



HAL
open science

Estuaire de la Charente : structure de communauté et écologie trophique du zooplancton, approche écosystémique de la contamination métallique

Julien Modéran

► **To cite this version:**

Julien Modéran. Estuaire de la Charente : structure de communauté et écologie trophique du zooplancton, approche écosystémique de la contamination métallique. Sciences agricoles. Université de La Rochelle, 2010. Français. NNT : 2010LAROS297 . tel-00541019

HAL Id: tel-00541019

<https://theses.hal.science/tel-00541019>

Submitted on 29 Nov 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

École Doctorale Sciences pour l'Environnement Gay-Lussac

L'estuaire de la Charente :

**Structure de communauté et écologie trophique
planctonique, approche écosystémique de la contamination
métallique**

THÈSE

Soutenance prévue le 9 juillet 2010

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de La Rochelle

Spécialité: Océanologie Biologique et Environnement Marin

par

Julien MODÉLAN

Composition du Jury:

| | |
|---|--------------------------|
| M. James G. WILSON, Professeur, Trinity College Dublin, (Univ. Dublin), Irlande | Rapporteur |
| M. Jean-Claude DAUVIN, Professeur, Univ. des Sciences et Technologies de Lille | Rapporteur |
| Mme. Michèle TACKX, Professeur, Univ. Paul Sabatier, Toulouse III | Examineur |
| M. Jean-Paul DUCROTOY, Professeur émérite, Univ. de Hull, Royaume-Uni | Examineur |
| M. Gérard BLANC, Professeur, Univ. de Bordeaux I | Examineur |
| M. Pierre MIRAMAND, Professeur, Univ. de La Rochelle | Directeur de thèse |
| M. Denis FICHET, Maître de Conférence, Univ. de La Rochelle | Responsable scientifique |

UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

École Doctorale Sciences pour l'Environnement Gay-Lussac

L'estuaire de la Charente :

**Structure de communauté et écologie trophique
planctonique, approche écosystémique de la contamination
métallique**

THÈSE

Soutenance prévue le 9 juillet 2010

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de La Rochelle

Spécialité: Océanologie Biologique et Environnement Marin

par

Julien MODÉLAN

Composition du Jury:

| | |
|---|--------------------------|
| M. James G. WILSON, Professeur, Trinity College Dublin, (Univ. Dublin), Irlande | Rapporteur |
| M. Jean-Claude DAUVIN, Professeur, Univ. des Sciences et Technologies de Lille | Rapporteur |
| Mme. Michèle TACKX, Professeur, Univ. Paul Sabatier, Toulouse III | Examineur |
| M. Jean-Paul DUCROTOY, Professeur émérite, Univ. de Hull, Royaume-Uni | Examineur |
| M. Gérard BLANC, Professeur, Univ. de Bordeaux I | Examineur |
| M. Pierre MIRAMAND, Professeur, Univ. de La Rochelle | Directeur de thèse |
| M. Denis FICHET, Maître de Conférence, Univ. de La Rochelle | Responsable scientifique |

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse et me font donc l'honneur de me lire : Madame Micky Tackx, Messieurs Jean-Claude Dauvin, James G. Wilson, Jean-Paul Ducrotoy et Gérard Blanc.

Merci également à Messieurs Gérard Blanchard et Sylvain Lamare, directeurs successifs du CRELA puis de LIENSs, qui m'ont accueilli au sein du laboratoire. G. Blanchard, aujourd'hui président de l'université de La Rochelle mérite par ailleurs toute ma considération et a toujours toute mon admiration : malgré un emploi du temps plus que chargé, il a su par deux fois se dégager du temps, m'accorder une entrevue, analyser rapidement la situation et m'apporter de judicieux conseils scientifiques et politiques.

Je souhaite bien entendu remercier mon directeur de thèse M. Pierre Miramand et mon responsable scientifique M. Denis Fichet d'avoir accepté d'encadrer cette thèse et pour leur grande confiance à mon égard. Comme souvent dans un travail de thèse, le résultat final est bien éloigné du sujet qui avait été défini 3 ans et demi auparavant (un petit effort de mémoire s'avère nécessaire, ce travail était à l'origine centré sur l'anguille, par une approche couplée otolithométrie/ablation laser/ICP-MS, ce qui n'a pu être réalisée pour diverses raisons). P. Miramand et D. Fichet ont su me soutenir et m'accompagner dans mes choix de réorientation de ce sujet de thèse qui nous ont finalement entraînés bien loin de nos domaines de compétences originels. Ils m'ont laissé une très grande liberté d'action et de réflexion, ce qui avec le recul s'est avéré extrêmement formateur et motivant : j'ai pu m'approprier rapidement et entièrement ce sujet de recherche, en gérer l'ensemble des aspects de la mise en œuvre d'une stratégie d'échantillonnage à la valorisation des résultats.

De manière moins officielle, plus chaleureuse, je souhaite te remercier une nouvelle fois Denis pour tes qualités humaines, pour ces grands débats sur la recherche, le monde universitaire, l'enseignement (mon forfait de téléphone s'en souvient parfois aussi!). Je crois (j'espère tout du moins) qu'à ton contact j'ai « hérité » d'une partie de tes capacités à imaginer de nouvelles manip, à avoir sans cesse de nouvelles idées, à ne pas hésiter à porter un regard « neuf », « néophyte » sur les problématiques scientifiques, à être curieux de tout (il me faudra cependant apprendre à ne pas me disperser...). C'est ce qui fait pour moi l'essence

de la recherche, c'est ce qui m'y a amené et c'est ce qui me donne la motivation d'y poursuivre une carrière.

Je tiens à exprimer également ma plus grande reconnaissance à Valérie David. Je ne la remercierai jamais assez pour son investissement, ses conseils judicieux... Un « petit comité de thèse » à elle seule (mais ô combien performant!). Tout cela malgré la charge déjà conséquente de travail qui régit les premières années d'activité d'un maître de conférences nouvellement recruté. Humainement, scientifiquement, ce fut un plaisir de travailler avec toi Valérie. Je suis ravi qu'il nous reste encore de nombreux projets à aboutir (VOTR-TRAM entre autres) ou à initier, cela fera de nouvelles occasions de travailler ensemble. Les idées ne manquent pas, je m'inquiète plus pour notre capacité respective à rester raisonnables et ne pas se lancer simultanément dans trop de choses à la fois... Ton efficacité dans ce type de situation m'impressionne toujours autant et je ne comprends d'ailleurs toujours pas comment tu y parviens.

Je ne peux pas conclure ces remerciements à Valérie sans évoquer ses fameuses blagues, dont la réputation ne cesse de s'étendre... À l'heure où j'écris ces lignes, je n'en ai toujours pas compris certaines...

Quelques lignes spécialement dévolues à Benoit Simon-Bouhet, toujours prêt à me dépanner sous R , à répondre à mes questions « stats ». C'est assurément l'une des personnes que j'admire le plus pour ses qualités d'enseignant (il n'y a qu'à écouter les étudiants, ils sont les meilleurs juges de nos qualités pédagogiques), ses qualités scientifiques (et pas seulement dans sa discipline de prédilection...) et bien sûr ses qualités humaines. Merci Beubeu !

Merci à Pierre Richard pour ces conseils avisés, ces discussions passionnantes autour de l'analyse des isotopes stables. Merci également à Gaël Guillou qui a réalisé les analyses.

Je tiens à remercier également chaleureusement Carine Churlaud qui a réalisé les dosages de métaux en ICP-MS et ICP-AES, qui a toujours eu la patience de répondre à mes questions et qui a dû à plusieurs reprises supporter d'être envahie par mes échantillons avant que je ne trouve le temps de les récupérer. Merci également à Mulumba Kalombo qui a participé à la minéralisation des échantillons destinés au dosage des métaux.

Il me faut par ailleurs remercier les nombreuses personnes qui sont également intervenues plus ou moins directement dans ce travail de thèse et m'ont apporté une aide précieuse. Dans le désordre, j'aimerais remercier :

- Evelyne Richard pour sa gentillesse, l'aide précieuse qu'elle m'a apporté en début de thèse pour me procurer certains documents « introuvables ».
- L'ensemble du personnel administratif et des gestionnaires du laboratoire et du département de biologie (Anne-Lise Monteragioni, Sylvie Jaouen, Nicolas Alligner, Patricia Caillat-Miousse, Lucia Picard, Amélie Chevrier, Karine Planchet, Virginie Chabot.... et j'en oublie sûrement, désolé). Ils ont facilité au jour le jour mon travail de recherche et d'enseignement, ont toujours été arrangeants, disponibles et d'une efficacité remarquable (même quand il s'agissait de traiter en urgence des ordres de mission qui leur parvenaient à la dernière minute ou quand il leur fallait jongler avec les emplois du temps pour me déplacer des enseignements... Merci!).
- Brigitte Hudelaine de l'école doctorale (un merci tout spécial), qui m'attendait devant le technoforum le jour du dépôt de manuscrit avec deux enveloppes grandes ouvertes, prêtes à partir chez les rapporteurs de cette thèse.
- Valérie Huet qui a réalisé une grande partie des dosages de chlorophylle ; Martine Breret, Françoise Mornet, Nicolas Lachaussée (oui, un rugbyman dans les vasières meubles de Charente, ça s'enfoncé), Philippe Pineau, Thierry Guyot et les quelques collègues doctorants (mais ceux-ci seront évoqués plus tard) qui ont ponctuellement apporté leur aide sur le terrain ou en laboratoire.
- Vincent Ottmann, pilote de l'Estran, qui a toujours su nous trouver une solution technique pour permettre les échantillonnages, qui nous a ramenés à bon port à chaque campagne (ce n'est pas faute de lui avoir causé quelques problèmes).

Ce laboratoire a pris tellement d'ampleur le temps de cette thèse que j'aurai du mal à remercier toutes les personnes que j'ai eu le plaisir d'y côtoyer jour après jour, je ne me risquerai d'ailleurs pas à toutes les citer ici de peur d'en oublier.

J'aurai toutefois une pensée particulière pour toute l'équipe de l'ancien institut aux Minimes: l'inséparable duo comique Gilles et Denis (Gilles a d'ailleurs accompagné mes premiers pas d'enseignant en sa qualité de « tuteur pédagogique » pendant mon monitorat), Florence (merci pour ta gentillesse et tes conseils toujours pertinents), Nathalie, Pascale, Paco, Vanessa (oui, oui, j'ai une petite tendance à râler de temps en temps, mais toujours avec

le sourire !), Thierry (si tu as un autre mur à démonter, n'hésite pas!), et toute l'équipe du CRMM (Vincent, Willy, Olivier, Jérôme).

Un grand merci bien sûr à tous les stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer, certains pour des périodes relativement courtes (dans un ordre à peu près chronologique : Estelle, Jérémy, Marie, Tiffany, Manoelle, Coline et Aude), et d'autres qui ont parcouru un bout de chemin un peu plus long à mes côtés sur cette thèse (Sandrine, Pierre). Ce travail de thèse vous doit beaucoup. Je continue à suivre de près ou de loin l'évolution de chacun d'entre vous et je vous souhaite à tous de réussir ce que vous entreprendrez.

Merci à Armelle d'avoir si souvent (et si facilement) réussi à me convaincre d'intervenir sur des actions de vulgarisation scientifique diverses et variées, notamment ces 2 jours au Grand Palais et cette superbe journée avec les enfants de l'hôpital Debré (une boom mémorable !). Ces moments comptent parmi les plus réjouissants de ma thèse.

Ceci est d'ailleurs également valable pour les près de 400 heures d'enseignement que j'ai eu plaisir à dispenser au sein du département de biologie. Certains m'avaient prêté un essoufflement, une lassitude face la surcharge de travail. Ce n'est toujours pas le cas. Bien sûr, cela n'a pas toujours été simple, mais ma motivation pour le métier bien particulier d'enseignant chercheur reste intacte, sinon renforcée. Bref, j'ai pris beaucoup de plaisir à enseigner, même si cela a parfois ralenti mon travail de thèse, et je ne le regrette pas. Merci aux étudiants et merci aux collègues pour qui l'enseignement est une véritable vocation, au même titre que la recherche.

Pour en terminer avec ce petit monde universitaire, Je tiens à remercier mes collègues et amis doctorants, qui ont contribué grandement à rendre agréables les longues heures passées au labo (et pas mal des « courtes » heures passées à l'extérieur de ce labo !). Commençons donc par mes compagnons de bureau passés et actuels: Gwen à l'ancien institut aux Minimes ; puis Gwen (toujours la même !) Mathieu et Hélène dans mon premier bureau à l'ILE (enfin presque pour Hélène, il s'agissait du bureau d'en face... mais j'ai toujours été ravi de discuter entre 2 portes!) ; et enfin Camille L. qui a bien voulu m'accueillir dans son bureau pour la dernière année. Un grand merci et une agréable pensée pour tous les doctorants qui nous ont ouvert la voie et m'ont donné de judicieux conseils à mon arrivée et jusqu'aux derniers temps de la rédaction : Elise, Pierre-Yves, Lakwee et Elodie (un grand merci à vous deux pour votre soutien), Benoit (merci pour toutes ces discussions, on aura d'autres

occasions de les poursuivre, peut-être de collaborer un jour). Merci également à tous mes autres compagnons d'aventure (doctorants ou pas d'ailleurs) dont certains ont lâchement soutenu leur thèse sans m'attendre (encore une fois dans le désordre) : Pascaline, Fred, Camille P., Aurore, Seb, Richard, Luc, Paula, Tiphaine, Blanche, Joana, Clément, Aline, Marion, Thomas, Andrea, Stéphanie et ceux que je risque d'avoir oublié... désolé! J'aimerais avoir quelques mots pour chacun d'entre vous, mais ce serait trop long... Je n'en pense pas moins!

Une pensée particulière pour mes colocataires du 23 rue St-François, notamment les « actuels » qui ont assumé les tâches ménagères pendant ces derniers temps de rédaction (qui m'ont parfois nourri et toujours encouragé quand je ne dormais plus que 3 heures par nuit): Fred (le plus ancien avec moi), Richard, Joana, Aurore (coloc à mi-temps), Mathieu et Audrey.

Un très grand merci à tous mes amis « hors-labo », ceux que j'ai délaissé ces dernières années, que je n'ai que trop rarement vu, mais qui m'ont toujours soutenu et à qui je pense régulièrement : Nico, Yannick, Tom, Jacques-Antoine, Franck, Jérémie, Siham, Amandine, Maïté, Kkuz, David, Elsa, Géraud, Aude...

Je tiens enfin à remercier ma petite sœur Coralie, mes parents, ma famille en général pour leur compréhension et leur soutien indéfectible (j'ai tout de même essayé de me rendre disponible, même à distance...). Nous avons vécu des moments difficiles, nous les surmontons ensemble petit à petit. Nul besoin d'en écrire des pages, vous avez toute mon affection.

Enfin, merci à elle, Caroline, ma plus belle rencontre à mon arrivée à La Rochelle il y a déjà quelques années. Merci de m'avoir soutenu plus que quiconque dans les périodes de doute. Merci de m'avoir apporté ce réconfort, si important, tout au long de la thèse et dans les moments difficiles, d'avoir partagé avec moi ces trop rares moments d'évasion. Merci d'avoir subi les pires galères en train ou co-voiturage pour venir me rejoindre à La Rochelle ces week-ends où je ne pouvais pas monter à Rennes. Merci d'avoir supporté sans broncher (ou presque) le microclimat un peu frais de notre grande maison Rochelaise... À mon tour de t'apporter tout mon soutien pour ces derniers mois de ta propre thèse.

Avant-propos

Cette thèse de doctorat a été réalisée à l'université de La Rochelle, au sein de l'équipe DYFEA (DYnamique Fonctionnelle des Ecosystèmes côtiers Anthropisés) de l'UMR Littoral Environnement et Sociétés (UMR 6250 CNRS – Université de La Rochelle). Elle a été financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche par le biais d'une allocation de recherche et par l'université de La Rochelle au travers d'un contrat de moniteur (64 hetd) pour les années 2006 à 2009, puis par l'université de la Rochelle par un financement de ½ ATER (96 hetd) en 2010.

Les travaux de recherches présentés dans ce manuscrit ont reçu le soutien financier de la région Poitou-Charente, de la région Aquitaine, du conseil général de la Charente-Maritime, du conseil général de la Gironde et de l'agence de l'Eau Adour-Garonne par le biais du programme « Défi Cadmium ». Ce travail a également été réalisé dans le cadre du programme régional « POLERON » et du programme national EC2CO cytrix « VOTR-TRAM ».

Il convient de signaler également que ce travail n'aurait pu être réalisé sans le soutien technique des personnes suivantes :

- **Valérie David** à son arrivée à La Rochelle, nous a grandement aidé à affiner la détermination du zooplankton.
- **Carine Churlaud** et **Mulumba Kalombo** ont réalisé les dosages de métaux par ICP-MS et ICP-AES au Centre Commun d'Analyses de l'Université de La Rochelle.
- **Valérie Huet** a réalisé une grande part des dosages de chlorophylle *a* dans les sédiments et les matières en suspension.
- **Pierre Richard** et **Gaël Guillou** ont effectué les analyses des signatures isotopiques du carbone par spectrométrie de masse.
- Les échantillonnages n'auraient souvent pu être réalisés sans l'aide précieuse de **Vincent Ottmann**, pilote de « L'Estran ».

De nombreux stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer ou co-encadrer pendant cette thèse ont également apporté une importante contribution à ce travail :

- **Estelle Cleach** (Licence 3, 6 semaines), puis **Sandrine Le Noc** (Master 1, stage bénévole à l'année) ont participé au tri et à la détermination du zooplancton
- **Jérémy Godefroy** (Licence 3, stage bénévole) a participé à la préparation des échantillons pour analyses des signatures isotopiques de la matière organique particulaire et du suprabenthos.
- **Marie Marchadier** (Master 1, 2 mois) a participé à la préparation des échantillons de poissons pour dosage des éléments trace métalliques et analyse des signatures isotopiques.
- **Tiffany Gref** et **Manoelle Chauveau** (Licence 3, 1 mois) ont participé à la préparation des échantillons de poissons et de macrofaune benthique pour dosage des éléments trace métalliques et analyse des signatures isotopiques.
- **Coline Robert** (Licence 3, 6 semaines) a participé à la préparation pour analyse des rapports isotopiques des échantillons d'huîtres du programme Défi Cd. Ces résultats n'ont malheureusement pas pu être inclus dans ce manuscrit, mais seront valorisés ultérieurement.
- **Aude Giroux** (Master 1, 2 mois) a participé à la préparation d'échantillons divers pour analyses des signatures isotopiques et dosage des éléments trace métalliques dans le cadre des programmes VOTR-TRAM et Défi Cd.
- **Pierre Bouvais** (Master 2, 6 mois) a participé à l'analyse des données de diversité du zooplancton et à la préparation des échantillons de zooplancton pour analyses des signatures isotopiques.

Au mois de mai 2010, ce travail a fait l'objet de la valorisation suivante :

Publications :

1. **Modéran, J.**, Bouvais, P., David, V., LeNoc, S., Simon-Bouhet, B., Niquil, N., Miramand, P., Fichet, D. (**in press**). Zooplankton community structure in a highly turbid environment (Charente estuary, France): spatio-temporal patterns and environmental control. *Estuarine Coastal and Shelf Science* (2010), doi:10.1016/j.ecss.2010.04.002
2. **Modéran, J.**, David, V., Bouvais, P., Richard, P., Fichet, D. How to optimize organic matter exploitation in a highly turbid environment? Planktonic food web in the Charente estuary, France. **Soumis** le 14/04/2010 à *Estuarine Coastal and Shelf Science*
3. **Modéran, J.**, Coynel, A., Blanc, G., Miramand, P., Churlaud, C., Fichet, D. Temporal variability of particulate metals and metalloids along the salinity gradient of a highly turbid estuary: importance of the particulate organic matter quality. **En preparation.**

Communications orales:

1. **Modéran, J.**, Bouvais, P., David, V., LeNoc, S., Simon-Bouhet, B., Niquil, N., Miramand, P., Fichet, D. Zooplankton community structure in a highly turbid environment (Charente estuary, France): spatio-temporal patterns and environmental control. *Workshop on Estuarine and Riverine Systems* (Toulouse, France, March 2010)
2. **Modéran, J.**, David, V. Ecological boundaries in estuarine systems: are ecotone and/or ecocline suitable concepts? A “zooplankton” viewpoint. *Workshop on Estuarine and Riverine Systems* (Toulouse, France, March 2010)
3. David, V., **Modéran, J.**, Savoye, N., Portejoie, D., Morisseau, F., Galois, R., Billy, I., Martinez, P., Fichet, D., Sautour, D. Comparing the diet of dominant zooplankton species in turbid European estuaries: a synthesis about Gironde and Charente estuaries. *Workshop on Estuarine and Riverine Systems* (Toulouse, France, March 2010)
4. **Modéran, J.**, Bouvais, P., LeNoc, S., Simon-Bouhet, B., Miramand, P., Fichet, D., David, V. Spatial and temporal patterns of the mesozooplankton community structure in a highly turbid estuary (Charente estuary, France). *45th Estuarine & Coastal Science Association International Symposium* (Trinity College Dublin, Ireland, September 2009)
5. **Modéran, J.**, Miramand, P., Fichet, D. Temporal variability of particulate trace metals along the salinity gradient of the Charente estuary. *7th International Congress of Limnology-Oceanography* (Rouen, France, October 2008)
6. **Modéran, J.**, Miramand, P., Fichet, D. Eléments trace métalliques associés aux matières en suspension le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Charente. *24^{ème} Forum des jeunes océanographes* (Banyuls, France, Juin 2008) (1st prix communication orale)
7. **Modéran, J.**, Miramand, P., Fichet, D. Structure, fonctionnement et contamination métallique d'un écosystème adjacent au bassin de Marennes-Oléron, l'estuaire de la Charente. *5^{ème} journée “Autour de l'estuaire”* (Arcachon, France, Novembre 2007)

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| 1. Généralités sur les estuaires | 1 |
| 1.1 Définitions | 1 |
| 1.2 Propriétés et spécificités des systèmes estuariens | 2 |
| 2. Fonctionnement des estuaires | 3 |
| 2.1 Origine et devenir de la matière organique particulaire en estuaire | 3 |
| 2.2 Altérations anthropiques des systèmes estuariens | 5 |
| 3. Le contexte charentais | 8 |
| 3.1 Le bassin hydrographique de la Charente | 8 |
| 3.2 Contexte hydrodynamique | 10 |
| 3.3 Contexte socio-économique | 12 |
| 3.4 Contexte biologique et qualité des eaux | 14 |
| 4. Problématique et objectifs : « Gradients become fluxes » (Preston, 1993) | 16 |
| | |
| Chapitre 1 Matériel et méthodes | 22 |
| | |
| 1 Stratégie d'échantillonnage | 22 |
| 1.1 Seston et zooplancton | 22 |
| 1.2 Benthos, suprabenthos et necton | 23 |
| 1.3 Fréquence d'échantillonnage | 24 |
| 2 Récolte et traitement des échantillons | 24 |
| 2.1 Paramètres environnementaux – Matières en suspension | 24 |
| 2.1.1 Paramètres physico-chimiques | 24 |
| 2.1.2 Paramètres classiques de caractérisation de la matière organique | 25 |
| 2.1.3 Rapports isotopiques | 25 |
| 2.1.4 Métaux | 25 |
| 2.2 Compartiments benthiques | 26 |
| 2.2.1 Sédiments superficiels | 26 |
| 2.2.2 Microphytobenthos | 26 |
| 2.3 Mésozooplancton | 27 |
| 2.3.1 Abondances et diversité | 27 |
| 2.3.2 Rapports isotopiques | 27 |
| 2.3.3 Dosage des éléments trace métalliques | 28 |
| 2.4 Macrozoobenthos | 29 |
| 2.5 Ichtyofaune | 30 |
| 3 Analyse des rapports isotopiques du carbone et de l'azote | 33 |
| 4 Dosage des éléments métalliques (autres que le mercure) | 34 |
| 4.1 Minéralisation des échantillons | 34 |
| 4.2 Principe de l'ICP-MS et de l'ICP-AES | 35 |
| 4.3 Limites de détection et de quantification | 36 |
| 5 Dosage du mercure | 37 |
| 6 Validation des dosages de métaux | 37 |

