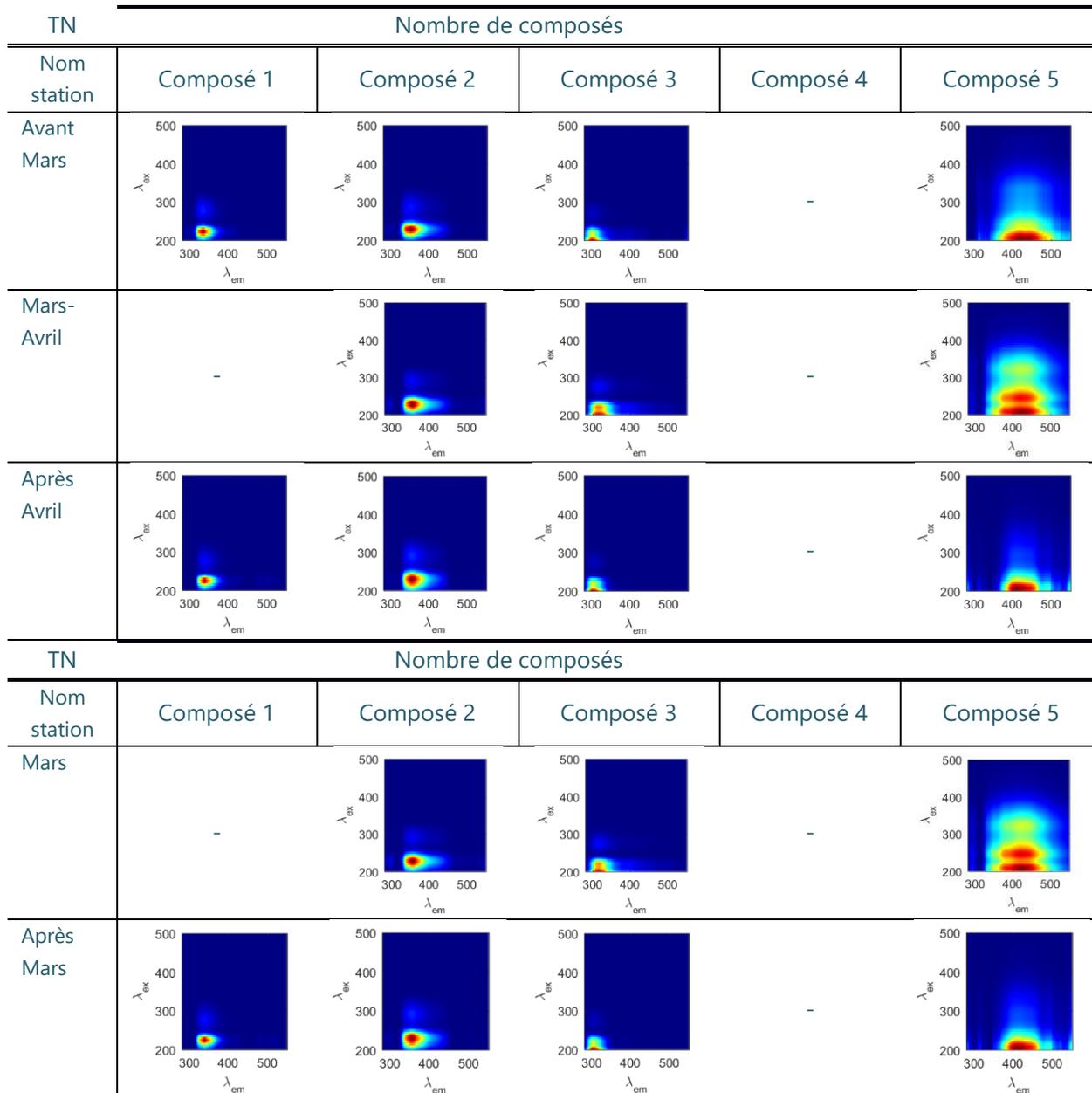
Annexe 6. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LE PARC FAYARD EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



## Annexe 7. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LE TROU DES NURSES EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