Chapitre 2 Zooplankton community structure in a highly turbid environment (Charente estuary, France): spatio-temporal patterns and environmental control.....42

| | |
|--|-----------|
| Abstract | 42 |
| 1 Introduction | 43 |
| 2 Material and Methods..... | 44 |
| 2.1 Study area | 44 |
| 2.2 Field sampling and laboratory procedures | 45 |
| 2.2.1 Environmental parameters | 46 |
| 2.2.2 Mesozooplankton..... | 46 |
| 2.3 Data analysis..... | 47 |
| 2.3.1 Spatial division of the estuary..... | 47 |
| 2.3.2 Seasonal variations of the environmental parameters..... | 47 |
| 2.3.3 Zooplankton community structure, taxonomic diversity and indicator species..... | 48 |
| 2.3.4 Species-environment relationship..... | 48 |
| 3. Results | 49 |
| 3.1 Environmental parameters | 49 |
| 3.1.1 Regionalization based on environmental parameters..... | 49 |
| 3.1.2 Relationships between environmental parameters..... | 51 |
| 3.1.3 Spatio-temporal variability | 53 |
| 3.2 Zooplankton assemblages..... | 55 |
| 3.2.1 Regionalization based on zooplankton taxa..... | 55 |
| 3.2.2 Zooplankton abundance, diversity and composition..... | 56 |
| 3.2.3 Indicator species of the four areas..... | 58 |
| 3.2.4 Environmental influence on the zooplankton community structure | 61 |
| 4. Discussion | 61 |
| 4.1 Understanding the biotope: spatio-temporal variability of environmental parameters | 61 |
| 4.2 Zooplankton community structure | 64 |
| 4.2.1 Spatial structure | 65 |
| 4.2.2 Temporal variations | 66 |
| 4.3 Estuaries: ecotones or ecoclines? A “zooplankton” view-point | 68 |
| 5. Conclusion..... | 70 |

Conclusion : de la structure de communauté au fonctionnement 72

Chapitre 3 How to optimize organic matter exploitation in a highly turbid environment? Planktonic food web in the Charente estuary, France.....78

| | |
|---|------------|
| Abstract | 78 |
| 1. Introduction | 79 |
| 2. Materials and Methods | 81 |
| 2.1 Study site..... | 81 |
| 2.2 Sample collection and preparation | 82 |
| 2.2.1 Environmental parameters | 82 |
| 2.2.2 Microphytobenthos (MPB) and zooplankton..... | 84 |
| 2.3 Stable isotope analysis..... | 84 |
| 2.4 Data analysis | 85 |
| 3 Results | 85 |
| 3.1 Hydroclimatic conditions..... | 85 |
| 3.2 Particulate organic matter sources..... | 86 |
| 3.2.1 Suspended particulate matter quantity and quality | 86 |
| 3.2.2 $\delta^{13}\text{C}$ of riverine and estuarine particulate organic carbon..... | 88 |
| 3.2.3 Other organic matter sources | 89 |
| 3.3 Planktonic consumers..... | 90 |
| 3.3.1 Spatio-temporal variation of abundances..... | 90 |
| 3.3.2 Carbon and nitrogen stable isotope composition of consumers..... | 91 |
| 4 Discussion | 92 |
| 4.1 Particulate organic matter composition..... | 92 |
| 4.1.1 Riverine POM..... | 93 |
| 4.1.2 Estuarine POM..... | 94 |
| 4.2 Determination of zooplankton diet..... | 96 |
| 4.2.1. Stable environmental conditions (Summer-Autumn) | 96 |
| 4.2.2. Unstable environmental conditions (Winter-Spring)..... | 101 |
| 4.3. Isotopic evidence for longitudinal advection in zooplankton..... | 103 |
| Conclusion..... | 104 |

Conclusion : de la diversité des flux trophiques estuariens à une approche écosystémique de la contamination métallique 106

Chapitre 4 Approche écosystémique de la contamination métallique dans l'estuaire de la Charente.....112

| | |
|---|------------|
| 1 Introduction | 112 |
| 2 Matériels et méthodes | 114 |
| 2.1 Analyses statistiques | 114 |
| 3. Résultats | 116 |
| 3.1 Les sources “pélagiques”: métaux et métalloïdes associés aux matières en suspension – lien avec la qualité de la matière organique particulaire | 116 |

| | |
|--|------------|
| Spatial and temporal variability of particulate metals/metalloids in a highly turbid estuary (Charente estuary, France): importance of the particulate organic matter quality | 117 |
| Abstract | 117 |
| 1 Introduction | 118 |
| 2 Materials and Methods | 119 |
| 2.1 Study area and sampling design | 119 |
| 2.2 Sample collection and pre-treatment | 121 |
| 2.3 Chemical analysis..... | 122 |
| 2.4 Statistical analysis | 124 |
| 3 Results and Discussion | 124 |
| 3.1 Spatio-temporal variability of the environmental variables | 124 |
| 3.2 Riverine inputs of particulate trace metals and metalloids to the estuary..... | 128 |
| 3.3 Spatial variability of particulate trace metals along the salinity gradient..... | 129 |
| 3.4 Seasonal variability of particulate trace metals within the salinity gradient | 132 |
| 3.5 Inter-elemental relationships and metals-SPM quality relationships | 135 |
| 4 Conclusions | 139 |

| | |
|--|-----|
| 3.2 Les sources benthiques : sédiments superficiels et biofilm microphytobenthique... 141 | |
| 3.2.1 Caractéristiques générales des sédiments superficiels intertidaux le long d'un gradient amont-aval dans l'estuaire de la Charente | 141 |
| 3.2.1.1 <i>Granulométrie</i> | 141 |
| 3.2.1.2 <i>Teneur en eau</i> | 142 |
| 3.2.1.3 <i>Biomasse microphytobenthique</i> | 142 |
| 3.2.1.4 <i>Concentrations en métaux dans les sédiments superficiels intertidaux</i> | 146 |
| 3.2.2 Biodisponibilité des métaux vis-à-vis du microphytobenthos | 149 |
| 3.2.2.1 <i>Variations spatiales et temporelles des concentrations en métaux du biofilm microalgal</i> ... 149 | |
| 3.2.2.2 <i>Relations entre contamination du biotope sédimentaire et contamination des diatomées épipélagiques</i> | 152 |
| 3.3 Éléments trace métalliques associés aux taxons planctoniques et suprabenthiques 154 | |
| 3.3.1 Concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn mesurées dans les différents taxons zooplanctoniques et suprabenthiques | 154 |
| 3.3.2 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb, V et Zn) mesurées dans les copépodes de l'estuaire de la Charente | 155 |
| 3.3.3 Influence de la composition spécifique sur les concentrations métalliques des copépodes..... | 159 |
| 3.4 Éléments trace métalliques associés aux compartiments biologiques benthiques (microphytobenthos, macroalgues et macrozoobenthos)..... | 160 |
| 3.4.1 Concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn mesurées dans les différents taxons benthiques..... | 160 |
| 3.4.2 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb, V et Zn) mesurées dans deux taxons macrozoobenthiques indicateurs..... | 163 |
| 3.5 Concentrations métalliques mesurées dans les poissons..... | 165 |
| 3.5.1 Concentrations métalliques dans les muscles et foies de poissons | 165 |
| 3.5.2 Influence de la taille sur les concentrations métalliques des muscles de la sole et du mullet..... | 170 |
| 3.6 Cas du mercure total (Hg), données préliminaires | 172 |

| | |
|---|------------|
| 3.7 Approche couplée « isotopes stables / éléments trace métalliques » chez les poissons – traceurs éco-trophiques ? | 176 |
| 4 Discussion | 181 |
| 4.1 Compartiment benthique: microphytobenthos et biotope sédimentaire | 181 |
| 4.1.1 Représentativité des résultats – concentrations métalliques du biotope sédimentaire | 181 |
| 4.1.2 Concentrations métalliques dans le compartiment microphytobenthique, lien avec la contamination du biotope sédimentaire. | 183 |
| 4.1.3 Quantités de métaux associées au compartiment microphytobenthique | 186 |
| 4.2 Métaux associés aux compartiments faunistiques de l'estuaire..... | 189 |
| 4.3.1 Biodisponibilité des métaux vis-à-vis des invertébrés estuariens (plancton, suprabenthos, benthos). | 191 |
| 4.3.2 Approche écosystémique de la contamination métallique : bioamplification du mercure et utilisation des métaux comme traceurs éco-trophiques chez les poissons | 197 |
| 5 Conclusion..... | 201 |

Conclusion générale et perspectives204

| | |
|---|-----|
| Caractérisation de la variabilité spatiale et temporelle des paramètres environnementaux et des assemblages zooplanctoniques..... | 204 |
| Origine et devenir de la matière organique particulaire dans le réseau trophique planctonique | 207 |
| Etat de contamination de l'écosystème estuarien de la Charente..... | 209 |
| Vers une gestion intégrée de l'estuaire de la Charente et de son bassin versant ?..... | 211 |

Références bibliographiques

206

Introduction générale

Introduction générale

1. Généralités sur les estuaires

1.1 Définitions

Le terme d'estuaire, dérivé du latin *aestuarium*, a connu de nombreuses définitions qui font encore à l'heure actuelle l'objet de débats et de nouvelles propositions (Elliott et McLusky, 2002 ; Potter *et al.*, 2010). Indirectement, c'est avec le symposium de Venice en 1958 et l'avènement du système de classification des masses d'eau par la salinité (Venice System, 1958) que les premières définitions modernes de l'estuaire ont été formulées. Pritchard (1967) définit ainsi l'estuaire comme :

« une masse d'eau côtière semi-fermée, qui est en libre connexion avec la mer et dans laquelle l'eau de mer est mélangée à une quantité mesurable d'eau douce provenant du drainage continental ».

Cette définition, longtemps utilisée par les scientifiques travaillant en estuaire, exclue pourtant la zone intertidale d'eau douce en définissant la limite de l'intrusion haline comme démarcation avec le système fluvial. L'importance de la marée est apparue avec Fairbridge (1980) pour qui un estuaire est :

« un bras de mer (inlet) pénétrant le lit d'une rivière jusqu'à la limite de la marée dynamique, pouvant généralement être divisé en trois secteurs : (a) un estuaire marin ou estuaire aval (lower estuary) en libre connexion avec la mer ; (b) un estuaire moyen (middle estuary) sujet à un intense mélange des eaux douces et salées ; (c) un estuaire amont ou fluvial (upper estuary), caractérisé par l'eau douce mais sujet au balancement des marées. Les limites entre ces zones étant variables et sujettes aux constants changements de débit du fleuve. »

Finalement, les définitions les plus récentes (Potter *et al.*, 2010), ajoutent la possibilité d'une rupture saisonnière de la connexion à la mer et d'une hypersalinisation quand les pertes d'eau par évaporation sont fortes et les apports d'eau douce négligeables. Cette dernière définition permet d'étendre le concept d'estuaire, jusqu'ici principalement basé sur les caractéristiques des systèmes tempérés de l'hémisphère nord, à de nombreux estuaires sud-africains ou australiens.

A ces définitions proposées par les scientifiques, s'ajoutent enfin une variété d'acceptations juridiques, socio-économiques et administratives revues par Elliott et McLusky

(2002), ainsi que diverses classifications des systèmes estuariens basées sur des critères physiques (Dyer, 1997), géomorphologiques ou hydrologiques.

1.2 Propriétés et spécificités des systèmes estuariens

A l'interface entre continents, océans et atmosphère, les estuaires sont, par nature, des **zones de transition écologiques**, caractérisées notamment par le mélange des eaux douces fluviales et des eaux marines (Attrill et Rundle, 2002). Souvent considérés comme des écosystèmes propres (pour exemple, voir le titre de l'ouvrage de référence de McLusky et Elliott (2004) : « The Estuarine Ecosystem, ecology, threats and management »), les estuaires n'en sont pas moins des **frontières écologiques**, en ce sens qu'ils présentent des compositions biotiques, des fonctions écosystémiques et des dynamiques temporelles distinctes des écosystèmes adjacents (Cadenosso *et al.*, 2003), qu'ils sont ouverts aux **flux** venant de ces systèmes adjacents, et qu'ils ont pour propriété émergente la capacité de **contrôler ces flux** (Yarrow and Marin, 2007). En tant que zones côtières, ils jouent par exemple un rôle clef dans les cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du phosphore (Cloern, 2001) et participeraient largement à la production et au relargage de CO₂ dans l'atmosphère (Frankignoulle *et al.*, 1998). Ce dernier point est toutefois soumis à controverse du fait de la très large définition de « l'estuaire » qu'auraient adoptée les auteurs, surestimant donc vraisemblablement le rôle des systèmes estuariens (Elliott et McLusky, 2002).

Les estuaires contribuent par ailleurs à près de 33% de la **valeur économique** des zones côtières (soit 20 % de la valeur économique totale des écosystèmes marins), bien qu'ils ne représentent que 6% de la surface de ces zones (soit 0,5% de la surface totale des écosystèmes marins, Costanza *et al.*, 1997). Parmi les nombreux **biens et services** rendus par les estuaires aux sociétés humaines, citons entre autres : le cycle des nutriments, la mise à disposition d'habitats pour la faune, ou la production de nourriture (Costanza *et al.*, 1997).

Les systèmes estuariens sont également des zones d'**intérêt écologique** majeur pour de nombreuses espèces d'oiseaux, de crustacés et de poissons qui y présentent des écophases de durée variable : les organismes autochtones y réalisent tout leur cycle de vie et pour les espèces amphihalines ou euryhalines les estuaires peuvent être des aires de ponte, de nourricerie, d'alimentation ou de transit (Elliott et Hemingway, 2002). La production primaire **microphytobenthique** se réalisant sur les vasières intertidales (Colijn et de Jonge, 1984), la

production primaire **phytoplanctonique** se réalisant dans les masses d'eau aval moins turbides (Lemaire *et al.*, 2002) et les quantités importantes d'autres types de **matière organique**, d'origines variées, qui transitent dans les estuaires supportent des **productions secondaires** macrozoobenthique et zooplanctoniques élevées (Wilson, 2002).

2. Fonctionnement des estuaires

Les estuaires sont des systèmes **hautement dynamiques** où interagissent des processus biogéochimiques complexes qui influent sur le devenir de la matière organique et inorganique. A l'interface entre système fluvial et océan, ils sont sous la double influence des marées et des débits fluviaux et sont donc le siège de variations intenses des paramètres hydrologiques, à des échelles de temps variées (**tidale, saisonnière, interannuelle**). Les cycles tidaux (flot/jusant), semi-lunaires (revif/déchet) et l'alternance saisonnière des périodes d'étiages et de crue contrôlent ainsi l'ensemble des paramètres physiques, biologiques et chimiques en estuaire, en induisant des déplacements longitudinaux de l'ensemble du gradient de salinité et en régulant en partie le mélange des masses d'eau. La confrontation des masses d'eau marine et fluviale induit des changements rapides des principaux facteurs (salinité, oxygène dissous, concentration en matières en suspension) qui (i) contrôlent la production, la dégradation et le transit de la matière organique (ii) structurent la distribution des organismes vivants, conditionnent les relations trophiques et (iii) gouvernent la spéciation (donc la biodisponibilité) des métaux.

2.1 Origine et devenir de la matière organique particulaire en estuaire

Les sources de **matière organique particulaire** (MOP) en estuaire sont multiples. Leur importance relative et la qualité du pool de MOP résultant du mélange de ces sources varient grandement en fonction (i) des paramètres physico-chimiques des masses d'eau, (ii) du temps de résidence des eaux et des particules, (iii) de la nature du bassin versant et (iv) des activités anthropiques sur ce dernier. Les **sources allochtones** dominantes de matière organique sont les débris dérivés des végétaux supérieurs continentaux (litière végétale), des micro- et macroalgues dulcicoles et marines, et des eaux usées. Les **sources autochtones** proviennent principalement de la production primaire par le phytoplancton, le microphytobenthos ou les plantes supérieures ou de la production secondaire bactérienne et zooplanctonique (Middelburg et Herman, 2007). L'asymétrie de l'onde de marée provoque

par ailleurs une accumulation de particules, appelée **bouchon vaseux** ou zone de turbidité maximale généralement localisée en amont du gradient de salinité (Sottolichio et Castaing, 1999). La turbidité estuarienne dépend principalement du régime tidal et de la longueur de l'intrusion haline (Uncles *et al.*, 2002). Le bouchon vaseux parfois très dense limite fortement la pénétration de la lumière et donc la production primaire phytoplanctonique. Il est par contre le siège d'une intense activité bactérienne (Heip *et al.*, 1995) qui participe à la minéralisation de la matière organique (Abril *et al.*, 2002) et peut entraîner un déficit en oxygène. Les estuaires sont ainsi pour la plupart qualifiés d'**hétérotrophes** (Heip *et al.*, 1995). En effet, les biomasses et productions bactériennes dépassent largement les biomasses phytoplanctoniques et la production primaire (Goosen *et al.*, 1999).

Synthétisant un vaste jeu de données sur la composition élémentaire et isotopique de la matière organique le long du continuum estuarien de 9 grands estuaires européens, Middelburg et Herman (2007) ont identifié 3 grands types d'estuaires :

(a) les estuaires fluviaux à faible temps de résidence et turbidité limitée (comme le Rhin), dans lesquels la qualité et la quantité de la matière organique varie sensiblement le long du gradient de salinité et au fil des saisons (mélange progressif des sources continentales et marines traduit par un enrichissement progressif en ^{13}C de la composition isotopique en carbone vers l'aval).

(b) les estuaires dominés par la marée, présentant des temps de résidence des particules longs et des turbidités élevées à très élevées (Gironde), dans lesquels les quantités de carbone organique particulaire et la qualité de la matière organique sont faibles et généralement peu variables. L'hétérotrophie y est cependant très forte (variations intenses de la composition isotopique en azote).

(c) les estuaires intermédiaires (Escaut).

Les réseaux trophiques estuariens sont donc classiquement caractérisés par un fonctionnement basé sur les apports allochtones (David *et al.*, 2006) et par la **multiplication des maillons trophiques** (boucle bactérienne – protistes – zooplancton) entre cette biomasse végétale détritique de faible qualité nutritive et le zooplancton (Heinle *et al.*, 1977 ; Hummel *et al.*, 1988). La production primaire planctonique ne se réalise souvent que saisonnièrement, mais le stock de matériel organique détritique disponible à long terme dans la colonne d'eau stabilise le réseau trophique (Riley, 1963 ; Fenchel, 1972). Cette matière organique de faible qualité semble utilisée de façon optimale par le biais d'une **succession saisonnière d'espèces** qui **diversifie les flux trophiques** à l'échelle annuelle et **stabilise ainsi le système** (Lobry *et*

al., 2008). Le **zooplancton**, **peu diversifié** mais **abondant** (essentiellement constitué de copépodes calanoides, Sautour et Castel, 1995a) joue un **rôle clef** entre les apports continentaux de matière organique et les communautés ichthyologiques (Fig. 0.1). Le principal facteur contrôlant la structure (assemblages d'espèces, abondances relatives) de cette communauté planctonique est la salinité (Baretta et Malschaert, 1988; Taylor, 1993; Soetaert et van Rijswijk, 1993; Sautour et Castel, 1995a; Mouny et Dauvin, 2002). De manière générale, la position des isohalines, donc des différentes masses d'eau est d'ailleurs considérée comme un indicateur fiable des différents habitats estuariens (Jassby *et al.*, 1995).

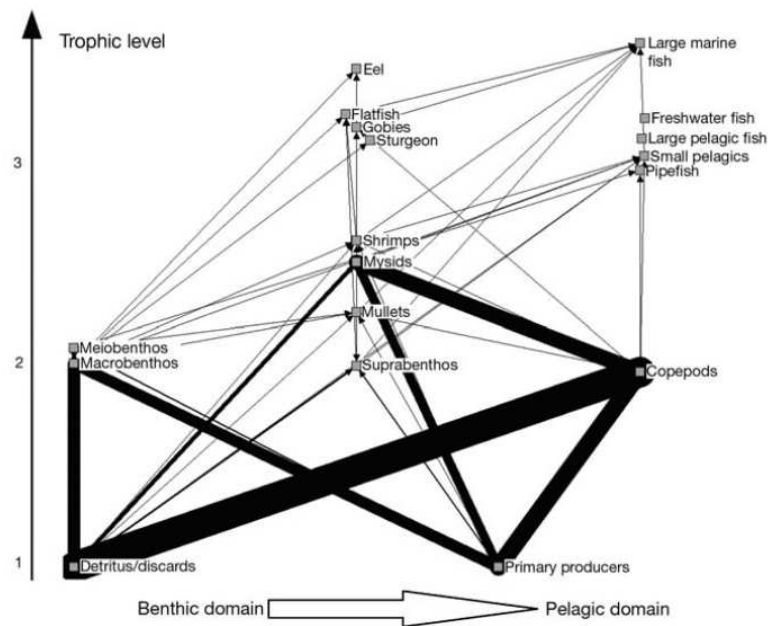


Fig. 0.1 Réseau trophique de la Gironde, mettant en évidence le rôle clef du zooplancton entre matière organique détritique et ichthyofaune. D'après Lobry *et al.*, 2008.

2.2 Altérations anthropiques des systèmes estuariens

Voies de communication et de transport pénétrant dans les terres, les estuaires sont par ailleurs des zones privilégiées d'**implantation anthropique** (urbanisation, installations portuaires ou industrielles ; Elliott et Ducrotoy, 1991). Ils sont donc soumis à une intense pression conduisant le plus souvent à une dégradation générale des fonctionnalités de ces écosystèmes particuliers (**altération du couple « structure × fonction »**, diminution de la biodiversité, baisse de la qualité de l'eau, Lotze *et al.*, 2006) et à une prise de conscience progressive quant à la nécessité de leur **restauration** (Ducrotoy, 2010).

Les écosystèmes estuariens sont ainsi le siège de nombreuses altérations qui ont été résumées par McLusky et Elliott (2004) et Ducrotoy (2010), citons entre autres :

- la réduction de la diversité des habitats et des espèces
- la réduction de l'étendue et de l'hétérogénéité des habitats, leur morcellement
- la présence de xénobiotiques et de toxines
- la stimulation excessive des composantes biotiques
- l'introduction d'espèces non indigènes

Aux **altérations physiques** du système (impact sur les habitats : poldérisation, chenalisation, dragages, prélèvements d'eau), s'ajoutent donc différentes **pollutions biologiques** (Elliott, 2003) ou **chimiques** : apports accrus de nutriments (cause d'eutrophisation ; de Jonge *et al.*, 2002), enrichissement en matière organique (cause de chute des concentrations en oxygène dissous), apports de métaux (Chiffolleau, 2001), de produits phytosanitaires (Munaron *et al.*, 2006), de molécules pharmaceutiques (Thomas et Hilton, 2004).

La salinité est l'un des facteurs les plus importants qui contrôlent la distribution des éléments traces métalliques entre phase particulaire et dissoute. Cette spéciation chimique le long du continuum eaux douces fluviales - gradient de salinité estuarien - eaux salées marines est très bien illustrée par le cas du cadmium. Majoritairement associé aux particules en eau douce, il forme des chlorocomplexes en arrivant dans le gradient de salinité et passe en solution où ses concentrations maximales sont observées généralement dans la zone mésohaline (en aval de l'estuaire, les phénomènes de dilution dans les eaux marines moins concentrées en Cd, dominant ensuite sur la désorption ; Kraepiel, 1997 ; Chiffolleau, 2001). Sa biodisponibilité par voie directe ou trophique vis-à-vis des organismes estuariens se trouve donc grandement modifiée le long du gradient de salinité. D'autres paramètres, souvent covariant avec la salinité, participent également au contrôle de la spéciation chimique des éléments traces (concentrations en MES notamment ; Turner, 1996).

Ainsi, le caractère hautement dynamique des systèmes estuariens entraîne une grande variabilité des paramètres environnementaux majeurs (salinité, mais également l'ensemble des autres facteurs physico-chimiques : vitesse et direction des courants, température, nutriments, pH...) qui dépasse largement la variabilité subie par les organismes dans les systèmes adjacents (écosystèmes côtiers et fluviaux). Les communautés animales et végétales

rencontrées en estuaire (écosystèmes soumis par définition à des perturbations naturelles intenses, « *naturally stressed areas* ») sont donc par nature adaptées à ces variations spatiales et temporelles extrêmes de leur environnement et les reflètent d'une façon similaire à ce qui est généralement observé dans les zones impactées par des perturbations anthropiques (« *anthropogenically-stressed areas* »). Ces particularités ont conduit à l'émergence du concept d'« *Estuarine Quality Paradox* » (Dauvin, 2007 ; Elliott et Quintino, 2007). Les estuaires sont ainsi des systèmes résilients (dans une certaine mesure toutefois), dont la capacité à absorber un certain nombre de perturbations a été qualifiée par Elliott et Quintino (2007) d'« Homéostasie Environnementale ». Il est donc difficile d'y distinguer les effets dus à la variabilité naturelle du système de ceux induits par les perturbations anthropiques. Par conséquent, Elliott et Quintino (2007) suggèrent de se baser principalement sur les caractéristiques fonctionnelles des écosystèmes estuariens, en complément ou remplacement des approches structurelles afin de détecter les perturbations anthropiques.

3. Le contexte charentais

L'estuaire de la Charente ($45^{\circ}70'N$, $1^{\circ}00'W$) est localisé sur la côte Atlantique, entre celui de la Loire au Nord et la Gironde au Sud (Fig. 0.1).

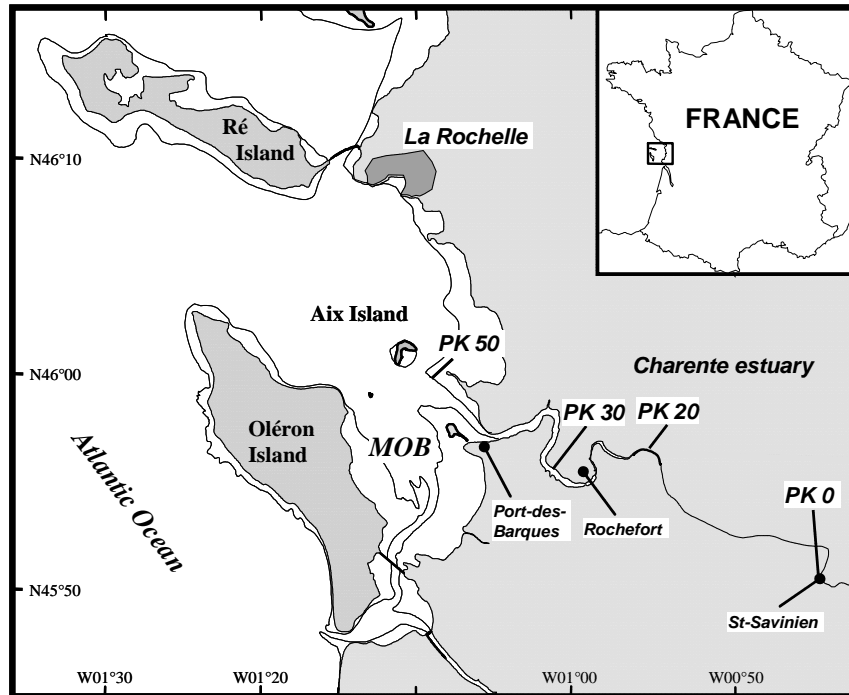


Fig. 0.2 Estuaire de la Charente et Bassin de Marennes-Oléron (MOB). Les lignes parallèles à la côte indiquent le niveau de l'eau aux basses mer de vives eaux (zones intertidales). PK : distance (km) depuis le barrage de Saint-Savinien (PK0).

3.1 Le bassin hydrographique de la Charente

Il est de dimension modeste par rapport à ces 2 grands estuaires : linéaire de 365 km depuis sa source (Chéronac en Haute-Vienne, sur les contreforts du Massif Central ; Fig. 0.2.) jusqu'à son embouchure au Bassin de Marennes-Oléron, pour une superficie totale de 10 549 km² (EPTB Charente, 2009). La proximité de l'océan Atlantique confère au bassin de la Charente un climat océanique doux, ensoleillé, avec des précipitations modérées, croissantes d'ouest en est (600-700 mm/an sur la côte et 900 mm/an à l'est).

Les caractéristiques principales de ce bassin sont 1) une faible déclivité du fleuve : la Charente présente un dénivelé de 300 mètres seulement depuis sa source et 2) des ressources en eaux souterraines importantes de par des formations sédimentaires renfermant de nombreux aquifères à de faible profondeurs. Ces ressources sont donc particulièrement

vulnérables aux aléas climatiques et aux pollutions. Les phénomènes hydrologiques du bassin hydrographique de la Charente sont ainsi fortement conditionnés par la faible déclivité du fleuve et la forte relation entre les eaux superficielles et les nappes. Malgré une topographie peu heurtée, le fleuve Charente décrit des changements brutaux de direction fortement dépendants de la géologie et de la topographie du bassin versant (EPTB Charente, 2009).

En outre, le climat plutôt chaud génère une forte évapotranspiration expliquant l'absence de recharge des nappes phréatiques en période estivale. A l'inverse, les fortes précipitations automnales sont absorbées par les terrains perméables karstiques qui couvrent une partie importante du bassin. Le risque de crue n'apparaît alors que lorsque les aquifères superficiels sont saturés. Les cours d'eaux du bassin, bien qu'alimentés par les eaux de pluie, voient leur débit soutenu par les nappes souterraines *via* les sources et les résurgences souterraines, notamment dans les zones karstiques. En période d'étiage, c'est ainsi la résurgence de la Touvre, située à l'est d'Angoulême, qui constitue la source de la Charente (EPTB Charente, 2009).

La période d'étiage s'étale généralement de juin à septembre. Les étiages sont particulièrement sévères et sont liés à la nature du substrat calcaire des aquifères, conjuguée à l'absence de pluie durant la saison estivale. Lorsque le niveau des nappes est trop bas, la connexion nappe/cours d'eau est rompue, et peut entraîner des assecs. Ce problème est accentué par les prélèvements anthropiques, essentiellement agricoles (57%) ou destinés aux besoins en eau potable (34%), qui provoquent une accélération du phénomène ainsi que sa prolongation dans le temps. La majeure partie des cours d'eau subissent des prélèvements qui représentent entre 50 et 100% du volume d'étiage. Seul le sous-bassin marais et littoral est peu touché par les assèchements en année moyenne, car il est réalimenté par des prélèvements effectués dans la Charente en amont de Saint-Savinien. Par opposition, les crues de la Charente se produisent en période hivernale (décembre à février), elles peuvent alors atteindre $800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ à l'aval du bassin. La physionomie particulière de la Charente, avec un lit mineur de faible section à capacité d'écoulement limité et un lit majeur très plat, favorise des inondations lentes, sur de grandes surfaces et sur une faible hauteur, avec une décrue très lente (EPTB Charente, 2009).

Enfin, la plupart des cours d'eau ont fait l'objet de nombreux aménagements, tels que barrages, moulins, recalibrages qui ont modifié l'hydromorphologie générale de la Charente et de ses affluents.

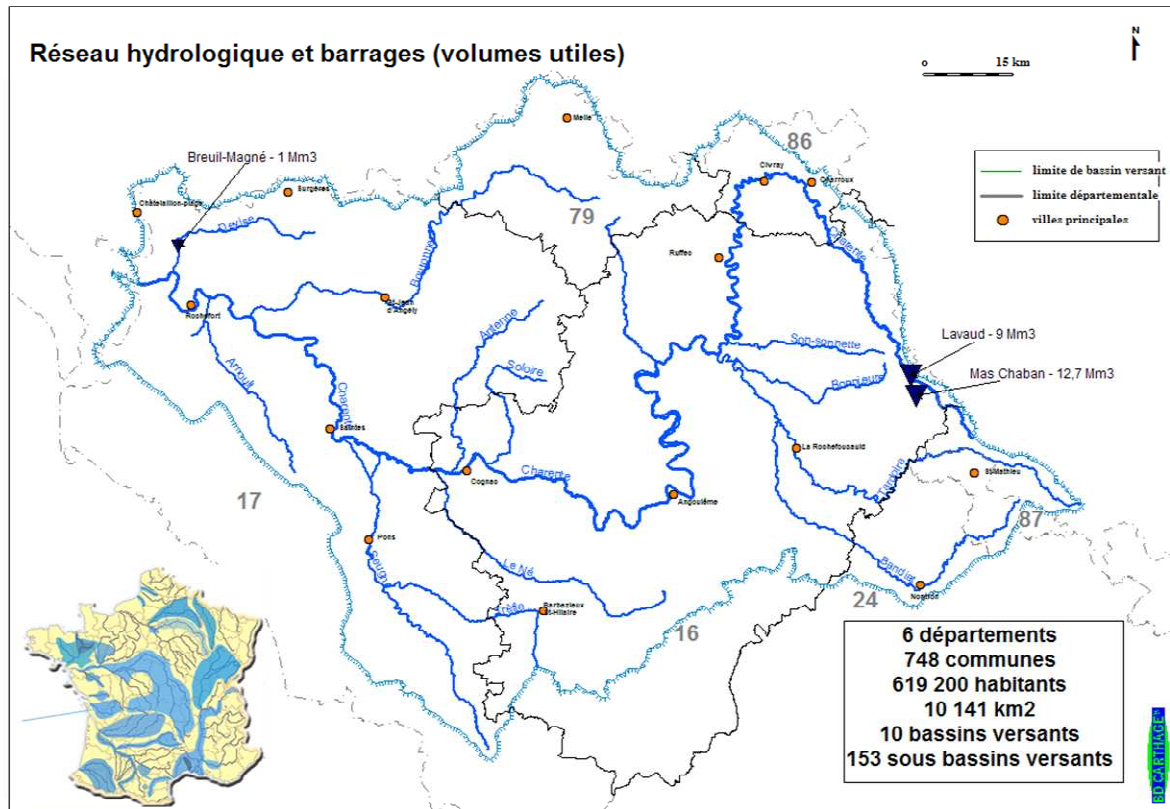


Fig. 0.3 Bassin hydrographique de la Charente. Source : EPTB Charente.

3.2 Contexte hydrodynamique

La Charente est le principal fleuve alimentant le Bassin de Marennes-Oléron : 90% des apports d'eaux douces estivaux (Ravail-Legrand, 1993). Ce Bassin est un système semi-fermé peu profond (8,6m en moyenne) d'une superficie de 250 km² et d'un volume de 805 millions de m³, soumis à un processus d'envasement important. La zone intertidale représente près de 58% de la surface moyenne, faisant de ce bassin un écosystème fortement exploité par l'homme (conchyliculture, tourisme balnéaire, pêche à pied...). Par ailleurs, 75% du volume moyen du bassin oscille entre basse et pleine mer confirmant l'influence prédominante de la marée dans son fonctionnement hydrodynamique. La modélisation du bassin a mis en évidence une circulation nord-sud des eaux entraînant les eaux provenant de la Charente par le coureau d'Oléron et le pertuis de Maumusson (Laboratoire central hydraulique de France, LCHF, 1973 dans Auguet, 2005 ; Dechambenoy *et al.*, 1977). La configuration du bassin favorise le clapot (Verger, 1968, dans Auguet, 2005) qui, associé aux courants et à une grande amplitude de marée (6 m), entraîne une turbidité importante ainsi qu'un mélange efficace des

eaux du bassin (Riera, 1995). Le bassin de Marennes-Oléron constitue l'un des centres conchylicoles les plus importants d'Europe avec un stock ostréicole d'environ 95000 tonnes pour une production annuelle d'environ 35000 à 40000 tonnes, et le deuxième site de captage de naissain au niveau national après le bassin d'Arcachon (Gouletquer et Héral, 1997). Il s'agit également de la première zone européenne de commercialisation de l'huître creuse *Crassostrea gigas*: 60000 tonnes par an, soit la moitié de la quantité commercialisée en France (Pigeot, 2001).

L'estuaire de la Charente est un estuaire macrotidal, large de 3 km à son embouchure et présentant de nombreuses slikkes latérales découvertes à marée basse (Tesson, 1973). L'amplitude de marée est de 7m pour les plus forts coefficients (> 100). Les phénomènes hydrauliques régissant le fonctionnement de l'estuaire sont bien moins documentés que ceux concernant le bassin de Marennes-Oléron. Seuls quelques documents appartenant à la littérature « grise » ou rapports d'études réalisés à la demande des collectivités locales sont disponibles pour cet estuaire peu étudié. Bœuf (1949) puis Genesseeux (1956) et Salvador (1976) ont décrit l'affrontement des eaux marines et eaux douces dans l'estuaire interne. Ravail-Legrand (1993) et Raillard et Menesguen (1991) ont étudié les aires d'influence des eaux estuariennes sur le bassin et leurs conséquences sur la productivité primaire et la capacité biotique de celui-ci.

La limite de la pénétration de la marée dynamique dans l'estuaire se situe à 82 km de l'embouchure (Genesseeux, 1956). Cette limite a été modifiée par la construction d'un barrage au niveau de Saint-Savinien (50 km en amont de l'embouchure). Cet ouvrage s'efface cependant lorsque les coefficients de marée dépassent 70 afin d'éviter l'inondation des zones avalées. La pénétration de la marée dans l'estuaire se fait avec un retard qui dépend du coefficient et du débit fluvial. La déformation des courbes de marée entraîne une très longue tenue des pleines mers (3 h) en particulier dans le cas des mortes eaux. Les eaux saumâtres s'étendent approximativement sur 30km (depuis le PK20 jusqu'à l'embouchure): l'estuaire est partiellement mixé pendant les périodes de crue et bien mixé pendant les périodes d'étiage. La matière en suspension (MES) est resuspendue au cours d'un cycle de marée et ses concentrations peuvent dépasser plusieurs grammes de matière sèche par litre en surface à la limite amont de l'intrusion saline : jusqu'à 5 g l^{-1} en surface et plus de 200 g l^{-1} au fond, formant un bouchon vaseux dense (CREOCEAN-SOGREAH, 1993). Comme dans l'estuaire de la Gironde, celui-ci est principalement causé par l'onde de marée asymétrique (Sottolichio et Castaing, 1999) et migre longitudinalement selon le débit fluvial et les cycles de marées: il

se déplace entre Rochefort et Port des Barques, et peut, lors de crues suffisamment importantes, être évacué dans le bassin.

Bien que la plus grande station de lagunage d'Europe soit située à Rochefort (15 km en amont de l'embouchure), son impact sur la Charente représente seulement $0,05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ soit 0,3% du débit fluvial en période d'étiage prononcé.

3.3 Contexte socio-économique

Les caractéristiques socio-économiques du bassin versant de la Charente sont celles d'un bassin versant rural. La population totale du bassin hydrographique s'élevait à 827 554 habitants en 2009, soit une densité moyenne de population inférieure à la moyenne nationale: 59 hab/km² contre 104 hab/km². La moitié de cette population est concentrée le long du fleuve et de ses affluents et est recensée à 80% dans le secteur aval du bassin. Les différences de densité à l'intérieur du bassin révèlent deux espaces opposés : 1) la frange côtière, densément peuplée (80 à 100 hab/km²) et démographiquement dynamique (pression touristique) et 2) l'intérieur rural (40 à 60 hab/km²). Ce découpage géographique se retrouve aussi pour les activités économiques, dominées pour l'ensemble du bassin versant de la Charente par l'agriculture et l'ostréiculture: 1) la frange côtière, marquée par le tourisme et la conchyliculture, et par opposition 2) l'intérieur des terres, plus rural, marqué par l'agriculture, la viticulture et quelques îlots d'industrialisation. L'agriculture représente la 3^{ème} source de revenus (après le tourisme puis l'ostréiculture) et occupe 60 à 90% de la surface des territoires. Ainsi, la Charente draine un bassin versant dominé par l'agriculture (Bry and Hoflack, 2004 ; Fig. 0.3). Il s'agit essentiellement d'agriculture intensive développée au cours des 20 dernières années et de viticulture initiée dès l'époque romaine (Cognac), potentiellement source de rejets métalliques (sulfate de cuivre). Ce secteur est utilisateur d'engrais, de produits phytosanitaires et d'eau pour l'irrigation.

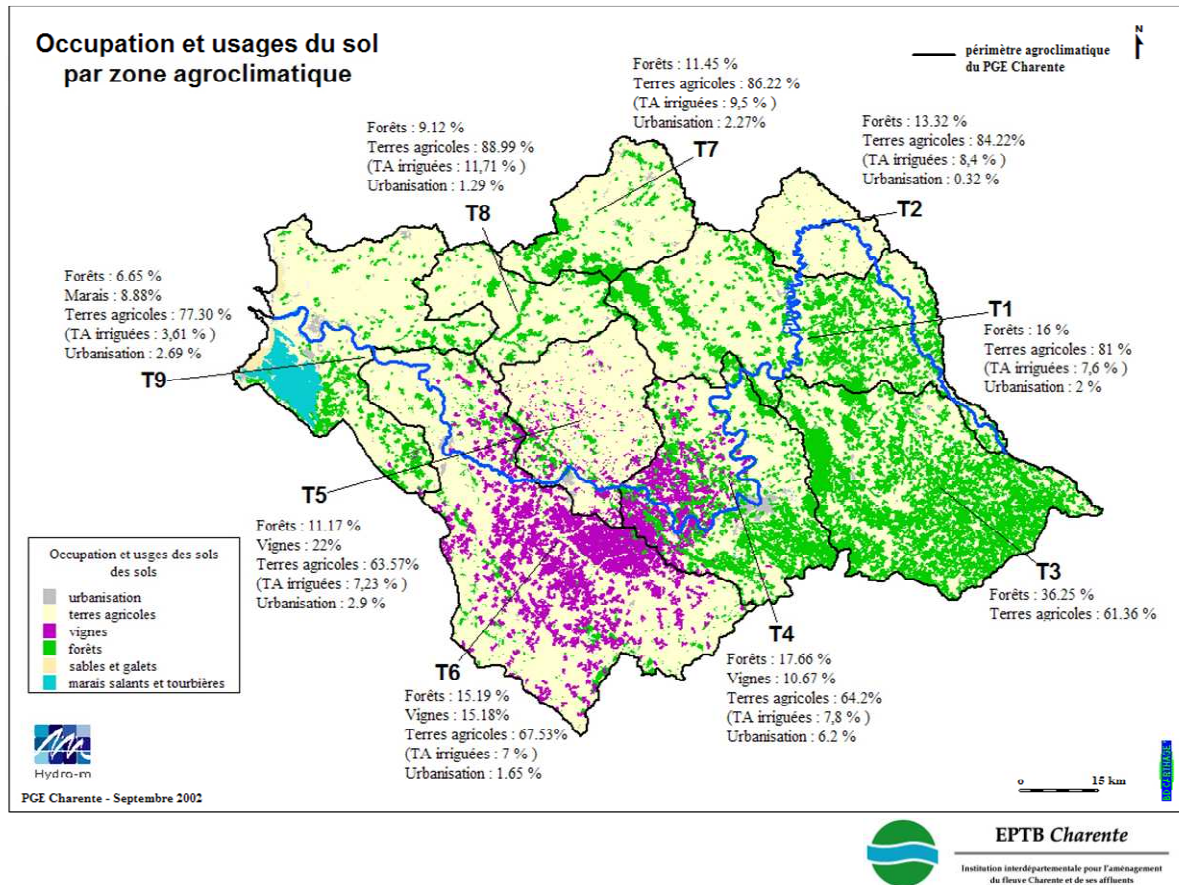


Fig. 0.4 Occupation et usages des sols sur le bassin hydrographique de la Charente. Source : EPTB Charente.

L'activité industrielle est plus réduite (EPTB Charente, 2009), mais quelques agglomérations d'importance (Angoulême, Saintes) peuvent être à l'origine de rejets diffus de contaminants. Quelques industries sont ainsi également susceptibles de rejeter divers contaminants dont certains éléments métalliques par voie atmosphérique (les dépôts étant ensuite susceptibles d'être lessivés par les pluies et drainés jusqu'à l'estuaire). Sur le bassin versant de la Charente se trouvent notamment plusieurs cimenteries, quelques entreprises de traitement de surfaces, une entreprise spécialisée dans la fabrication d'accumulateurs électriques (SAFT). A titre d'exemple, quelques exploitants indiquent de 2005 à 2007 les rejets annuels suivants dans l'air pour le Cd, le Pb et l'As (DRIRE Poitou-Charentes, 2009) :

- Saint-Gobain emballage (Cognac-16) : 40 à 75 kg de Cd, 3000 à 5000 kg de Pb, 300 à 550 Kg d'As.
- Lafarge Ciments (La Couronne-16) : moins de 10 kg de Cd, moins de 300 kg de Pb et moins de 10 kg d'As.

De manière générale, les rejets atmosphériques industriels sur le bassin versant de la Charente semblent toutefois limités. Par exemple, les concentrations atmosphériques en Cd et Ni à proximité de la SAFT de Nersac représentent moins de 10% de la valeur limite réglementaire (ATMO Poitou Charente : Caïni, 2009).

3.4 Contexte biologique et qualité des eaux

De nombreux zonages de protection témoignent de la richesse du patrimoine écologique du bassin versant de la Charente : 18% en surface et 24% du réseau hydrographique sont concernés par un statut de protection (zones naturelles d'intérêt écologique, faunistique et floristique ou ZNIEFF ; zones d'importance pour la conservation des oiseaux ou ZICO ; espaces couverts par un arrêté de protection des biotopes ou ADPB, zones Natura 2000 ou réserves naturelles ; Fig. 0.4) Le territoire recense aussi de nombreuses zones humides, dont le rôle est primordial dans la régulation des équilibres naturels et le maintien de la biodiversité (Fig. 1.4 ; EPTB Charente, 2009)

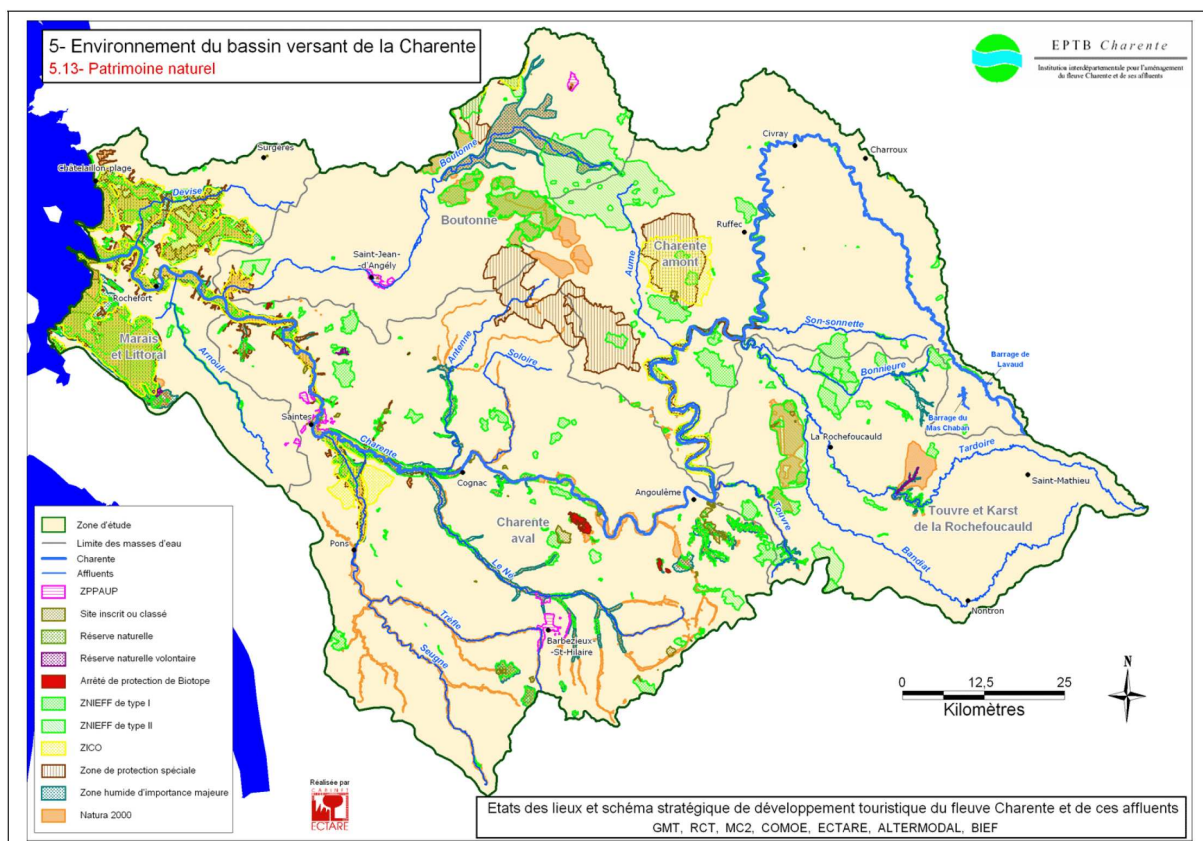


Fig. 0.5 Patrimoine naturel et statuts de protection du Bassin versant de la Charente. D'après EPTB Charente (2009).