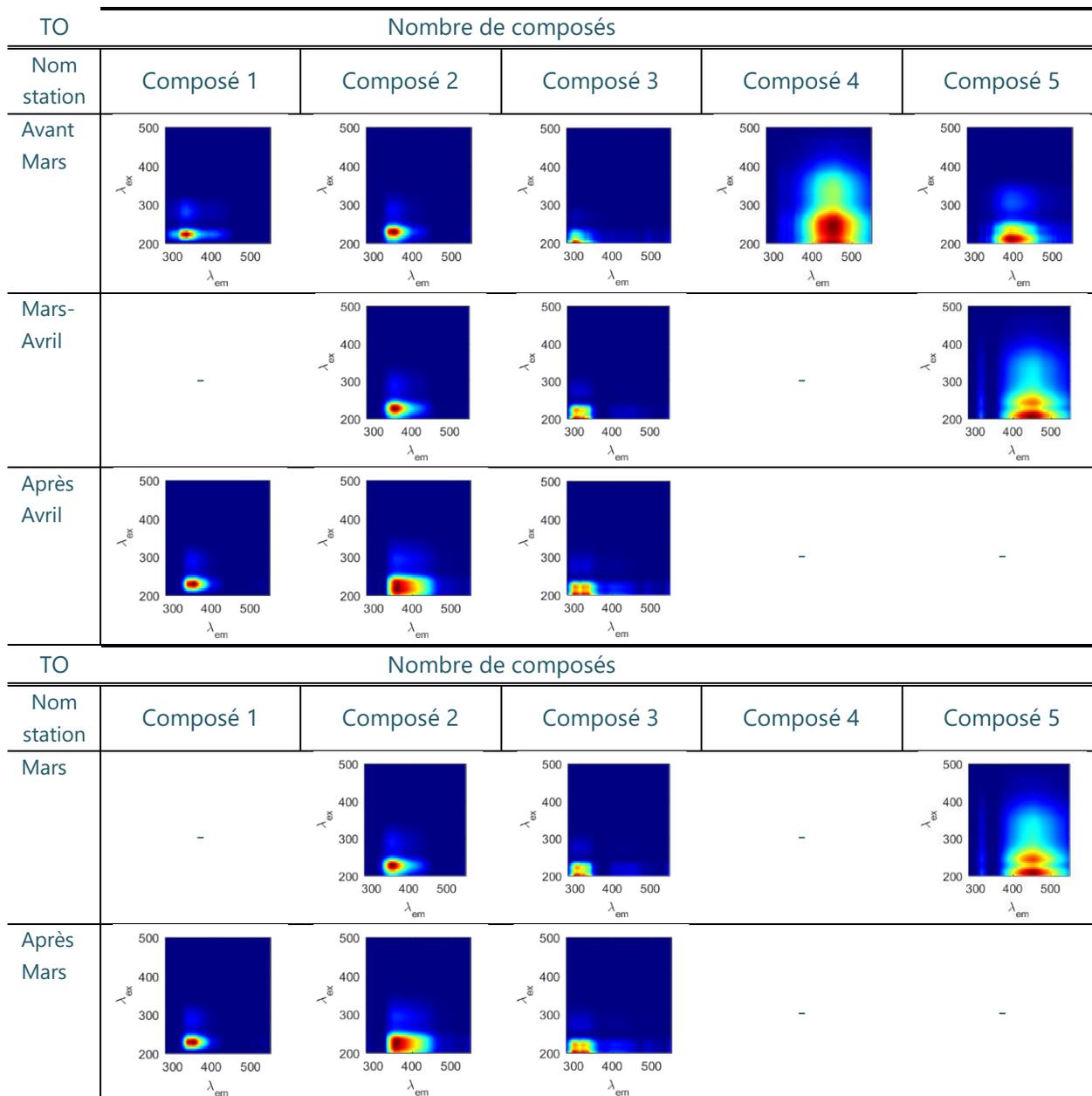
Annexe 8. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LE TROU DES NURSES EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



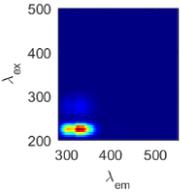
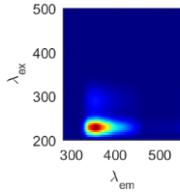
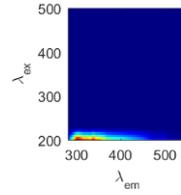
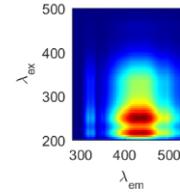
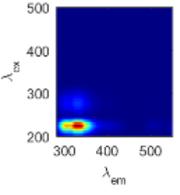
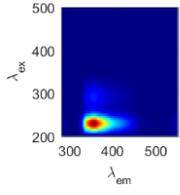
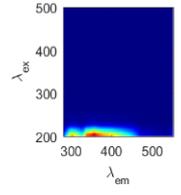
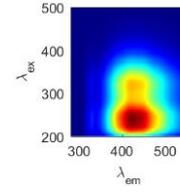
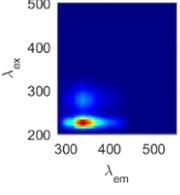
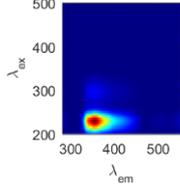
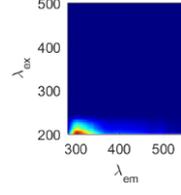
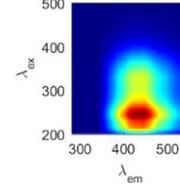
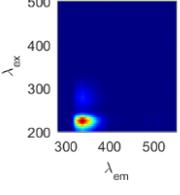
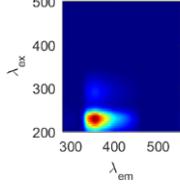
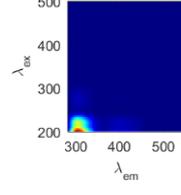
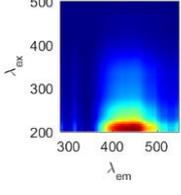
## Annexe 9. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA TONTOUTA EN FONCTION DES PERIODE PSI, PHC ET APRES PHC SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.

TO	Nombre de composés				
Nom station	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4	Composé 5
PSI					
PHC	-				-
Après PHC	-				-

Annexe 10. FLUOROPHORES IDENTIFIES POUR LA TONTOUTA EN FONCTION DES PERIODES AVANT MARS, DURANT LE MOIS DE MARS, LA PERIODE MARS AVRIL, APRES MARS ET APRES AVRIL SUITE A UNE DECOMPOSITION PARAFAC.



## Annexe 11. FLUOROPHORES IDENTIFIÉS POUR L'ENSEMBLE DES RIVIERES POUR LES DEUX PERIODE PSI ET APRES PHC DANS LA MEME DECOMPOSITION PARAFAC.

Nom station	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4	Composé 5
PSI et ap- PHC	Nombre de composés				
PI					-
CO					-
PF					-
TN				-	
TO	