L'Agence de l'eau Adour-Garonne a réalisé en 2004 un état des lieux de la qualité des eaux du bassin versant de la Charente dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE. Il permet de prendre en compte les effets de transfert amont-aval entre les masses d'eau et d'évaluer la relation entre les pressions anthropiques, en amont du bassin versant, et les impacts en aval en termes de qualité des eaux. Environ 6% des masses d'eau sont en qualité chimique mauvaise du fait de pollutions agricoles par les nitrates et les pesticides et du fait également des pollutions toxiques urbaines et/ou industrielles. Seules 14% des masses d'eau superficielles du bassin versant de la Charente ont un bon état écologique contre 48% sur le bassin Adour Garonne. Cette qualité écologique moyenne est due aux pressions agricoles, morphologiques et domestiques, aggravées par les assecs fréquents de certains cours d'eau en période d'étiage. Parmi les masses d'eaux superficielles, 47% ne peuvent et ne pourront pas atteindre de nouveau le bon état écologique du fait d'altérations physiques ou hydrologiques irréversibles. La situation est encore plus préoccupante pour les eaux souterraines : les nitrates et pesticides ont des valeurs supérieures aux seuils sur 90% du territoire (EPTB Charente, 2009).

De par sa position sur l'arc Atlantique et ses caractéristiques hydro-morphologiques, la Charente est un lieu privilégié de reproduction et de croissance des poissons migrateurs (aloses, lamproies, saumon, truite de mer, anguille...). Cependant, les populations d'anguilles européennes (*Anguilla anguilla*) sont en dehors de leurs limites de sécurité biologique et risquent de disparaître à court terme. Différents outils de cadrage concernant les poissons migrateurs sont donc pris en compte sur le bassin versant de la Charente (DCE, Règlement européen Anguille, classements réglementaires des cours d'eau au titre du L214-17 du code de l'Environnement, plan de gestion des poissons migrateurs Adour-Garonne, SDAGE 2010-1015 ; EPTB Charente, 2009).

4. Problématique et objectifs : « Gradients become fluxes » (Preston, 1993)

Bien qu'étant la principale source d'apports d'eau douce au bassin de Marennes-Oléron, l'estuaire de la Charente reste jusqu'ici très peu étudié et son fonctionnement demeure à bien des égards mal connu. Seuls quelques travaux plus ou moins récents ont porté sur la quantification des apports de nutriments et d'herbicides au bassin de Marennes-Oléron (Munaron, 2006), la variabilité spatiale et temporelle des sources trophiques exploitées par l'huître creuse en aval de l'estuaire (Riera et Richard, 1996, 1997) ou la structure et la dynamique du virioplancton (Auguet *et al.*, 2005, 2006).

Par ailleurs, malgré cette influence avérée sur le bassin de Marennes-Oléron dont les composantes biotiques subissent une pollution chronique par les métaux et spécialement le Cd (Pigeot, 2006), peu d'études ont cherché à évaluer la potentielle importance de la Charente dans les flux de métaux vers cette baie côtière sensible (Boutier, 2000). Le Réseau d'Observation de la Contamination CHimique (ROCCH, anciennement Réseau National d'Observation) observe pourtant ces dernières années à la station « Les Palles » une tendance à l'augmentation des concentrations en Cd des huîtres, qui se rapprochent des seuls réglementaires. De tels constats sont inquiétants dans le contexte actuel d'épisodes de mortalité estivale qui touchent l'ostréiculture du bassin de Marennes-Oléron, bien que les causes de ces mortalités ne soient pas encore clairement identifiées et qu'elles soient probablement multifactorielles (effets seuils ou synergiques).

D.S. McLusky (1993), commentant une citation de Preston ("*gradients become fluxes*"), rappelait qu'il nous faut d'abord caractériser et comprendre les gradients (qu'ils soient physiques, chimiques ou biologiques) et leurs interactions, avant de pouvoir commencer à mesurer des flux. Avant de caractériser la contamination métallique dans l'estuaire de la Charente, il nous faut donc décrire et comprendre les gradients environnementaux et biotiques en jeu ainsi que leur variabilité spatiale et temporelle. En accord avec l'*Estuarine Quality Paradox* défini plus haut, nous nous attacherons à proposer en plus de cette approche « structurelle » du système une étude plus axée sur ses caractéristiques fonctionnelles (trophiques), préalable indispensable à toute tentative d'évaluation de la qualité des milieux estuariens (Elliott et Quintino, 2007).

Dans ce contexte, cette thèse se veut une contribution à l'étude de la structure, du fonctionnement et de la contamination métallique de l'estuaire de la Charente.

Trois objectifs majeurs peuvent être définis :

Objectif 1 : Le premier objectif de notre étude vise à caractériser la dynamique spatiale et temporelle de quelques gradients environnementaux et biotiques. Cette partie de l'étude, détaillée au chapitre 2, a fait l'objet d'une publication acceptée dans *Estuarine Coastal and Shelf Science*. La mise en œuvre d'une stratégie d'échantillonnage lagrangienne et de méthodes d'analyses statistiques multivariées (procédure de régionalisation, analyse en composantes principales, analyse canonique des correspondances), nous a permis de régionaliser l'estuaire sur la base des paramètres environnementaux majeurs (salinité, matières en suspension, concentration en chlorophylle *a* et phéophytine) et des assemblages zooplanctoniques (identification de taxons indicateurs caractéristiques de chaque masse d'eau), puis de mettre en relation leur dynamique spatiale et saisonnière. Les résultats obtenus permettent de situer et de comparer la Charente aux autres estuaires européens plus étudiés afin de mettre en évidence certains caractères communs et certaines spécificités locales.

Objectif 2 : Une fois la dynamique saisonnière et spatiale du système caractérisée et les assemblages d'espèces identifiés, cette étude s'est attachée à déterminer pour chaque masse d'eau et chaque grande saison identifiée dans le chapitre précédent, l'origine de la matière organique particulaire et son devenir dans le réseau trophique planctonique. Les isotopes stables du carbone et de l'azote ont été utilisés comme traceurs de la matière organique dans le réseau trophique afin de tester l'hypothèse selon laquelle les successions spatio-temporelles d'espèces pourraient contribuer à optimiser l'utilisation de cette matière largement dominée par les sources détritiques. Dans cet objectif, 5 taxons dominants de la faune zooplanctonique ou suprabenthique de l'estuaire ont été sélectionnés: les copépodes calanoides *Eurytemora affinis* et *Acartia* spp., les mysidacés *Neomysis integer* et *Mesopodopsis slabberi* et les cladocères du genre *Daphnia*. Ce chapitre 3, présenté sous la forme d'un article actuellement soumis à *Estuarine Coastal and Shelf Science*, caractérise à l'échelle spécifique la variabilité spatio-temporelle de la composition isotopique du zooplancton.

Objectif 3 : Les chapitres 2 et 3 de cette étude nous ayant permis, au travers de la communauté zooplanctonique, de formuler une première description de la structure et du fonctionnement trophique de l'estuaire de la Charente, il est proposé dans ce dernier chapitre d'établir un état de la contamination métallique de ses composantes biotiques. Une approche

écosystémique y est adoptée, prenant en considération un ensemble d'espèces représentatives des différents compartiments trophiques existant au sein de l'écosystème estuarien. Ceci afin d'avoir une vision globale des processus de bioaccumulation chez les différents organismes et de contribuer à la compréhension des transferts de métaux dans le réseau trophique. Les concentrations en cadmium (Cd), cuivre (Cu), plomb (Pb), vanadium (V), et zinc (Zn) ont donc été mesurées dans près de 40 taxons, dans les matières en suspension et les sédiments superficiels et comparées aux niveaux mesurés dans ces mêmes compartiments dans d'autres estuaires tempérés européens sous influences anthropiques variées. Quelques résultats préliminaires concernant le mercure (Hg) seront également mis en relation avec les traceurs isotopiques (isotopes stables du carbone et de l'azote) afin de caractériser une éventuelle bioamplification de cet élément dans le réseau trophique estuarien et d'évaluer la potentialité d'utilisation d'une approche couplée « isotopes stables du carbone et de l'azote / éléments trace métalliques » comme traceurs de l'écologie de l'ichtyofaune estuarienne.

Chapitre 1

Matériel et méthodes

Chapitre 1 Matériel et méthodes

1 Stratégie d'échantillonnage

1.1 Seston et zooplancton

Les composantes sestoniques et planctoniques (considérées comme passives dans la colonne d'eau ; mesozooplancton et mysidacés) ont été échantillonnées selon une stratégie lagrangienne. Ce suivi a été réalisé mensuellement entre janvier 2007 et janvier 2009 le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Charente et juste avant l'étale de pleine mer afin de minimiser l'effet de la resuspension des sédiments, sous l'effet de la marée, sur la composition de la matière en suspension.

Ce type de suivi a été préféré à un suivi eulérien (à station fixe) afin d'éviter toute confusion résultant du balancement continu des masses d'eaux en fonction du débit fluvial et des marées (Baretta and Malschaert, 1988). La salinité est en effet un paramètre conservatif le long de l'estuaire, dont dépendent de nombreuses réactions physico-chimiques et qui contrôle la distribution spatiale des organismes. Elle est le principal facteur structurant les communautés zooplanctoniques dans les estuaires (Mouny *et al.*, 1998; Tackx *et al.*, 2004; David, 2006 ; Azemar, 2007; Marques *et al.* , 2006) et la position des isohalines a été proposée comme un bon indicateur des habitats de populations estuariennes (Jassby *et al.*, 1995).

Au cours de ce suivi, 4 stations ont été échantillonnées à bord du chaland « *L'Estran* » de l'université de La Rochelle: aux salinités 0,5, 5, 15 et 25. L'échantillonnage d'une station fixe a été rajouté dans la zone intertidale d'eau douce, en amont du barrage de Saint Savinien, à 50 km en amont de l'embouchure. Elle permet de caractériser les apports fluviaux au système estuarien. Pour des raisons techniques, la station d'eau douce n'a pas pu être échantillonnée en mars et décembre 2007 et janvier 2008.

Les prélèvements ont été effectués lors du flot pour des coefficients de marée autour de 70 en situation de revif. Concrètement, l'échantillonnage débutait toujours par la station la plus avale (25) à l'étale de basse mer et se poursuivait vers l'amont avec le flot. Dans la mesure du possible, chaque station a donc été échantillonnée chaque mois dans des situations tidales comparables afin de limiter les sources de variabilité liées à l'impact des courants de marées sur la remise en suspension des sédiments (donc la nature des MES) et la distribution des organismes. Le positionnement au niveau de chaque station était effectué par un contrôle

régulier de la salinité au moyen d'un salinomètre embarqué (WTW type LF196 ou sonde multi-paramètres YSI 6600). En conséquence, l'aire d'échantillonnage oscillait en fonction du marnage et du débit de la Charente : entre Saint Savinien et Port-des-Barques pendant les périodes de crue et le Sud-Est de l'Île d'Aix pendant les périodes d'étiage (Fig. 1.1) La profondeur des stations d'échantillonnage variait de 1,5 à 4m pour des marées de mortes eaux.

1.2 Benthos, suprabenthos et necton

Les composantes benthiques (sédiments superficiels intertidaux, biofilm microphytobenthique et macrofaune benthique), suprabenthiques et nectoniques (ichthyofaune et petite faune circulante autre que mysidacés) ont été échantillonnées selon une stratégie eulérienne. En zone intertidale, trois stations ont été définies de façon à couvrir des situations contrastées le long du gradient de salinité et échantillonnées à pied (Fig. 1.1) : la station A en zone intertidale d'eau douce, la station B soumise aux plus fortes variations de salinité, la station C à l'embouchure de l'estuaire. Des échantillonnages complémentaires en zones subtidales et intertidales ont été conduits selon les opportunités à bord de l'*Estran* et du N/O Côtes de la Manche de l'INSU.

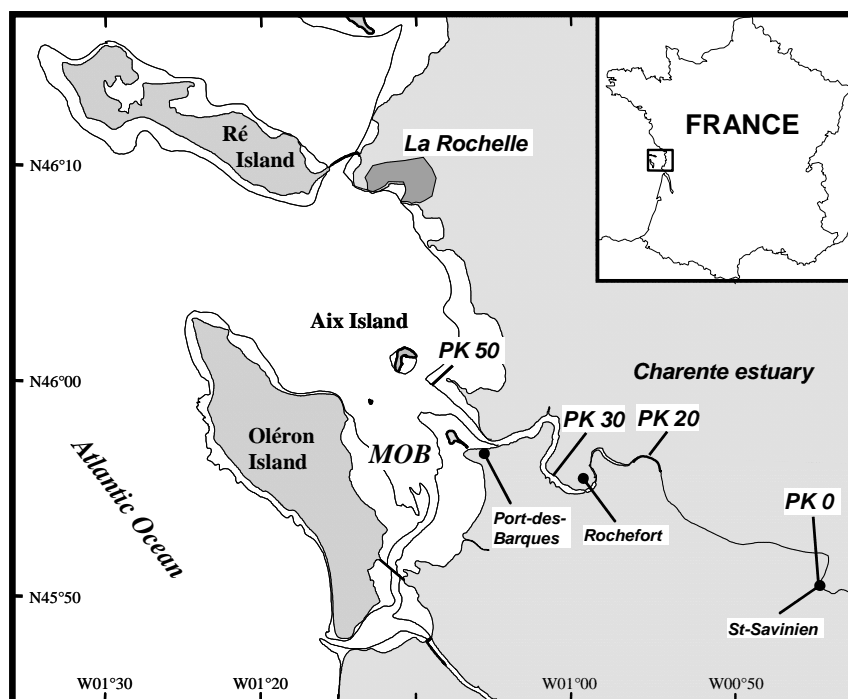


Fig. 1.1 Estuaire de la Charente et Bassin de Marennes-Oléron (MOB). Les lignes parallèles à la côte indiquent le niveau de l'eau aux basses mer de vives eaux (zones intertidales). PK : distance (km) depuis le barrage de Saint-Savinien (PK0).

1.3 Fréquence d'échantillonnage

L'échantillonnage pour les rapports isotopiques et les métaux a été réalisé à chaque campagne (mensuellement) pour la matière organique particulaire (MOP), au moins tous les 2 mois pour le zooplancton (campagnes de février, avril, juin, juillet, août, octobre et décembre 2007), tous les 2 mois pour les sédiments superficiels et le microphytobenthos.

Exception faite des engins lourds de prélèvement (benne Smith-McIntyre, chalut à perche, traineau suprabenthique), l'ensemble du matériel utilisé pour la récolte des échantillons destinés au dosage des éléments trace métalliques était d'origine non métallique (polypropylène, polyéthylène, téflon, verre) et décontaminé régulièrement par passage dans un bain d'acide dilué (HCl 0,5 N ; HNO₃- 0,3 N ; eau milli-Ro).

2 Récolte et traitement des échantillons

2.1 Paramètres environnementaux – Matières en suspension

2.1.1 Paramètres physico-chimiques

Les débits fluviaux ont été obtenus auprès de la Direction Départementale de l'Équipement de Charente-Maritime (HYDRO-MEDD/DE). La station la plus aval d'enregistrement des débits est localisée à Beillant, à approximativement 80km en amont de l'embouchure. 70% du bassin versant est couvert par un recensement des débits en cette station. Malgré cette distance de 30km entre Beillant et la station d'eau douce échantillonnée, cet enregistrement fournit des informations sur la dynamique saisonnière du débit. En effet, le barrage est resté ouvert pendant toute la période de crue, son effet n'a donc été ressenti que pour les périodes d'étiage en été et en automne. Par ailleurs, aucune différence significative n'a été mise en évidence entre des moyennes de débits journaliers sur une période de 6 jours ou d'un mois précédant la date d'échantillonnage (Test de Friedman, $n = 13$, $p = 0.232$). Une durée d'intégration des débits de 6 jours a donc été utilisée comme valeur représentative de l'influence fluviale.

Pour chacune des 5 stations échantillonnées (Saint Savinien et salinités 0,5, 5, 15 et 25), la température et la salinité ont été enregistrées grâce à une sonde multi-paramètres de type YSI 6600, calibrée avant chaque campagne.

2.1.2 Paramètres classiques de caractérisation de la matière organique

Pour chacune des 5 stations échantillonnées, des prélèvements d'eau ont été effectués en sub-surface (premier mètre de la colonne d'eau) à chaque station à l'aide d'une canne de prélèvement munie à son extrémité d'une bouteille d'un litre en Nalgène® préalablement décontaminée à l'acide et rincée plusieurs fois avec de l'eau du site. L'opération a été répétée jusqu'à remplir un bidon de 10L afin d'obtenir un échantillon représentatif de la masse d'eau échantillonnée. Cette eau a été filtrée sur des filtres précombustionnés en fibre de verre Whatman de type GF/F (porosité de 0,7mm) afin d'analyser les paramètres suivant en triplicats et selon les méthodes conventionnelles utilisées en océanographie (Aminot and Kerouel, 2004) : concentrations en matière en suspension (MES), en carbone organique particulaire (COP), en chlorophylle *a* (Chl *a*) et phéopigments (Phaeo). Ces deux dernières concentrations ont été analysées selon la méthode fluorimétrique de Yentsch and Menzel (1963) avec les équations of Lorenzen (1967). L'analyse des rapports isotopiques du carbone et de l'azote de la MOP et les dosages de COP ont été effectués simultanément sur les mêmes filtres.

Le pourcentage de COP par rapport à la MES a été utilisé comme indice de la dilution de la matière organique dans le seston total, le rapport COP/Chl *a* comme marqueur de la qualité de la matière organique particulaire (Parsons *et al.*, 1977) et le rapport Chl *a* / MES comme indicateur de la disponibilité en phytoplancton pour les consommateurs (Irigoiien et Castel, 1995).

2.1.3 Rapports isotopiques

Les échantillons de MOP dédiés à l'analyse du contenu en COP et du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique ont été immédiatement lyophilisés puis exposés aux vapeurs d'HCl pendant 2 heures sous cloche pour enlever les carbonates, forme de carbone inorganique dont la signature en carbone très positive biaiserait les résultats.

2.1.4 Métaux

L'eau a été filtrée sur des membranes en nitrocellulose (Millipore, 0,45 μm de porosité), préalablement pesées afin de récolter les matières en suspension. Les échantillons ainsi obtenus ont été séchés à l'étuve jusqu'à masse constante, pesés à nouveau et stockés dans un dessiccateur en attente d'analyse.

2.2 Compartiments benthiques

2.2.1 Sédiments superficiels

Les sédiments superficiels ont été récoltés manuellement à l'aide de carottiers en plastique de 7 cm² de surface, approximativement 2 m sous le niveau moyen des hautes mers. Trois carottes de 2 cm de profondeur ont ainsi été prélevées à chaque station, congelées à -20 °C, séchées par lyophilisation, tamisées sur une toile de 1mm de vide de maille afin d'éliminer les éléments hétérogènes de grande taille (pierres, débris végétaux) puis homogénéisées par broyage et stockées dans un dessiccateur en attente de dosage des concentrations métalliques.

Cinq carottes supplémentaires (15 cm de diamètre interne pour 1 cm de profondeur) ont été prélevées aléatoirement à chaque station et chaque date afin d'estimer les biomasses microphytobenthiques. Après homogénéisation et lyophilisation d'un aliquot de sédiment, les pigments chlorophylliens ont été extraits pendant 24 heures à l'obscurité dans de l'acétone à 90%. Les concentrations en chlorophylle et phéophytine *a* ont ensuite été déterminées par fluorimétrie (Yentsch et Menzel, 1963; Lorenzen, 1967).

Une fraction aliquot de chaque échantillon de sédiment a également subi une analyse granulométrique par granulomètre lazer (Malvern®) afin de vérifier l'homogénéité des tailles de particules entre les 3 sites échantillonnées.

2.2.2 Microphytobenthos

A chaque station, la couche superficielle de sédiment (premiers millimètres) a été collectée à marée basse par raclage dans les zones où le biofilm apparaissait le plus concentré. De retour au laboratoire, les diatomées épipéliques ont été extraites du sédiment suivant la procédure de Couch (1989) modifiée par Riera et Richard (1996) basée sur les propriétés migratrices des microalgues. Il convient de signaler que cette récolte n'a pas pu être réalisée à toutes les dates et stations, les biomasses microphytobenthique étant parfois trop faibles pour permettre la migration d'une quantité suffisante d'algues (ex. : février 2007). Afin d'éviter toute désorption de métaux et d'éventuelles lyses cellulaires par choc osmotique, les échantillons ainsi obtenus ont été repris dans un volume connu d'eau de mer artificielle (eau milli-Ro + sels Sigma-Aldrich®) dont la salinité avait été préalablement ajustée pour correspondre aux gammes de salinité susceptibles d'être rencontrées aux différentes stations (environ 0,2 à la station A, 15 à la station B et 25 à la station C). Les solutions de microalgues ainsi obtenues ont ensuite été homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique et maintenues sous agitation tout au long du traitement. La majeure partie des microalgues a été

concentrée par centrifugations successives d'un volume connu de solution (10 minutes à 3000 tours/minutes). Le culot a été récupéré puis lyophilisé, homogénéisé par broyage et conservé dans un dessiccateur jusqu'à la préparation pour dosage des métaux et analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote (triplicat). Un volume aliquot de la solution a été filtré sur filtres GF/F (Whatman) afin d'en déterminer la concentration en chlorophylle *a* par méthode fluorimétrique (triplicat) et la concentration en carbone organique particulaire après décarbonatation (triplicat, analyseur élémentaire Flash EA 1112, Thermo Scientific, Milan, Italie). Cette dernière étape permet alors de rapporter les concentrations massiques de métaux associés au microphytobenthos ($\mu\text{g g}^{-1}$ de poids sec) en « équivalent chlorophylle *a* » ou en « équivalent carbone ». Connaissant les biomasses microphytobenthiques *in situ* ($\text{mg Chl } a \text{ m}^{-2}$), il est alors possible d'estimer les quantités de métaux fixés par le microphytobenthos par unité de surface de vase intertidale.

2.3 Mésozooplancton

2.3.1 Abondances et diversité

Ce compartiment a été échantillonné simultanément aux prélèvements de l'eau pour analyse des paramètres environnementaux. Le mésozooplancton a été collecté par des traits horizontaux réalisés en sub-surface à l'aide d'un filet WP2 de vide de maille $200\mu\text{m}$. Même si le filet WP2 sous-estime de manière significative les densités de mysidacés, il donne un bon signal d'évolution des abondances (David, 2006).

Le volume d'eau filtrée, enregistré via volucompteur digital variait entre 5 et 25 m^3 (volucompteur digital) le long du gradient de salinité et jusqu'à 200 m^3 pour la station d'eau douce. Chaque échantillon récolté a été fixé au formol à 4% avant d'être traité au laboratoire. Les organismes zooplanctoniques ont été triés, identifiés jusqu'au plus faible niveau taxonomique possible, comptés sous une loupe binoculaire. Pour les groupes les plus abondants (copépodes et mysidacés), la détermination a été réalisée pour 100 individus (Frontier, 1972). Le volume filtré a permis de rapporter les comptages en abondances dans le milieu (exprimé en ind m^{-3}).

2.3.2 Rapports isotopiques

Le mésozooplancton a été collecté par des traits horizontaux de 5-10 mn réalisés en sub-surface à l'aide d'un filet WP2 de vide de maille $200 \mu\text{m}$ afin de récolter le maximum de matériel possible. Les organismes ont été pré-triés immédiatement en 3 classes de taille à

l'aide de tamis (1 mm, 500 μm et 200 μm) et mis à dégorger pendant 2 heures dans de l'eau du milieu filtrée avant d'être congelés à -20°C .

Les copépodes dominants (*Eurytemora affinis* and *Acartia* spp.) et les cladocères ont été triés individuellement sous loupe binoculaire à l'aide de pinces fines (Dumont n°55), rincés plusieurs fois à l'eau distillée et placés par lots dans des capsules en étain préalablement pesées contenant 300 μl d'eau Milli-Q. Les capsules ont ensuite été placées sous vide dans un desiccateur contenant du P_2O_5 afin d'évacuer l'eau. Une seconde pesée après séchage a permis de déterminer des masses sèches individuelles.

Dans le cas des mysidacés, (*Mesopodopsis slabberi* et *Neomysis integer*), les telsons, endouropodes et stomodeum ont été extraits pour retirer les carbonates (principalement localisés dans les statocystes et le tractus digestif). Tous les échantillons ont été rincés plusieurs fois avec de l'eau de mer artificielle stérile pour éliminer d'éventuelles particules adhérentes, lyophilisés, broyés puis placé dans des capsules d'étain pour analyse. Les échantillons ont été réalisés en triplicats avec un minimum de 100 individus pour les copépodes (200 en routine), 50 pour les cladocères et 3 pour les mysidacés.

2.3.3 Dosage des éléments trace métalliques

Les organismes zooplanctoniques destinés au dosage des éléments métalliques ont été collectés tous les deux mois en subsurface (1 m) à l'aide d'un filet à plancton WP2 (200 μm de vide de maille) tracté le plus loin possible du bateau (et si possible déporté sur le côté) afin de limiter au maximum les risques de contamination accidentelle. De la récolte au traitement des échantillons, toutes les précautions ont été prises afin d'éviter la contamination métallique des échantillons (Miramand *et al.*, 1993). Les organismes collectés ont été placés deux heures dans 20 l d'eau du site afin de permettre aux taxons de petite taille (copépodes et cladocères majoritairement) d'éliminer la majeure partie du contenu de leur tube digestif. Un premier tri par tamisage successif sur des toiles de nylon de vide de maille décroissant (1 mm, 500 μm , 250 μm , 80 μm) a ensuite été effectué à bord. Dans la mesure du possible, les espèces planctoniques et suprabenthiques de tailles supérieures à 1mm (alevins de poissons, mysidacés, isopodes, cténaires, méduses, crevettes et poissons suprabenthiques) ont été collectées directement à l'aide de pinces en téflon, isolées et dénombrés. Les échantillons ainsi obtenus et les fractions non triées récoltées sur les différents tamis ont été congelées à -20°C dans l'attente de la seconde phase de traitement en laboratoire (tri fin des organismes).

Les mysidacés de petites tailles, les cladocères et les chaetognathes ont ainsi été isolés à l'aide de pinces en téflon, dénombrés, séchés à l'étuve (50°C) ou lyophilisés, puis pesés afin d'estimer leur masse sèche individuelle.

Les fractions contenant les copépodes ont été purifiées au maximum par tamisages successifs sur des toiles en nylon afin d'éliminer une partie des très nombreux débris susceptibles de perturber fortement l'analyse métallique (fibres végétales, mais également nombreux débris d'origine anthropique, petits éclats de peinture etc...). Finalement, un tri manuel fin sous loupe binoculaire a été effectué afin de purifier au mieux l'échantillon : des extraits de l'échantillon pré-tamisé à très forte dominance de copépodes ont été dilués successivement dans de l'eau de qualité milli-Ro ajustée à la salinité du site (sels Sigma-Aldrich) et purifiés par aspiration ou prélèvement à la pince des débris. L'échantillon purifié de copépodes a ensuite été séparé en trois aliquots (exception faite des échantillons trop faiblement concentrés) ajustés à un volume de 100 ml et homogénéisés.

Trois sous-échantillons de volumes connus (généralement 200 à 500 µl) ont ensuite été prélevés pour dénombrement des copépodes sous loupe binoculaire, permettant ainsi d'estimer le nombre d'individus analysés (généralement 30 000 à 50 000 individus par réplicat) et de convertir ultérieurement les concentrations métalliques massiques en quantité de métaux par individu. Les échantillons étaient enfin reconcentrés par décantation et élimination du surnageant, lyophilisés et stockés dans un dessiccateur en attente d'analyse.

Ainsi, pour chaque date, chaque station et chaque taxon présent, un triplicat d'échantillons a, dans la mesure du possible, été préparé pour dosage des éléments métalliques. Après séchage par lyophilisation ou passage à l'étuve (50°C), les échantillons ont été réduits en poudre et homogénéisés par broyage

2.4 Macrozoobenthos

Les organismes macrozoobenthiques ont été prélevés à pied en zone intertidale, à l'aide de pinces en plastique, ou récoltés en zone subtidale à l'aide d'une benne Smith-McIntyre. Dans la mesure du possible, les organismes ont été maintenus vivants pendant 24h dans de l'eau de mer artificielle (eau milli-Ro + sels Sigma-Aldrich®) ajustée à la salinité du site afin d'éliminer le contenu du tractus digestif, susceptible d'entraîner une surestimation des concentrations pour certains éléments métalliques (Amiard-Triquet *et al.*, 1984) et de biaiser les analyses d'isotopes stables. Des triplicats ont été préparés quand les quantités récoltées le permettaient, à partir de lots homogènes d'organismes (minimum 10 individus par

réplicat) afin d'intégrer d'éventuelles sources de variabilité liées à la taille ou l'âge. Les dosages ont été réalisés sur des organismes entiers (annélides), décoquillés dans le cas des mollusques bivalves. Les échantillons ont été lyophilisés, homogénéisés par broyage et conservés dans un dessiccateur en attente d'analyse. Les échantillons de mollusques bivalves destinés à l'analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote ont été soigneusement décoquillés et disséqués afin d'éviter toute présence indésirée de carbonates pouvant biaiser l'analyse du carbone. Dans la mesure du possible, seuls les muscles des crustacés de grande taille ont été analysés afin de limiter les biais potentiels liés à la composition isotopique en azote particulière de la chitine (Schimmelmann et DeNiro, 1986).

2.5 Ichtyofaune

Les poissons analysés dans le cadre de cette étude ont été prélevés au chalut à perche, au traineau supra-benthique ou par la pose de nasses (anguilles). Des échantillons complémentaires ont été récoltés auprès de pêcheurs professionnels travaillant dans les zones amont (eau douce) ou aval de l'estuaire. La stratégie d'échantillonnage est ainsi qualifiée « d'opportuniste » et limite considérablement la quantité d'échantillons à disposition. Les poissons ont été pesés, mesurés et disséqués en laboratoire. Les muscles dorsaux et le foie ont été sélectionnés pour dosage des éléments trace métalliques. Les reins, le cœur et les gonades quand elles étaient suffisamment développées ont également été prélevés pour analyses ultérieures. Chaque organe a ensuite été lyophilisé, broyé et stocké dans un dessiccateur en attente d'analyse. Les plus petits individus (gobies, syngnathes) ont été lyophilisés entiers et homogénéisés par broyage.

Les analyses des isotopes stables du carbone et de l'azote ont été réalisées uniquement sur les muscles pour les plus gros individus. Les poissons de taille inférieure à 2 cm ont été éviscérés et étêtés (Lebreton, 2009).

Une synthèse des échantillons récoltés et analysés pour détermination des concentrations métalliques et analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote (nombre d'échantillons, tailles et poids moyens par espèce, appartenance aux différentes guildes écotrophiques) est fournie en table 1.1. Les différentes guildes éco-trophiques définies par Elliott et Dewailly (1995) pour l'ichtyofaune estuarienne sont définies en table 1.2.

Tab. 1.1 : Guildes écotrophiques de l'ichtyofaune estuarienne telles que définies par Elliott et Dewailly (1995) et revues par Elliott *et al.* (2007).

| Critères | Guildes |
|------------------------|--|
| Ecologie | ER : espèces estuariennes résidentes (autochtones) MA : espèces marines irrégulières en estuaire sans dépendance apparente vis-à-vis de ce système CA : migrants amphihalins MS : espèces marines effectuant des migrations saisonnières en estuaire MJ : espèces marines dont les juvéniles effectuent des migrations saisonnières en estuaire (nourriceries) FW : espèces dulçaquicoles irrégulières en estuaire, sans dépendance apparente vis-à-vis de ce système |
| Distribution verticale | P : espèces pélagiques D : espèces démersales B : espèces benthiques |
| Substrat préférentiel | S : sable uniquement F : substrat meuble (sable, vase, graviers) R : substrat dur (rochers, cailloux) M : mixte ou varié V : végétation (associables à S, F, R ou M) |
| Trophique | PS : plancton IS : invertébrés FS : poissons IF : invertébrés et poissons CS : carnivores autres que PS, IS... OV : omnivores HC : partiellement herbivores, partiellement carnivores |
| Reproduction | V : vivipares W : ovovivipares O : ovipares dont : Op : œufs pélagiques Og : œufs gardés par les géniteurs Ob : œufs benthiques Os : œufs protégés dans un nid Ov : œufs déposés/accrochés sur la végétation |

Tab. 1.2 Synthèse des échantillons de poissons analysés pour mesure des concentrations métalliques (muscles et foies individuels quand les masses étaient suffisantes, pools individuels ou dosages dans l'organisme entier pour les organismes de faible masse) et analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote (muscles striés blancs dorsaux uniquement). EA (été-automne), P (printemps), H (hiver).

| Espèce | Ecologie | Trophique | DV | Substrat | Reproduction | N éch. métaux (saison) | N éch. AIS (saison) | Taille (cm) | Masse fraîche (g) |
|------------------------------------|----------|-----------|----|----------|--------------|-------------------------|-----------------------|-------------|-------------------|
| <i>Abramis brama</i> | FW | CS | D | MV | Ov | 1 (EA) | 1 (EA) | 18,5 | 150 |
| <i>Ameiurus melas</i> * | FW | HC | B | F | Ob | 5 (EA), 1 (H) | 1 (EA), 8 (H) | 9,3±4,6 | / |
| <i>Anguilla anguilla</i> | CA | CS | B | F | Op | 2 (P), 14 (EA) | 2 (P), 14 (EA) | 35,1±6,9 | 91,8±58 |
| <i>Aphia minuta</i> | ER | PS | P | / | Os | 4 (P) | 7 (P) | 4,8±0,2 | / |
| <i>Argyrosomus regius</i> | MA | IF | P | / | Op | 4 (P) | 4 (P) | 26,9±6,3 | 359±205 |
| <i>Carassius carassius</i> | FW | OV | P | / | Ov | 3 (P), 7 (EA), 2 (H) | 3 (P), 7 (EA), 2 (H) | 20±2,6 | 360±261 |
| <i>Cyprinus carpio</i> | FW | OV | D | MV | Ov | 1 (P), 1 (EA) | 1 (P), 1 (EA) | 34,7±3,2 | 1365±355 |
| <i>Dicentrarchus labrax</i> | MJ | IF | D | M | Op | 1 (P), 3 (EA), 1 (H) | 1 (P), 3 (EA), 1 (H) | 13,6±9,6 | 112±184 |
| <i>Dicentrarchus punctatus</i> | MJ | IF | D | M | Op | 1 (P), 1, (EA) | 1 (P), 1, (EA) | 17,5±15,2 | 197±271 |
| <i>Engraulis encrasicolus</i> ** | MS | PS | P | / | Op | 2 (EA) | 17 (EA) | 3,1±0,6 | / |
| <i>Gasterosteus aculeatus</i> | CA | IF | P | / | Og | 3 (P), 1 (H) | 3 (P), 1 (H) | 2,4±0,2 | / |
| <i>Lampetra fluviatilis</i> | CA | FS | B | F | Os | 2 (P) | 2 (P) | 25,6±2,4 | 31,3±4,5 |
| <i>Liza ramada</i> | CA | HC | P | / | Op | 2 (P), 2 (EA), 17 (H) | 2 (P), 1 (EA), 17 (H) | 13,7±11,7 | 156±288 |
| <i>Pomatochistus microps</i> *** ° | ER | IS | B | S | Ob | 3 (EA)*** | 21 (EA), 3 (H) | 6,1±1,7 | / |
| | | | | | | 14 (P), 15 (EA), 1 (H)° | | 1,4 à 4,5 | / |
| <i>Solea solea</i> | MJ | IS | B | F | Op | 32 (EA), 7 (H) | 32 (EA), 7 (H) | 11,9±4,4 | 21,6±27,6 |
| <i>Syngnatus rostellatus</i> | ER | IS | B | SV | Os | 2 (EA) | 8 (EA) | / | / |

* 4 pools de 10 individus + 1 gros individu seul, ** pools de 4 et 9 individus

Pomatochistus microps : *** pools de 15 individus (muscle/foie), ° pools de 10 à 100 individus selon la masse (entier)

3 Analyse des rapports isotopiques du carbone et de l'azote

Les compositions isotopiques en carbone et azote ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre de masse isotopique (CF-IRMS Delta V Advantage, interface Conflo IV, Thermo Scientific, Brême, Allemagne) avec option « Smart EA », couplé à un analyseur élémentaire équipé de l'option « No Blank » (Flash EA 1112, Thermo Scientific, Milan, Italie). L'analyseur élémentaire permet la complète conversion des échantillons en gaz, après une combustion à 1000°C et une séparation en gaz purs (CO₂ et N₂ ; Fry et Sherr, 1984). Ces gaz purs sont introduits ensuite dans un spectromètre de masse et la composition en isotopes est quantifiée par comparaison avec un standard international de référence (les carbonates de la Peedee Belemnite et l'azote atmosphérique). Les résultats sont exprimés en pour mille (‰) à partir de l'expression standard d'un rapport isotopique (δX) :

$$\delta X (\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{référence}}} \right) - 1 \right] \times 10^3$$

X : ¹³C ou ¹⁵N

R : ¹³C/¹²C ou ¹⁵N/¹⁴N

Les valeurs annoncées par le spectromètre concernant le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{15}\text{N}$ étaient régulièrement corrigées grâce à des standards intercalés tous les dix échantillons, l'acétanilide dont le rapport est de -26 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et de 1,2 ‰ pour le $\delta^{15}\text{N}$.

La précision de l'appareil évaluée par analyses de standards internationaux (IAEA-N-2, IAEA-NO-3, IAEA-600, USGS 24, NBS-21) était de moins de 0,1 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et de 0,2 ‰ pour le $\delta^{15}\text{N}$.

4 Dosage des éléments métalliques (autres que le mercure)

4.1 Minéralisation des échantillons

Les métaux liés à la matrice silicieuse ne pouvant être biodisponibles (fraction dite « résiduelle » associée à la structure cristalline des minéraux, Tessier *et al.*, 1979), il a été choisi de ne pas effectuer d'attaque dite « totale » des sédiments et MES. La minéralisation a donc été réalisée par attaque acide de 200 mg de matrice sédimentaire ou biologique (6 ml de HCl 30% + 2 ml de HNO₃ 65%, qualité Suprapur®, Merck), ou des filtres avec MES (3 ml de HCl 30% + 1 ml de HNO₃ 65%). Ce protocole de minéralisation, bien que partiel pour les sédiments, permet l'extraction d'une grande partie des éléments métalliques étudiés (dont la totalité de la fraction associée à la matière organique) et a déjà été appliqué à plusieurs reprises pour des sédiments dans des études à vocation écotoxicologiques (Dalto *et al.*, 2006; Hédouin *et al.*, 2009). La digestion a été effectuée au micro-ondes (Mars 5, CEM, 1200W), en milieu ouvert, dans des tubes en polypropylène (corning). Ce protocole d'attaque en champs à micro-ondes apparaît comme une technique rapide et parfaitement adaptée pour la minéralisation d'échantillons biologiques (Hédouin *et al.*, 2009) et de sédiments (Nieuwenhuise *et al.*, 1991; Nóbrega *et al.*, 2002; Landajo *et al.*, 2004).

Sédiments et MES :

- i. Montée en température à 115°C en 15 minutes.
- ii. Maintien de la température à 115°C pendant 20 minutes
- iii. Refroidissement jusqu'à température ambiante pendant 30 minutes.

Matrices biologiques :

- i. Montée en température à 115°C en 30 minutes.
- ii. Maintien de la température à 115°C pendant 10 minutes
- iii. Refroidissement jusqu'à température ambiante pendant 30 minutes.

L'échantillon a ensuite été repris dans 50 ml (sédiments, matrices biologiques en quantités suffisantes) ou 25 ml (MES) d'eau Milli-Q avant analyse en ICP-MS ou ICP-AES.

4.2 Principe de l'ICP-MS et de l'ICP-AES

Les concentrations en Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn des MES ont été déterminées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry, Vista Pro, Varian) et les concentrations en As, Cd, Co, Sn et V ont été déterminées par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, ICP-MS, X series 2, Thermo Fisher Scientific).

Concernant les sédiments, les concentrations en Co et V ont également été déterminées par ICP-AES.

Concernant les matrices biologiques, les concentrations en Ag, As, Cd, Co et Sn ont été mesurées en ICP-MS et les concentrations en Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V et Zn ont été mesurées en ICP-AES.

Seules les concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn des sédiments superficiels et composantes biologiques de l'estuaire seront présentées et discutées en détails dans la suite de cette étude. Ces éléments ont été sélectionnés en fonction de leur importance à l'échelle régionale (contexte ostréicole), de leur comportement géochimique contrasté en estuaires (cf. Chapitre 3, partie 1) et de leur rôle métabolique (le Cu et le Zn sont des éléments essentiels, tandis que le Cd et le Pb sont considérés comme non essentiels).

ICP-MS

L'ICP-MS est un spectrophotomètre de masse quadripolaire à source plasma. Une fois injectée dans une chambre de vaporisation, la solution contenant l'échantillon est transformée en aérosol dans de l'argon gazeux par le nébuliseur. L'aérosol traverse une torche à plasma d'argon à très haute température (6 000 à 10 000°C) et est ionisé. Les ions générés par le plasma d'argon sont accélérés par un système de vide différentiel vers un ensemble de lentilles électrostatiques (lentille ionique) qui extrait les ions positifs et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Ce dernier ne transmet que les ions présentant un rapport masse/charge désiré. Enfin, la détection des ions s'effectue après amplification du signal par une série de dynodes. Le signal se traduit par un nombre d'impulsions (nombre de coups) converti en concentration grâce aux calibrations externes (solutions étalon) et internes (spikes) de l'appareil.

ICP-AES

Après nébulisation, l'échantillon est introduit dans une torche à plasma d'argon où il est ionisé et réduit à l'état d'atomes indépendants. En retournant à des états de niveau d'énergie moins élevés, ces atomes excités par le plasma émettent des photons dont les longueurs d'onde (domaine UV-Visible) sont caractéristiques de l'élément analysé. Un système dispersif (diffraction) est ensuite utilisé pour séparer les émissions de longueurs d'onde différentes et obtenir un spectre optique caractéristique de chaque élément chimique. L'intensité des raies émises (proportionnelle à la concentration de chaque élément) est enfin enregistrée par un détecteur.

4.3 Limites de détection et de quantification

La limite de détection ($\mu\text{g l}^{-1}$) de l'appareil est obtenue par la formule suivante:

$$DL = \frac{3 \times SD_{blank} \times [a]}{I_a - I_{blank}}$$

Avec:

SD_{blank} : écart-type du blanc (coups s^{-1})

$[a]$: concentration d'un point A de la gamme étalon ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

I_a : intensité du point A de la gamme étalon (coups s^{-1})

I_{blank} : intensité du blanc (coups s^{-1})

Les limites de quantification sont obtenues par la formule suivante:

$$QL = 5 \times DL$$

Les limites de détection obtenues sont respectivement de $0,02 \mu\text{g l}^{-1}$ pour Ag, As, Cd, Co, Sn ; de $1 \mu\text{g l}^{-1}$ pour Cr, Cu, Mn et Ni ; de $2 \mu\text{g l}^{-1}$ pour le Pb et de $4 \mu\text{g l}^{-1}$ pour le V et le Zn.

Les limites de quantification exprimées en $\mu\text{g g}^{-1}$ PS sont donc dépendantes de la masse d'échantillon disponible pour analyse et du volume de reprise après minéralisation. Les limites de quantification obtenues pour la très grande majorité des échantillons biologiques (prise d'essai de 200 mg et volume de reprise de 50 ml) sont donc de $0,025 \mu\text{g g}^{-1}$ pour Ag, As, Cd, Co, Sn ; de $1,25 \mu\text{g g}^{-1}$ pour Cr, Cu, Mn et Ni ; de $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ pour le Pb et de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ pour le V et le Zn.

5 Dosage du mercure

Les quantités d'échantillons disponibles pour cette analyse étant limitées suite au dosage des autres éléments métalliques, la pression analytique a été portée sur les poissons (muscles) et sur la saison « stable » identifiée au chapitre 2 pour le reste du réseau trophique (été-automne). Dans la mesure du possible, 3 échantillons des principaux taxons rencontrés dans l'estuaire ont été sélectionnés et considérés comme répliqués.

Les dosages de mercure ont été réalisés à partir de 50 mg (15 mg minimum) d'échantillon sec grâce à un spectromètre d'absorption atomique spécialement dévolu à l'analyse du mercure (AMA 254, Advanced Mercury Analyzer, ALTEC). L'échantillon est introduit dans un tube catalytique en quartz, séché à 100°C, puis décomposé par augmentation de la température jusqu'à 750°C sous un flux d'oxygène. Le mercure est ainsi vaporisé puis véhiculé par le flux d'oxygène jusqu'à un amalgameur en or où il est piégé. Une fois relarguées par chauffage à 600°C, les vapeurs de mercure sont entraînées vers la cellule optique qui, combinée à une lampe à vapeur de mercure et un détecteur, permet la quantification de l'élément dans l'échantillon.

La limite de quantification pour les dosages de mercure est de 0,05 ng, soit 0,001 ppm pour une prise d'essai de 50 mg.

6 Validation des dosages de métaux

Pour chaque lot d'échantillons minéralisés et analysés, des blancs analytiques (acides uniquement) ont subi un traitement similaire. Dans le cas de l'analyse des métaux associés aux MES, des blancs de filtres (acides + filtres vierges) ont également subi le protocole de minéralisation et d'analyse.

La qualité du protocole de minéralisation a été validée par l'analyse d'échantillons de sédiment ou de matière organique dont les concentrations métalliques sont connues et certifiées (Institut des étalons nationaux de mesure du Conseil National de Recherche du Canada: MESS-3, sédiment marin; PACS-2, sédiment marin; DOLT-3, foie de chien de mer; TORT-2, hépatopancréas de homard; GBW07602, branches et feuilles de thé). Les résultats obtenus pour ces échantillons de référence sont présentés dans la table 1.3 (moyennes obtenus à partir de 10 répliqués minimum). L'utilisation couplée de matériaux de référence organiques

et de sédiments a permis de valider la qualité de l'analyse pour certains éléments dans les sédiments et MES, dont les valeurs certifiées ne sont fournies que pour une extraction totale.

Tab. 1.3 Contrôle de qualité du protocole d'extraction et d'analyse métallique. Valeurs certifiées et mesurées ($\mu\text{g g}^{-1}$ PS, moyenne \pm écart-type) pour 5 matériaux de référence certifiés par le NRCC (10 réplicats minimum par échantillon certifié). GBW07602 \rightarrow branches et feuilles de thé ; TORT-2 \rightarrow hépatopancréas de homard ; DOLT-3 \rightarrow foie de chien de mer ; MESS-3 \rightarrow sédiment marin ; PACS-2 \rightarrow sédiment marin. En gras, taux de récupération compris entre 90 et 110%.

| | | GBW07602 | TORT-2 | DOLT-3 | MESS-3 | PACS-2 |
|--------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Valeurs certifiées | As | 0,95 \pm 0,08 | 21,6 \pm 1,8 | 10,2 \pm 0,5 | 21,2 \pm 0,1 | 26,2 \pm 1,5 |
| | Cd | 0,14 \pm 0,01 | 26,7 \pm 0,6 | 19,4 \pm 0,6 | 0,24 \pm 0,01 | 2,11 \pm 0,15 |
| | Co | 0,39 \pm 0,03 | 0,51 \pm 0,09 | | 14,4 \pm 0,3 | 11,5 \pm 0,3 |
| | Cr | 2,3 \pm 0,2 | 0,77 \pm 0,15 | | 105 \pm 4 | 90,7 \pm 4,6 |
| | Cu | 5,2 \pm 0,3 | 106 \pm 10 | 31,2 \pm 1 | 33,9 \pm 1,6 | 310 \pm 12 |
| | Hg | | 0,27 \pm 0,06 | | | |
| | Mn | 58 \pm 3 | 13,6 \pm 1,2 | | 324 \pm 12 | 440 \pm 19 |
| | Ni | 1,7 \pm 0,3 | 2,5 \pm 0,19 | 2,72 \pm 0,35 | 46,9 \pm 2,2 | 39,5 \pm 2,3 |
| | Pb | 7,1 \pm 0,7 | 0,35 \pm 0,13 | 0,32 \pm 0,045 | 21,1 \pm 0,7 | 183 \pm 8 |
| | V | 2,4 \pm 0,2 | 1,64 \pm 0,19 | | 243 \pm 10 | 133 \pm 5 |
| | Zn | 20,6 \pm 1 | 180 \pm 6 | 86,6 \pm 2,4 | 159 \pm 8 | 364 \pm 23 |
| | Valeurs obtenues | As | 0,88\pm0,12 | 22,1\pm2,6 | 10\pm0,4 | 16,2 \pm 1,9 |
| Cd | | 0,17\pm0,02 | 24,8\pm2,6 | 19,1\pm2,2 | 0,18 \pm 0,05 | 1,84 \pm 0,3 |
| Co | | 0,41\pm0,04 | 0,42 \pm 0,04 | | 9,8 \pm 2,3 | 7,1 \pm 1,3 |
| Cr | | 0,9 \pm 0,1 | 0,84\pm0,4 | | 19 \pm 3 | 37,7 \pm 5,5 |
| Cu | | 4,5 \pm 0,2 | 91 \pm 5 | 29,5\pm2,1 | 29,3 \pm 2,6 | 278\pm33 |
| Hg | | | 0,27\pm0,01 | | | |
| Mn | | 51 \pm 4 | 11,6 \pm 0,6 | | 230 \pm 17 | 187 \pm 21 |
| Ni | | 1,6\pm0,1 | 2,2\pm0,3 | 3,14 \pm 0,66 | 31,9 \pm 2,4 | 25,5 \pm 2,6 |
| Pb | | 6,1 \pm 0,4 | 0,26 \pm 0,07 | 0,33\pm0,05 | 16,4 \pm 0,9 | 139 \pm 11 |
| V | | 1,1 \pm 0,5 | 1,52\pm0,08 | | 43 \pm 7 | 54 \pm 9 |
| Zn | | 20,1\pm1,7 | 163\pm7 | 87,1\pm2,9 | 121 \pm 6 | 301 \pm 24 |

Chapitre 2

Zooplankton community structure in a highly turbid environment (Charente estuary, France): spatio-temporal patterns and environmental control

Chapitre 2 Zooplankton community structure in a highly turbid environment (Charente estuary, France): spatio-temporal patterns and environmental control

Julien Modéran, Pierre Bouvais, Valérie David, Sandrine Le Noc, Benoit Simon-Bouhet, Nathalie Niquil, Pierre Miramand, and Denis Fichet

Abstract

Zooplankton assemblages were studied from January 2007 to January 2008 along the salinity gradient of the Charente estuary (France). A lagrangian survey was performed monthly at five sampling stations defined by salinity (freshwater, 0.5, 5, 15 and 25) to collect zooplankton and measure the main environmental parameters (concentrations of suspended particulate matter, particulate organic carbon, chlorophyll *a* and phaeopigments). A combination of multivariate cluster analysis, species indicator index and canonical correspondence analysis was used to relate the spatio-temporal patterns of the zooplankton assemblages with environmental drivers. The estuary was divided into three different zones by means of environmental parameters while four zooplankton assemblages were identified along the salinity gradient. The Charente estuary appeared as one of the most turbid systems in Europe, with suspended particulate matter (SPM) concentration reaching 3.5 g l^{-1} in the Maximum Turbidity Zone (MTZ). Algal heterotrophy and microphytobenthos resuspension from the wide mudflats could be responsible for the relatively high chlorophyll *a* concentrations measured within this MTZ. Salinity and SPM affected significantly the spatial distribution of zooplankton species while temperature and river flow seemed to control their temporal variations. From a zooplanktonic viewpoint, the highly turbid Charente estuary seemed to match an “ecotone-ecocline” model: the succession of species assemblages along the salinity gradient matched the concept of ecocline while the MTZ, which is a stressful narrow area, could be considered as an ecotone. Although such ecocline characteristics seemed to be a general feature of estuarine biocenoses, the ecotone could be more system and biological compartment-specific.

1 Introduction

Ecological transition areas play a key role in controlling fluxes between ecosystems. At the interface between marine and freshwater ecosystems, estuaries are obviously transition areas where complex biogeochemical processes greatly affect the fate of organic and non-organic matter and control fauna distribution. They contribute to 33% of the economical value of coastal zones although representing only 6% of their area (Costanza *et al.*, 1997). The services they provide to man concern mainly nutrient cycling, disturbance regulation, food production and habitat for fauna (Costanza *et al.*, 1997). They are very attractive for transports purposes and for human settlement (de Jonge *et al.*, 2002) and thus are exposed to strong anthropogenic pressure through intense fisheries and industrial activities (Wilson, 2002; McLusky and Elliott, 2004). Improving our knowledge of estuarine functioning requires a sound understanding of estuarine gradients (physical, chemical, and biological) and their interactions before any fluxes measurement (Mc Lusky, 1993).

Although zooplankton organisms are known to exhibit some limited moves that promote their retention within suitable habitats (vertical migration, Morgan *et al.*, 1997; Dauvin *et al.*, 1998), they are by definition drifting in the water column. They could thus be relevant biological models to address hypotheses about ecological boundaries in estuaries. In addition to their key role in the energetic fluxes between primary sources of organic matter and exploited fishes in such heterotrophic systems (Lobry *et al.*, 2008), zooplankters are strongly influenced by hydroclimatic features due to their short life cycles (Beaugrand *et al.*, 2000). Therefore, they respond rapidly to many changes in abiotic (e.g. salinity, temperature, river flow) or biotic (e.g. food availability, predation...) parameters (David *et al.*, 2005). Consequently, assessing zooplankton community changes along the salinity gradient in relation to various environmental parameters could provide important additional information about the seasonal dynamics of the system.

Several studies have been carried out in the largest European estuaries to improve our knowledge of the variability of zooplankton communities and their ecological preferences (Baretta and Malschaert, 1988; Taylor, 1993; Soetaert and van Rijswik, 1993; Sautour and Castel, 1995a; Mouny and Dauvin, 2002). However, information remains scarce for many other estuarine systems even if they could have strong influence on adjacent coastal areas. The Charente estuary was chosen for this case study because of its great influence on the Marennes Oléron Bay, which is a major oyster-producing area in France (Gouletquer and Héral, 1997) and a major nursery ground for juvenile soles in the Bay of Biscay (Le Pape *et*

al., 2003). An original approach was used, combining multivariate cluster analysis and species indicator index to: (i) obtain an optimal geographical division of the estuary by means of both environmental parameters and zooplankton taxa, (ii) identify indicator species for the different areas, and (iii) identify species-environment relationships and their seasonal variations. In order to accurately investigate the spatio-temporal dynamics of the system, a lagrangian survey was used to ensure a homogenous sampling of the different water masses over seasons. A thorough comparison with other European estuaries was used to evaluate to what extent our results could match general features of estuarine zooplankton and to discuss the need for unifying theoretical background (e.g. ecotone/ecocline concepts) in studies dealing with the structure and functioning of estuarine systems.

2 Material and Methods

2.1 Study area

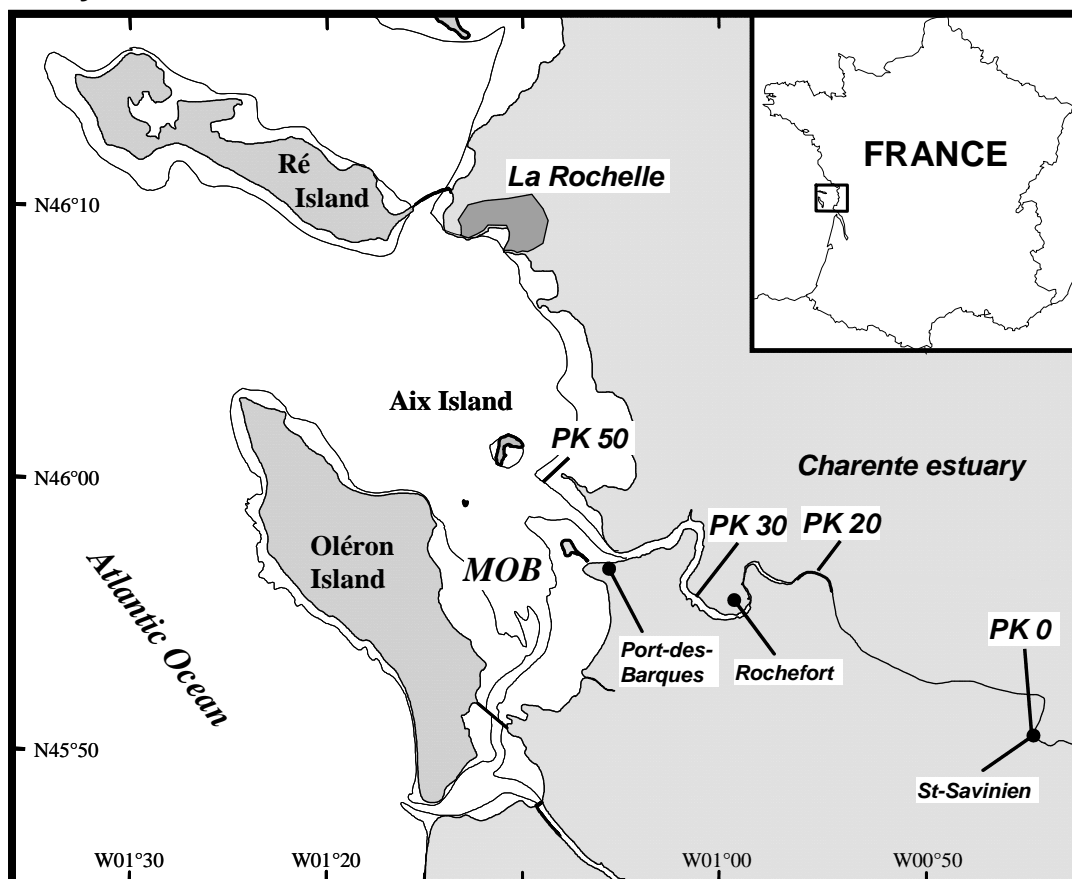


Fig. 2.1 Charente estuary and Marennes-Oléron Bay (MOB). In the upper right corner: general location of the study area in France. The line along the coast indicates intertidal areas. PK: distance (km) from the dam of St-Savinien (PK0).

The Charente Estuary (45°70'N, 1°00'W) is located on the French Atlantic Coast (Fig. 1). The Charente is the major river discharging into the Marennes Oléron Bay. In summer, 90 % of the freshwater inputs to the bay come from the Charente River (Ravail-Legrand, 1993) which drains an area of 10 549 km² dominated by farming (Bry and Hoflack, 2004). The Charente estuary is a tidally dominated estuary displaying a tidal range of 7 m at spring tide. The tidal influence is stopped by a dam in Saint Savinien (50 km upstream from the mouth, figure 1), which is open during great tides to prevent downstream areas from being flooded out. Although the largest lagooning station in Europe is located in Rochefort (approximately 15 km upstream from the mouth), its impact on the Charente river represents only 0.05 m³ s⁻¹ that is to say 0.3% of the river flow during the low river flow period. Brackish waters extend approximately 30 km (PK20) upstream from the mouth: it is partially mixed during high flow periods and well mixed under moderate flow conditions. Particulate matter is tidally resuspended and concentrations may exceed 1 g l⁻¹ at the upstream limit of the salinity intrusion. As in the Gironde estuary, this maximum turbidity zone (MTZ) is mainly due to the asymmetric tide waves (Sottolichio and Castaing, 1999). It migrates longitudinally according to river flow and tidal cycles.

2.2 Field sampling and laboratory procedures

Salinity was measured using the Practical Salinity Scale. Zooplankton and environmental parameters were sampled monthly from January 2007 to January 2008 at five salinity points (freshwater, salinity 0.5, 5, 15 and 25 ± 1) at the same time before high water to minimize tidal resuspension effect on suspended matter composition. The cruises were always performed under similar tide range conditions (mean tide range, between neap tide and spring tide) during flood. Consequently, the sampling area extended from Saint-Savinien to Port des Barques during periods of low river flow or to the South East Aix Island during periods of high river flow (Fig. 1). The depth of the sampling sites ranged from 1.5 to 4 m at spring low water. A Lagrangian survey has been preferred to avoid any confusing results due to the continuous movement of water masses (Baretta and Malschaert, 1988). Moreover, salinity has been proven to be the main factor controlling zooplankton distribution in estuaries (Table 1) and isohaline position has been proposed as a suitable habitat indicator for estuarine populations (Jassby *et al.*, 1995). For technical reasons, the freshwater station (FW) could not be sampled in March and December 2007 and in January 2008.

2.2.1 Environmental parameters

Temperature and salinity were recorded using a multiparameter probe (YSI 6600, calibrated before every survey). Daily river flow data were obtained from the Direction Departementale de l'Equipeement of Charente-Maritime (HYDRO-MEDD/DE). The most downstream flow measurement station on the river Charente was located at Beillant, approximately 80 km upstream from the estuary mouth (30 km from the dam) with about 70% of the overall catchment area covered. Despite the distance between our sampling area and this station, it provided valuable information about the seasonal dynamics of the river discharge. Indeed, the dam remained always open during periods of high river flow and its main effect was restricted to the low-water levels period, resulting in even lower freshwater inputs to the estuary in summer and autumn. There was no significant differences between the river discharge values obtained by averaging the daily data over 6 days, two weeks or one month before the sampling date (Friedman test, $n = 13$, $p = 0,232$). The flow data were thus averaged over 6 days before each sampling date to obtain a representative value of the river influence on the zooplankton community structure.

Water samples were collected within the first meter below the surface using a 10 l Nalgène® container and filtered through precombusted Whatman® GF/F glass-fiber filters (0.7 μm). Suspended particulate matter (SPM), particulate organic carbon (POC), chlorophyll *a* (Chl *a*) and phaeopigment (Phaeo) concentrations were analysed according to conventional oceanographic techniques (Aminot and Kerouel, 2004). Triplicate water samples were realised for each parameter. The Chl *a* and Phaeo concentrations were determined by fluorimetry according to the method described by Yentsch and Menzel (1963) with the equations of Lorenzen (1967). The POC/Chl *a* ratio was calculated and used as a particulate organic matter quality marker (Parsons *et al.*, 1977).

2.2.2 Mesozooplankton

Zooplankton was collected with a standard 200 μm WP-2 net by sub-surface (1m depth max.) horizontal hauls. The volume of water filtered through the net was monitored with a digital flowmeter and usually ranged from 5-25 m^3 within the salinity gradient to 200 m^3 in the freshwater station. The catch was fixed in 4% seawater/buffered formalin. Zooplankton organisms were sorted, identified to the lowest taxonomic level possible and counted under a dissecting microscope. For the largest taxonomic groups (copepods and

mysid shrimps), the determination was performed on 100 individuals (Frontier, 1972). All densities were expressed as number of individuals per cubic meter (ind m⁻³).

2.3 Data analysis

All tests were performed with the R software (R Development Core Team, 2008) and INDVAL software (Dufrêne and Legendre, 1997). As the sampling stations were defined by salinity instead of geographical position, this parameter was excluded from all the subsequent multivariate analysis (except for the CCA) to avoid any redundancy and overwhelming effect on the results.

2.3.1 Spatial division of the estuary

The synthetic “regionalization” method (Souissi *et al.*, 2000) was used to avoid an exhaustive representation of the data and express the temporal and spatial heterogeneity of the various parameters determined on 5 stations during 13 months. This method based on multivariate cluster analysis allows obtaining an optimal geographical division at any degree of grouping of the sampling stations. Therefore the Charente estuary could be divided in homogeneous sub-areas in terms of environmental or zooplankton variables. Three main steps are involved in this method: application of cluster analysis for each sampling date (UPGMA method), identification of the similarities between stations for each cut-off level (independently of the sampling date) and calculation of overall similarities between stations. For each node in the final overall dendrogram, an approximately unbiased *p*-value (%) was computed by multiscale bootstrap resampling (pvclust package for R; Suzuki and Shimodaira, 2006).

For the environmental variables (all available parameters except salinity see 2.2.1 and 2.3), the cluster analysis relied on an Euclidean distance matrix. For the biological variables the cluster analysis relied on a χ^2 distance matrix to avoid the double-0 problem, which can lead to an increased similarity between two stations where a same species is twice absent.

2.3.2 Seasonal variations of the environmental parameters

A Principal Component Analysis (PCA; Benzecri, 1973) was performed on the environmental dataset using the previously aggregated stations to i) explore similarities between environmental variables and samples and ii) characterize spatio-temporal variability.

2.3.3 Zooplankton community structure, taxonomic diversity and indicator species

We used permutation multivariate analysis of variance (PerMANOVA) to test the effect of sampling point (salinity) and time (month) on zooplankton community composition (adonis function, vegan package for R; Oksanen *et al.*, 2008).

Taxonomic diversity of plankton communities was quantified by computing the Shannon-Weaver index (H') along with the evenness index of Pielou (E) which measures the distribution of individual taxa.

The most characteristic species of the different areas were identified using the INDVAL method developed by Dufrêne and Legendre (1997), which consists in computing an INDVAL index (indicator value) by taking into account both measures of fidelity and specificity. It allows obtaining the indicator species assemblages from any kind of cluster. The index for a given species is independent of the relative abundance of any other species. It is maximal (100%) when all individuals of a species are found in a single group of sites or when the species occurs in all sites for that group. According to Dufrêne and Legendre (1997), a threshold level of 25% assumes that an important species is present in at least 50% of the sites in one cluster and that its relative abundance for that cluster reaches at least 50%. The significance of the index was tested by random combination of stations within groups (Z test, $n = 999$).

2.3.4 Species-environment relationship

Canonical correspondence analysis (CCA; ter Braak, 1986) was performed to relate the species spatio-temporal structure to five environmental parameters (SPM, Chl *a*, temperature, river flow and salinity). To reduce the colinearity between variables used in this analysis Phaeo, POC and POC/Chl *a* were not used as constraints because of their strong correlation with SPM (as revealed by the PCA analysis). Zooplankton abundances were $\ln(x+1)$ transformed. The comparison of the canonical inertia associated with CCA (constrained ordination) and the inertia of the classical correspondence analysis (CA, unconstrained ordination) indicated the extent to which the environmental variables explained the structure of the species community. Permutation tests ($n = 999$) were performed to identify significant axis and to test the significance of the correlation between environmental factors and the species distribution.

3. Results

3.1 Environmental parameters

Both river discharge and surface water temperature displayed strong seasonal variations (Fig 2). Temperature ranged from 4.9 to 20.5°C, reaching minimum and maximum values in December and May 2007 respectively. In 2007 the flood period in the Charente river occurred from December to March with a maximal daily discharge of 584 m³.s⁻¹. The river discharge was then very low until November (down to 15 m³ s⁻¹) and remained below the average water discharge calculated over the last 40 years (76 m³ s⁻¹, H. Rethoret, EPTB Charente, pers. com.).

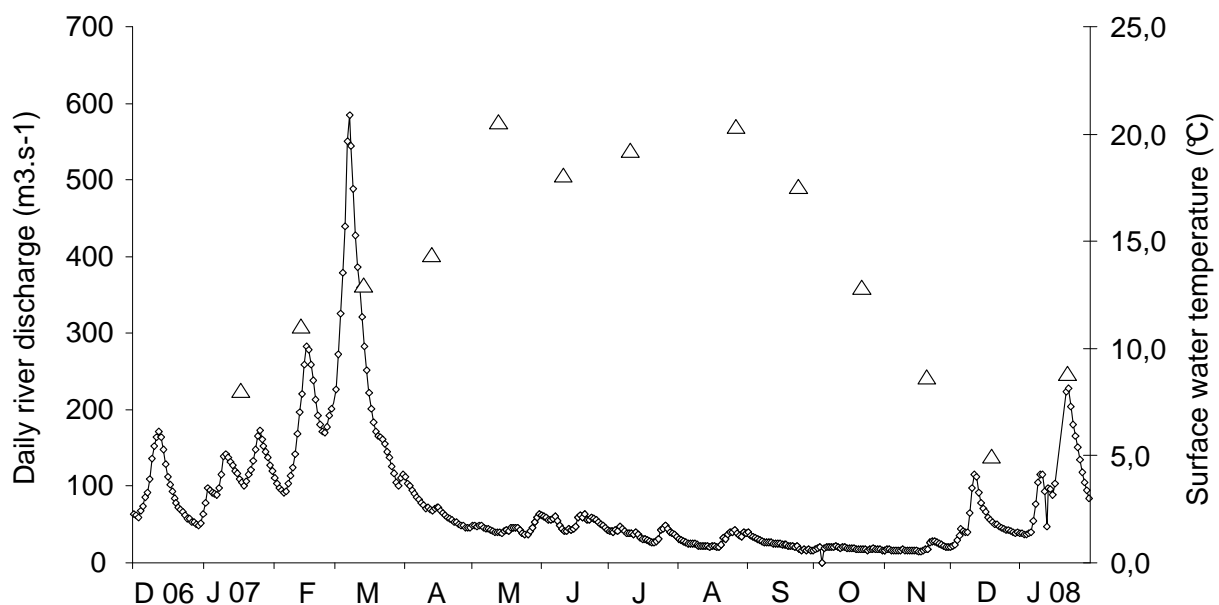


Fig. 2.2 Daily river discharge (open circles) measured 80 km upstream from the estuary mouth and surface water temperature (open triangles) measured at Port-des-Barques during each survey.

3.1.1 Regionalization based on environmental parameters

At the first cut-off level, the final overall cluster obtained from the environmental data (Fig. 3A) separated the freshwater station (FW) from the four estuarine stations (0.5, 5, 15 and 25). At the next hierarchical level, one group including stations 0.5 and 5 was separated from the second one comprising the stations 15 and 25. Finally, the last hierarchical level highlighted differences between stations 0.5 and 5. The different clusters were strongly supported by the data as indicated by approximately unbiased *p*-values ranging from 93% to 100%. Consequently, the Charente estuary could be divided into three zones: the freshwater area (G0: FW), the maximum turbidity zone (G1 or MTZ: 0.5 and 5) and a high salinity zone (G2: 15 and 25).

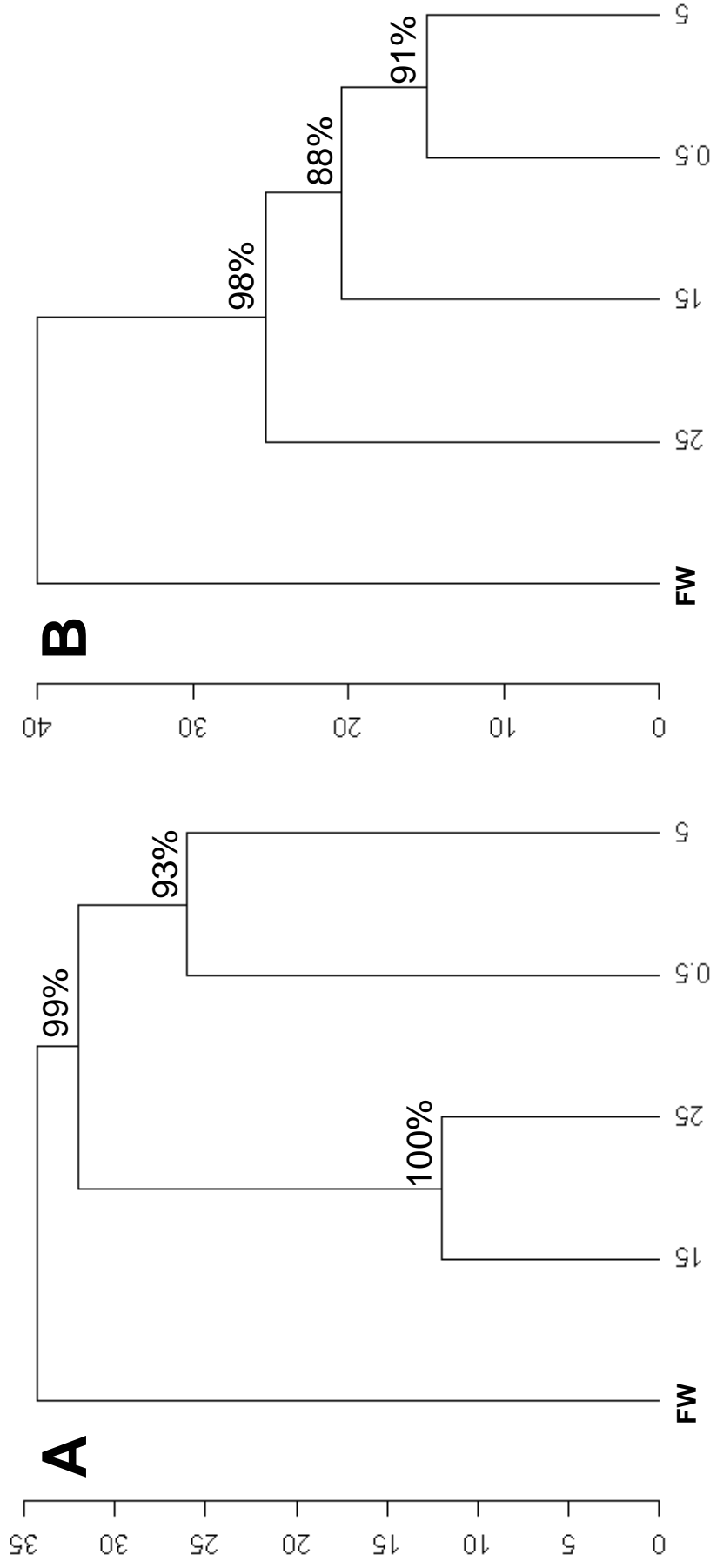


Fig. 2.3 Classification of the water masses in the Charente estuary using the regionalization procedure. The two final dendrograms are obtained after calculation of the global similarities between stations: (A) by means of environmental parameters and (B) by means of zooplankton species abundances. The percentages above each node are the approximately unbiased *p*-values calculated by multiscale bootstrap resampling. FW: freshwater.

3.1.2 Relationships between environmental parameters

Even if the PCA on environmental parameters (Fig. 4A and 4B) did not produce a clear-cut separation of the three spatial groups it was useful to highlight the spatio-temporal variability of the environmental parameters and the correlations among them. The first two components explained respectively 54.2 and 26.1% of the total variance. The first axis (F1) is positively related to Phaeo, SPM and POC (contributions of 25.5%, 25% and 25% to F1). These variables displayed strong correlations with one another (Pearson's product moment correlation coefficient: $r > 0.96$, $p < 0.001$). The second axis (F2) is positively related to temperature and Chl *a* (contributions of 43.0% and 24.5%). The POC/Chl *a* ratio was both represented F1 with a positive correlation and on F2 with a negative correlation (contributions of 12.3% and 23.1% respectively) and seemed to be independent of the Chl *a*. The river flow was weakly represented on F1 and F2 but was well represented on F3 (84.7%). Nevertheless, a clear gradient was detected from low river flow samples (spring, summer and autumn months in the positive part of F1 and F2) to high river flow samples (negative part of both axes). A first group including stations of the MTZ in August, September, November and January 2008 was located on the right side of the plot. This group displayed the highest SPM, POC and Phaeo concentrations and the highest POC/Chl *a* ratio. Two other groups could be identified on both sides of the F2 axis. The first group including spring and summer months was characterized by high surface water temperature and Chl *a* concentration (April to September). The second one comprised autumn and winter months, when temperature and Chl *a* clearly decreased while the POC/Chl *a* ratio increased (January to March 2007 and October to January 2008). The first principal component reflected thus the spatial gradient (mainly suspended matter concentration) and the second one reflected the temporal gradient (temperature and Chl *a*).

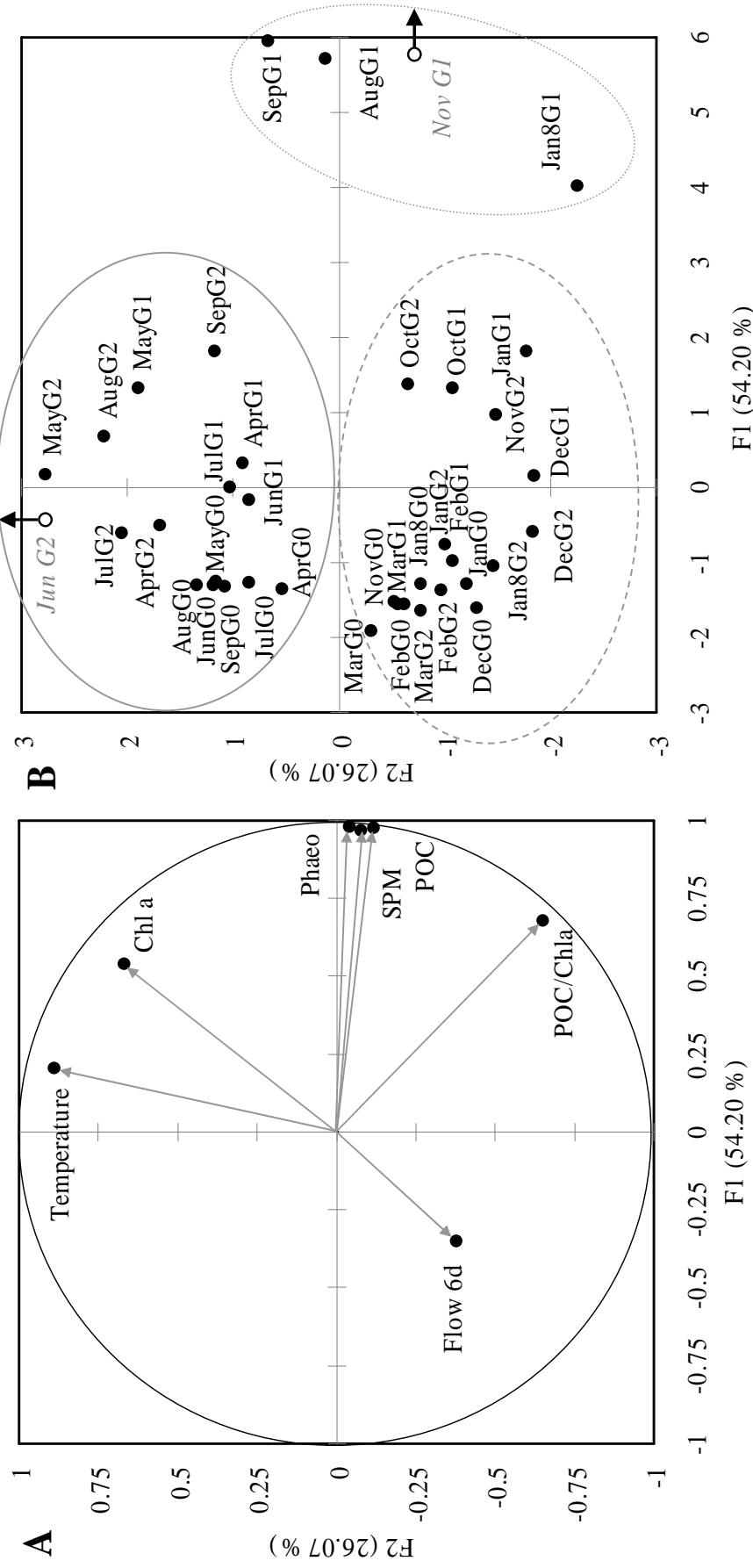


Fig. 2.4 Results of the Principal Component Analysis. Principal components 1 and 2 are plotted for environmental parameters with the correlation circle (A) and for samples (B). Chl a, chlorophyll a; POC, particulate organic carbon; SPM, suspended particulate matter; Phaeo, phaeopigments; POC/Chla, particulate organic carbon/chlorophyll a ratio; Flow6d, river flow averaged over 6 days; G0, freshwater area ; G1 maximum turbidity zone (0.5-5) ; G2 downstream area (15-25).

3.1.3 Spatio-temporal variability

The SPM concentration (Fig. 5A) was extremely low in the freshwater group (annual average: 0.01 g l^{-1}) where it showed little temporal variations throughout the study period. The Charente estuary was characterized by a distinct zone of maximum turbidity (MTZ or G1). SPM generally decreased from station 0.5 to station 25 (entire dataset, not shown) even if they remained high within the whole salinity gradient. In downstream areas, SPM displayed strong seasonal variations as a function of varying river flow. In the MTZ (G1), the lowest concentrations were measured during the flood period (less than 0.08 g l^{-1} in march) and the highest concentrations were measured from August to September (up to 1.6 g l^{-1}) and in November at the end of the ebb period (up to 2.8 g l^{-1}).

Chl *a* varied greatly as a function of season and salinity (Fig. 5C). It ranged from minimal values in the freshwater area (G0, from 0.3 to $1.6 \mu\text{g l}^{-1}$) to maximal values at station 15 in June (G2, $14.2 \mu\text{g l}^{-1}$). In the MTZ (G1), high concentrations were recorded in April/May (3.9 - $4.9 \mu\text{g l}^{-1}$), August/September (3.9 - $5.2 \mu\text{g l}^{-1}$) and November ($5.9 \mu\text{g l}^{-1}$).

Phaeo exhibited similar variations to the SPM (Fig. 5D). The freshwater area (G0) displayed the lowest Phaeo all year round and those concentrations remained lower than the Chl *a* concentrations most of the time (except in winter). The same pattern is observed in G2 where Phaeo exceeded Chl *a* during autumn and winter months. The maximum turbidity zone (G1) exhibited high Phaeo (up to $44.3 \mu\text{g l}^{-1}$ in October) exceeding Chl *a* throughout the entire year.

POC/Chl *a* ratio remained quite low in the freshwater group whereas a strong seasonal signal was observed for the two others areas (Fig. 5B). In the maximum turbidity group (G1), extremely high POC/Chl *a* ratios were measured during autumn and winter (up to $12.1 \cdot 10^3$ in November) while much lower values were measured during spring and early summer. Group 2 exhibited similar seasonal tendencies with the lowest values being measured in spring ($0.3 \cdot 10^3$ in June).

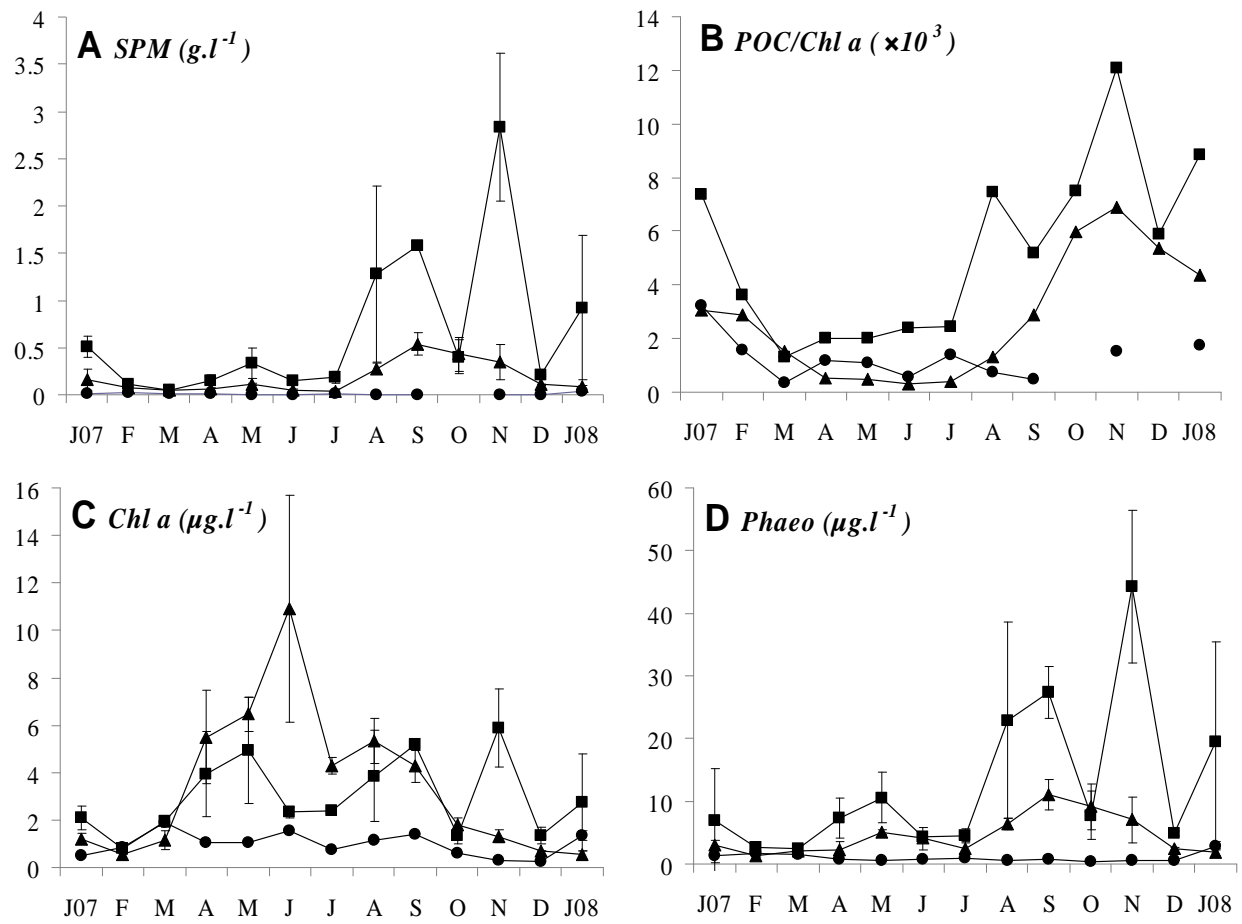


Fig. 2.5 Monthly evolution (mean \pm standard deviation) of the suspended particulate matter concentration (SPM, $mg l^{-1}$), particulate organic carbon on chlorophyll *a* ratio (POC/Chl *a*, $\times 10^3$), chlorophyll *a* concentration (Chl *a*, $\mu g l^{-1}$) and phaeopigments concentration (Phaeo, $\mu g l^{-1}$) for each of the areas defined by the regionalization procedure using environmental parameters: G0 (solid circles), G1 (solid squares) and G2 (solid triangles).

3.2 Zooplankton assemblages

During this study, 78 different taxa were identified in the Charente estuary. Nevertheless, this overall specific richness was certainly underestimated because some organisms were identified to the genus level only (e.g. *Acartia* which can encompass up to four different species in temperate estuaries) or to the family level only (most of the insect larvae). Among those 78 taxa, 62 were used in the subsequent analysis, as they were present in more than one sample.

3.2.1 Regionalization based on zooplankton taxa

At the first two cut-off levels of the final overall dendrogram (Fig. 3B), the freshwater (FW) and polyhaline (25) stations were isolated from the remaining stations (0.5, 5 and 15). At the next hierarchical level, the station 15 was separated from the two low salinity stations (0.5 and 5). All clusters were strongly supported by the data (multiscale bootstrap resampling, AU p -values >90%) with the exception of the cluster grouping stations 0.5, 5 and 15 (AU p -value = 88%). These results suggest that the optimal geographical division was obtained at the third hierarchical level. Thus, the Charente estuary was divided into four areas with distinct zooplankton assemblages: the freshwater station (FW), the previously defined maximum turbidity zone (stations 0.5 and 5), the station 15 and the downstream station (25).

Tab. 2.1 Results of the permutational multivariate analysis of variance performed on the zooplankton matrix using Bray-Curtis distance. “Non parametric manova” for the effect of sample date and station (salinity) on the zooplankton community composition.

| Source of variation | Degrees of freedom | p |
|---------------------|--------------------|--------|
| Month | 12 | <0.001 |
| Station (salinity) | 4 | <0.001 |
| Month:Station | 42 | <0.001 |

3.2.2 Zooplankton abundance, diversity and composition

The zooplankton abundance and composition exhibited strong spatio-temporal variations (Fig. 6, Table 1). Only the station 15 showed evidences of a clear seasonality with an increase of the total abundances from winter (January to March) to early summer (July). A particularly striking feature was the great peak of total abundances observed in January 2007 and April in the maximum turbidity zone (0.5-5; 40 000 and 70 000 ind m⁻³ respectively) and in July at station 15 (up to 136 000 ind m⁻³). Those peaks were mainly due to the calanoid copepod *Eurytemora affinis* in the first case and to *Acartia* spp. in the second case. Holoplanktonic organisms and especially calanoid copepods obviously dominated the zooplankton community all year round in the maximum turbidity zone and the station 15 and in summer and autumn at station 25 (>90% of the total abundance). The freshwater and downstream areas displayed lower total abundances (always lower than 200 ind m⁻³ at station 0) than MTZ and station 15 and the seasonal pattern is rather unclear. Meroplanktonic forms (mainly gastropods, bivalves and cirripeds larvae) dominated the 25 community during winter and spring.

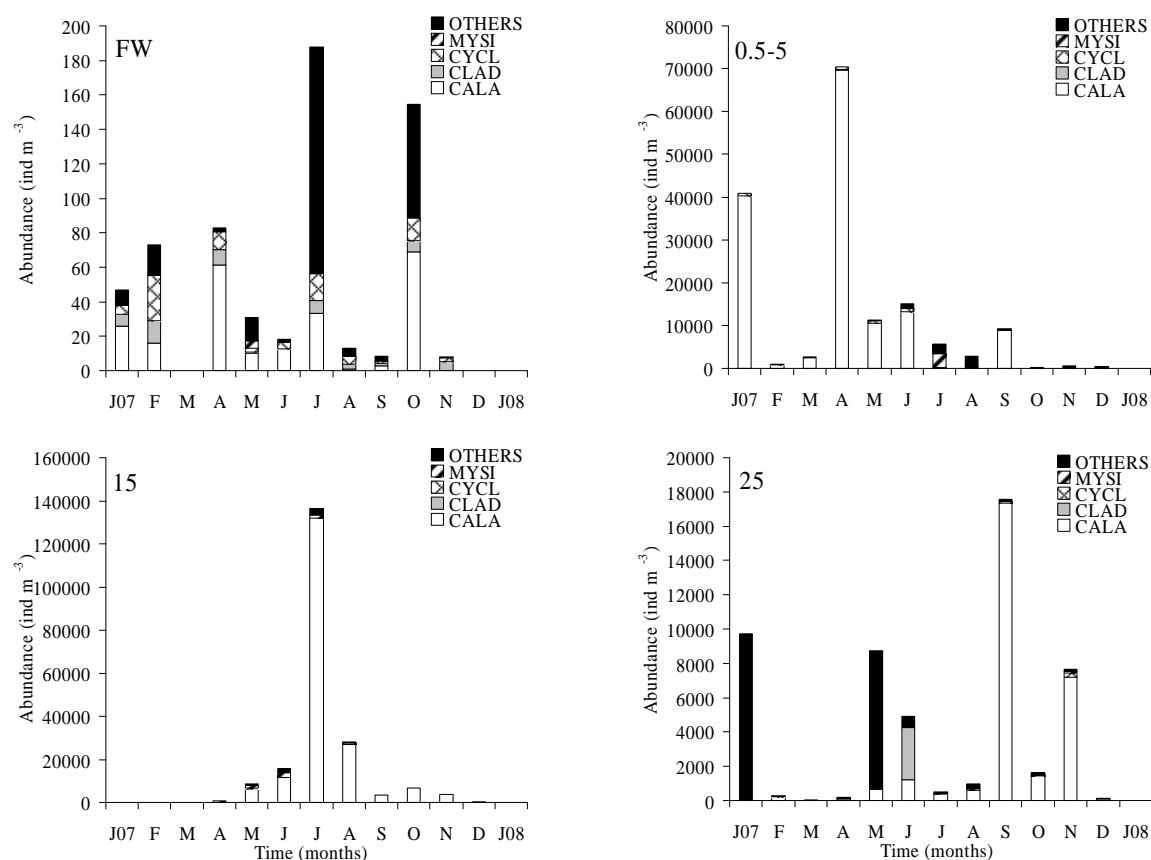


Fig. 2.6 Monthly abundance of the main zooplankton taxonomic groups (ind m⁻³) in the different areas defined by the regionalisation procedure using zooplankton taxa. Please note the different scales used. MYSI, Mysida; CYCL, Cyclopoida, CLAD, Cladocera, CALA, Calanoida. FW: freshwater.

The zooplankton diversity varied between 0.1 and 3.5 in the whole estuary (Figure 7). In general, the diversity (H') and equitability (E) were always maximal in the freshwater area (up to 3.5 and 0.8 respectively in September) and minimal in the MTZ (down to 0.1 and 0.02 respectively in January 2007 and April). High interannual variability was observed since the two indexes displayed in the MTZ their lowest values in January 2007 and their highest values in January 2008. Except for this latter sample, the diversity rarely exceeded 2 and the evenness was always lower than 0.5 in the MTZ because of the dominance of the estuarine copepod *Eurytemora affinis* (Fig. 6 and 8). The stations 15 and 25 displayed intermediate values for both indexes with extensive seasonal variations. A clear decrease in both diversity and equitability values was observed during summer and autumn at the station 15. The same temporal pattern was observed to a lesser extent at the station 25 during autumn. At this time, zooplankton assemblages were dominated by calanoid copepods belonging respectively to the genus *Acartia* in September and *Temora* in November, see Fig. 6 and 8.

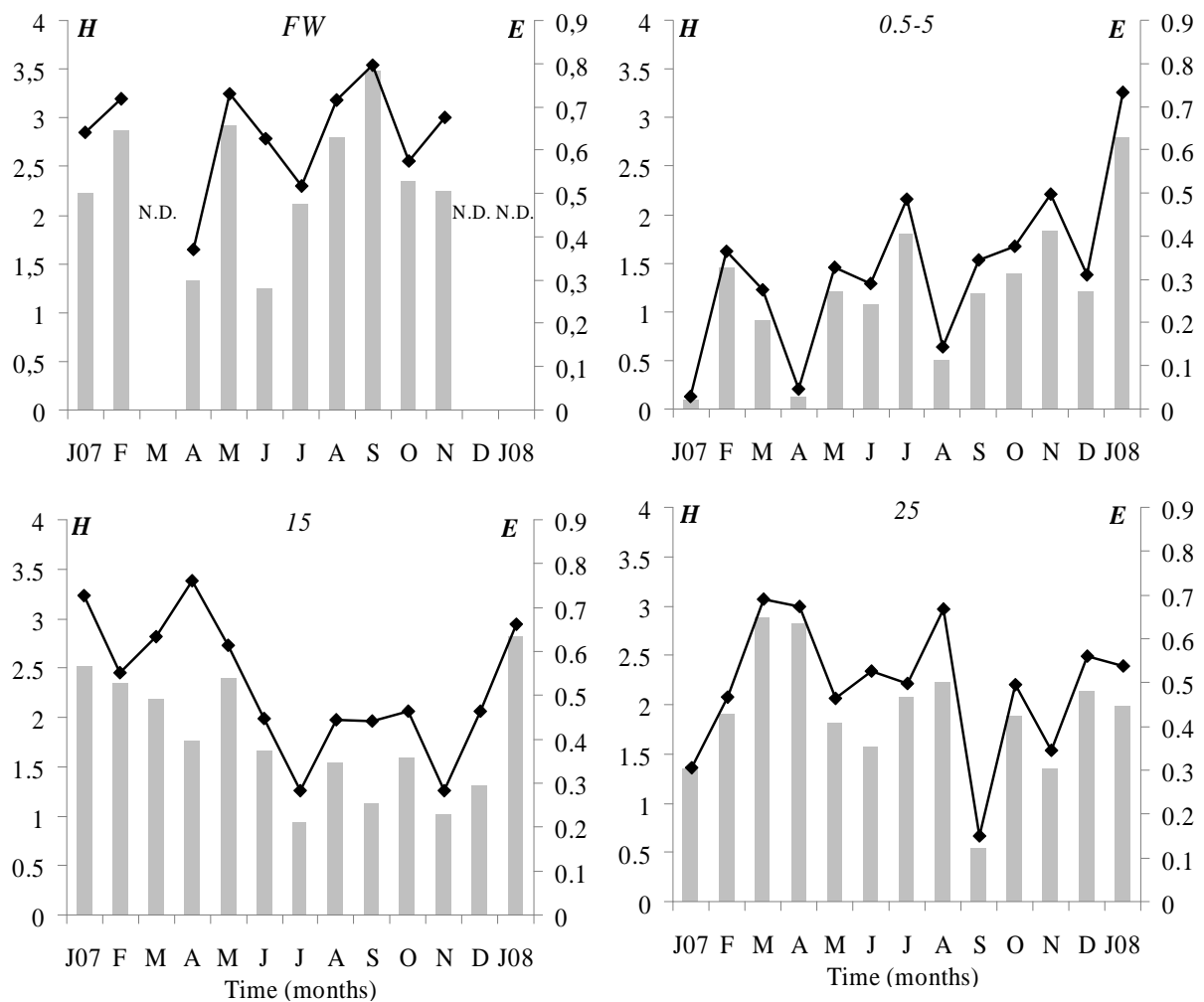


Fig. 2.7 Monthly evolution of the Shannon-Weaver index (H' , grey bars) and the equitability index (E , solid circles) in the different areas defined by the regionalisation procedure using zooplankton taxa (4 water masses). N.D., not determined. FW: freshwater.

3.2.3 Indicator species of the four areas

For the freshwater area, 7 taxa reaching their highest IndVal values from the second hierarchical level were considered as representatives (Fig. 9). This assemblage was mainly composed of insecta larvae (e.g. chironomidae or baetidae larvae) and freshwater cladocerans (e.g. *Alona* sp., *Polyphemus* sp.). The remaining stations within the salinity gradient were characterized by the mysid shrimp *Mesopodopsis slabberi* (70.9). However *M. slabberi* can be considered as a more specialized species for the station 15 (up to 2 300 ind m⁻³ in June, Fig. 8) as it reached its highest IndVal value at the fourth hierarchical level along with *Acartia* spp. (92.4 and 71.6 respectively, Fig. 9). *Acartia* spp. displayed two peaks of abundance at 15 in July and at 25 in September (Fig. 8).

The species with high and significant IndVal values for the cluster 25 were the chaetognath *Sagitta elegans*, the calanoid copepods *Temora* spp., *Centropages hamatus* and *Centropages typicus* and some meroplanktonic taxa such as bivalves, gastropods and cirripeds larvae. At the station 25, abundances of *S. elegans* were clearly higher from spring to autumn, while *T. stylifera* appeared in high abundances only during short periods in autumn (up to 4 500 ind m⁻³). Meroplanktonic forms occurred in great abundances from the downstream area in early spring and gradually reached the station 15 and the maximum turbidity zone during summer.

At the third hierarchical level, the remaining stations (0.5, 5 and 15) were characterized by *Eurytemora affinis* (highest IndVal value: 97.2) and the mysid shrimp *Neomysis integer* (74.3). Interestingly, the IndVal value of *E. affinis* decreased then along the hierarchical typology indicating that it was a generalist (core) species. *E. affinis* was more abundant in the maximum turbidity zone in winter and spring but displayed a second peak of abundance at 15 during summer (Fig 8). *Neomysis integer* was present all year round mainly in the maximum turbidity zone but was more abundant in July. Finally, 5 taxa were representatives of the maximum turbidity zone (0.5-5). Among them, we found again *Eurytemora affinis* and *Neomysis integer* (which reached here its maximal IndVal value) and new taxa such as *Bosmina longirostris*. More surprisingly, typically freshwater cladocerans belonging to the genus *Daphnia* were also identified as indicator taxa for this maximum turbidity zone reaching their maximal Indval values.

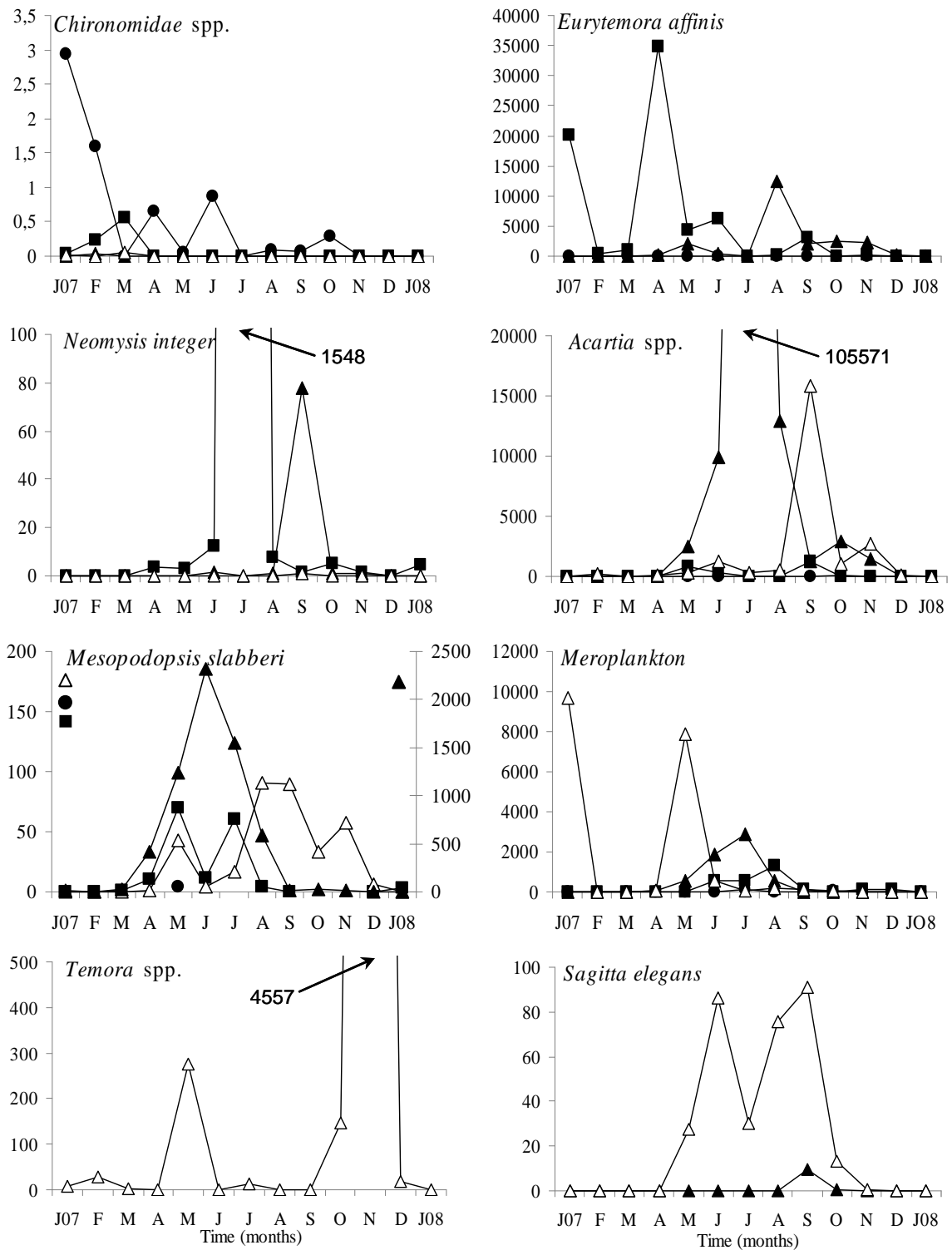


Fig. 2.8 Spatio-temporal distribution of the main indicator species of the different areas of the Charente estuary (ind m⁻³). Please note the different scales used. Freshwater area (solid circles), maximum turbidity zone (0.5-5, solid squares), 15 (solid triangles), 25 (open triangles). For clarity's sake, arrows indicate extreme values. *Mesopodopsis slabberi*: left axis (freshwater, MTZ, 25), right axis (15).

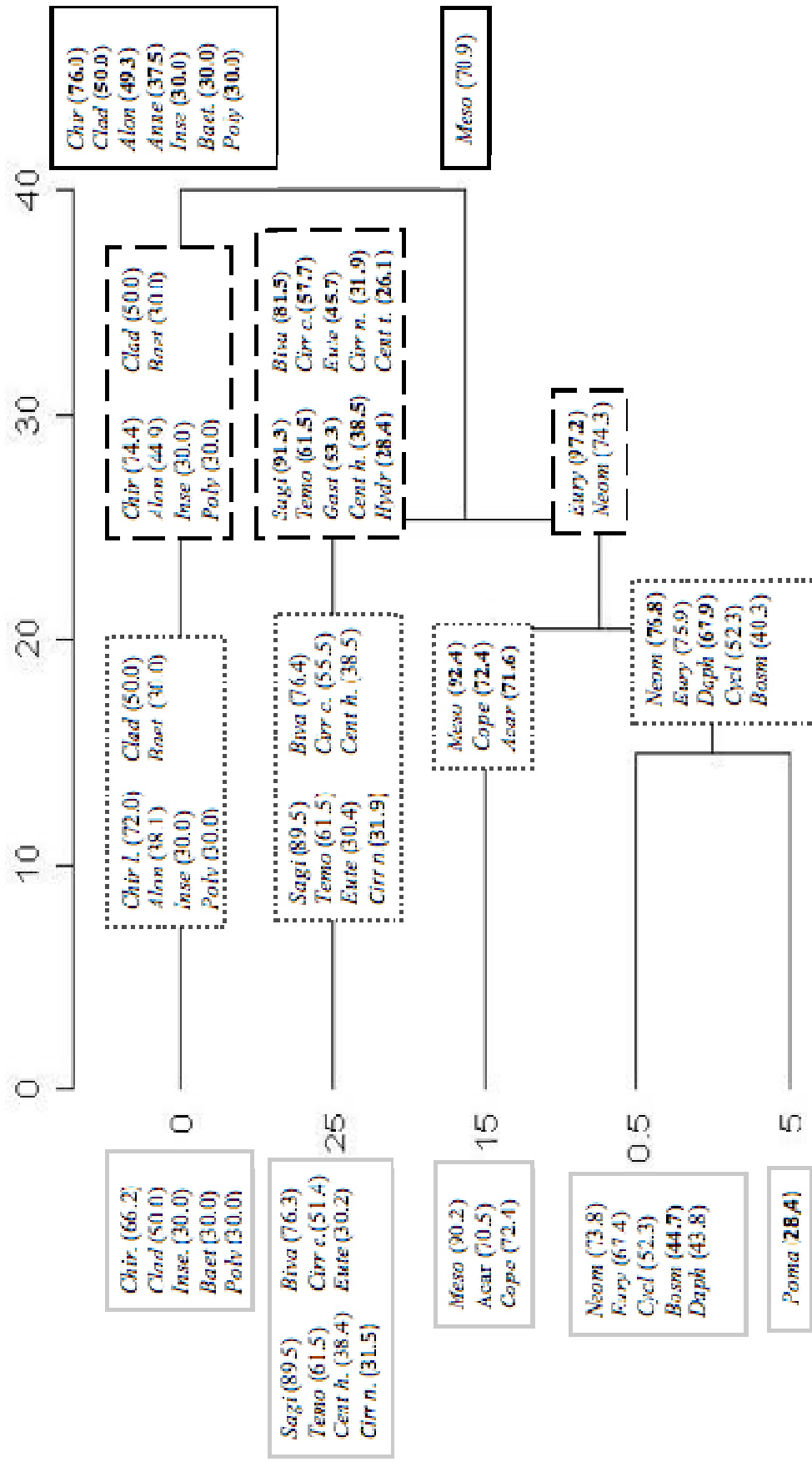


Fig. 2.9 Indicator taxa for each hierarchical level of the dendrogram obtained by the regionalization procedure using zooplankton abundances. IndVal values are shown in brackets. Bold values indicate the highest IndVal values for each taxa. *Acar*, *Acartia* spp.; *Alon*, *Alona* sp.; *Anne*, Annelida; *Baet*, Baetidae; *Biva*, Bivalvia; *Bosm*, *Bosmina longirostris*; *Cent h.*, *Centropages hamatus*; *Cent t.*, *Centropages typicus*; *Chir*, Chironomidae; *Chir l.*, *Chironomidae*; *Cirr c.*, *Cirripedia nauplius*; *Clad*, Cladocera (others); *Cope*, Copepoda (others); *Cycl*, Cyclopoida; *Daph*, *Daphnia* spp., *Eury*, *Eurytemora affinis*; *Eute*, *Eurytemora acutifrons*; *Gast*, Gastropoda; *Hydr*, Hydrozoa; *Inse*, Insecta (others), *Meso*, *Mesopodopsis slabberi*; *Neom*, *Neomysis integer*; *Poly*, *Polyphemus* sp.; *Poma*, *Pomatochistus* spp. larvae, *Sagi*, *Sagitta elegans*; *Temo*, *Temora* spp.

3.2.4 Environmental influence on the zooplankton community structure

The CCA allowed us to quantify the species-environment relations (Table 3). Altogether, the five considered environmental variables explained 24.4% of the variance of the species organisation (permutation test, $p=0.005$). The first two axes were the only significant components and explained 57% of the total canonical inertia. The permutation tests performed for each environmental parameter demonstrated that salinity, temperature, SPM and river flow but not Chl *a* were significant in explaining the ordination.

Tab. 2.2 Summary of the Canonical Correspondence Analysis performed on the zooplankton matrix with 5 environmental variables used as constraints. The two first components (axis I and II) represented 57% of the canonical inertia. Results of the permutation tests (p -values) for the significance of all terms together (first row), for individual axis and for each environmental variable are also shown

| | | |
|---|----------------------|-------------------------|
| % of variance explained by the selected environmental variables | | 24.4 ($p=0.005^{**}$) |
| Eigenvalues for significant constrained axis | Axis I | 0.45 ($p=0.005^{**}$) |
| | Axis II | 0.12 ($p=0.03^*$) |
| Environmental variables (p -values) | Temperature | 0.002 ^{**} |
| | SPM | 0.011 [*] |
| | River discharge | 0.005 ^{**} |
| | Salinity | 0.001 ^{***} |
| | Chlorophyll <i>a</i> | 0.748 |

* ($p<0.05$), ** ($p<0.01$), *** ($p<0.001$)

4. Discussion

4.1 Understanding the biotope: spatio-temporal variability of environmental parameters

The Charente estuary could optimally be divided into three different areas:

- (i) A freshwater area characterized by low SPM, Chl *a* and Phaeo concentration. SPM was mainly composed of fresh organic matter as revealed by the low POC/Chl *a* ratio and Chl *a* remaining most of the time higher than Phaeo. Those results agreed with those obtained by Auguet *et al.* (2005) in the same area of the Charente estuary, although Richard *et al.* (1997) have measured higher Chl *a* concentration in the riverine end-member of this estuary during spring and summer (from 3.3 to 19.1 $\mu\text{g.l}^{-1}$).
- (ii) A well-defined maximum turbidity zone (stations 0.5 and 5), where the highest SPM concentrations were measured all year round (up to 3.5 g l^{-1} in November at 0.5). Such surface concentrations were way higher than those reported in the great majority of North-

Atlantic estuaries (Table 1). Mean SPM concentration in the Charente estuary for the whole salinity gradient over one year (425 mg l^{-1}) appeared even higher than those measured in the Gironde estuary, one of the most turbid in Europe (350 mg.l^{-1} , Abril *et al.*, 2002). Despite such high SPM load, Chl *a* concentrations were similar to those measured in other less turbid European estuaries (Rhine, Thames, Elbe, Ems and Douro) and largely exceeded the Gironde ones (Lemaire *et al.*, 2002). Nevertheless, they were under those measured in the Scheldt or Loire estuaries (Table 1). The same feature was observed with the POC content ($3.2 \pm 1.3 \%$ SPM, Table 1), which is high as compared with values measured in the MTZ of the Gironde estuary (1-1.5%, Abril *et al.*, 2002).

(iii) A downstream area (stations 15 and 25) characterized by a clear autochthonous phytoplankton bloom as indicated by high Chl *a* from April to September with a peak in June at 15 ($14.2 \mu\text{g.L}^{-1}$). The turbidity was quite low in spring as a result of the expulsion of the bulk of suspended matter during high river discharge in March. Increasing light penetration allowed thus planktonic primary production. During the rise of the bloom (April to June), the contribution of fresh phytoplankton within total POM was large as compared to detrital or degraded material (POC/Chl *a* ratios around 200).

The seasonal pattern of environmental parameters included three contrasted periods. The winter period (from January to March 2007) was characterized by increasing river flow and low surface water temperature. At the beginning of this flood period, the river drained a lot of SPM of terrestrial origin (mainly detrital vegetal matter). Then, SPM decreased all along the estuary as particles were expelled seaward. During spring and early summer, SPM remained quite low and increasing daylight and temperatures allowed the development of phytoplankton in higher biomasses. Finally, SPM increased drastically during late summer and autumn as a result of tidal resuspension of the bed sediments, especially within the MTZ. Moreover, the decreased river flow prevented the export of SPM downstream. Turbidity limited planktonic primary production and SPM was thus mainly composed old low reacting particles. According to Lemaire *et al.* (2002), the pigment distributions along the salinity gradient of nine European estuaries can be described according to three main patterns: (a) upstream maximum with decrease seaward (Douro, Ems, Loire), (b) autochthonous estuarine bloom above salinity 15 (Elbe, Gironde in spring-summer), and (c) maximum pigment concentration within the MTZ (Thames or Scheldt). Our results suggested that the Charente estuary perfectly matched the last two patterns according to season: pattern b in spring-early summer with a phytoplankton bloom in June and pattern c during autumn and winter in spite of very high turbidity.

Tab. 2.3 Main characteristics (abiotic environment and zooplankton) of some selected European estuaries including the Charente estuary. Specific richness: uniformized number of species at the lowest common taxonomic level (bold) – maximum number of species (independently of the sampling gear used and taxonomic precision). All data from literature, except for the Charente estuary (this study): (1) Abril *et al.* 2002, (2) Mouny and Dauvin (2002), (3) David *et al.* (2005), (4) Vieira *et al.* (2003), (5) Sautour and Castel (1995a), (6) Garnaud *et al.* (2002), (7) Le Hir *et al.* (2001), (8) Sottolichio and Castaing (1999), (9) Irigoien and Castel (1997), (10) Marques *et al.* (2007), (11) Bodineau *et al.* (1998), (12) Etcheber *et al.* (2007), (13) Garnier *et al.* (2008), (14) Tackx *et al.* (2004), (15) Azemar (pers. com.), (16) Mouny (1998), (17) David (pers. com.), (18) Marques *et al.* (2006).

| | Charente | Scheldt | Seine | Gironde | Mondego |
|---|----------------------------------|--|-------------------------|---------------------------------|---|
| Total area (km ²) | ~30 | 260 (1) | 150 (2) | 625 (3) | 3.3 (4) |
| Tidal flat area (% total area) | 30 | 18 (5) | / | 8 (5) | / |
| Basin area (km ²) | 10 000 | 21 600 (1) | 78 650 (2) | 71 000 (1) | 6 700 (4) |
| River discharge (m ³ s ⁻¹) | 80 | 120 (1) | 420 (6) | 1000 (1) | 85 |
| SPM (MTZ) (mg L ⁻¹) | 700 (to > 3000) | 60-400 (1,5) | 30-600 (to >1000) (2,7) | 500 (to >5000) (3,5,8,9) | 15-30 (10) |
| POC (MTZ) (% SPM) | 2-9 | 4-11 (1) | 2-4 (11, 12) | 1.5 (1, 12) | / |
| Chl a (MTZ) (µg L ⁻¹) | 0.6-7.3 | 2-220 (1) | 0.8-30 (13) | 0.3-2.4 (1,9) | 3-11 (10) |
| Specific richness | 51-78 | 43-108 (14,15) | 41 (16) | 42 (17) | 55-85 (18) |
| Cladocerans and cyclopoida? | yes | yes | yes | scarce | yes |
| Structuring parameters | Salinity, temperature, SPM, flow | Salinity, temperature, Si, NH ₄ , pH, flow (15) | Salinity (16) | Salinity, temperature, SPM (17) | Salinity, transparency, temperature, NH ₃ (18) |

According to Fichez *et al.* (1992), the productivity of well-mixed estuarine waters should not be neglected on the sole account of turbidity. In such turbid systems, the mixing depth is indeed assumed to be the main parameter controlling phytoplankton development (Grobbelaar, 1985). For example, significant planktonic primary production has been demonstrated in the Great Ouse or Scheldt estuaries (Fichez *et al.*, 1992; Kromkamp *et al.*, 1995). However, SPM in those estuaries were clearly lower than those measured in the MTZ of the Charente or the Gironde estuaries where the euphotic zone is extremely thin if not inexistent. For the Gironde, Irigoien and Castel (1997) proposed three alternative hypotheses: (i) retention and accumulation of riverine phytoplankton in the MTZ, (ii) algal heterotrophy and (iii) inputs from tidal flats. The low Chl *a* measured all year round in the freshwater area seemed insufficient to corroborate the first hypothesis. Algal heterotrophy, as suggested by Cole *et al.* (1992) could be a relevant explanation. Indeed, approximately 90% of the total Chl *a* in the Charente estuary is associated with the <20 μ m fraction of the SPM (Modéran, unpublished data), which could be mainly composed of flagellates. Finally, the most convincing explanation could be the resuspension of benthic epipellic diatoms produced on the wide mudflats extending all along the Charente estuary (as far as St-Savinien's dam). In the Ems-Dollard estuary, previous studies have evaluated that over 30% of the total Chl *a* in the water column was due to suspended microphytobenthos (de Jonge and van Beukesom, 1992), even reaching 60% in the upper reaches. As the tidal flats in the Charente estuary account for about 30% of the total surface as compared to 8% in the Gironde, microphytobenthos resuspension could thus explain the higher Chl *a* and POC concentrations measured in the Charente estuary in spite of quite equivalent turbidity (Table 1).

4.2 Zooplankton community structure

In the Charente estuary as in many other estuarine and coastal areas, calanoid copepods (mainly *Eurytemora* and *Acartia*) obviously dominated the zooplankton community (Baretta and Malschaert, 1988; Taylor, 1993; Sautour and Castel, 1995a; Mouny and Dauvin, 2002; Marques *et al.*, 2006). Meroplanktonic forms, cladocerans and mysid shrimps were also important components of plankton in this estuary. Mysidacea are usually considered as suprabenthic organisms except in estuaries where strong tidal currents are reported, *e.g.* Seine (Mouny *et al.*, 1998) and Gironde (David *et al.*, 2006). Concerning diversity, the planktonic community of the Charente estuary perfectly matched the Remane diagram (Remane, 1934) with the highest values of both diversity and equitability index being observed in the freshwater and polyhaline areas (25) and the lowest values being observed in the oligohaline

area (MTZ). Both spatial and temporal decreases in diversity were related to the dominance of *Eurytemora affinis* or *Acartia* spp. and to their peaks of abundance.

4.2.1 Spatial structure

The results of the CCA analysis clearly demonstrated that salinity was the main factor affecting zooplanktonic species distribution in the Charente estuary. Such results are in line with those obtained in a wide range of European estuaries (Baretta and Malschaert, 1988; Taylor, 1993; Soetaert and van Rijswijk, 1993; Mouny and Dauvin, 2002; Tackx *et al.*, 2004; Marques *et al.*, 2007) and justify the lagrangian sampling strategy. Estuarine zooplankters tend to occupy relatively well-defined salinity ranges in relation to their own osmoregulatory abilities and/or to other ecological features that coincide with particular parts of the salinity gradient (SPM concentration, food availability). The maximum turbidity zone is known to play an important role on zooplankton distribution in highly turbid estuaries (Castel, 1993; Sautour and Castel, 1995a). Very high SPM concentrations encountered in the upstream area of the Charente estuary act as a physical barrier that could restrain the upstream and downstream distribution of some planktonic taxa as in the Gironde estuary. We have identified and characterized one freshwater assemblage and three downstream assemblages that were quite similar in terms of specific composition to those observed in other estuaries:

(i) a limnetic zone characterized by insecta larvae (mainly chironomidae larvae) and freshwater cladocerans (*Alona* spp., *Polyphemus* sp., *Ceriodaphnia* spp.) consistent with observation in the Scheldt (Tackx *et al.*, 2004; Van den Meersche *et al.*, 2009), Seine (Mouny and Dauvin, 2002) or Mondego estuary (Marques *et al.*, 2007)

(ii) a downstream area (station 25) corresponding to the polyhaline zone of the Venice system (Anonymous, 1959) and essentially characterized by euryhaline species: the calanoid copepods *Temora* spp. and *Centropages* spp., the chaetognath *Sagitta elegans*, the marine cladocerans *Podon* spp. or the harpacticoid copepod *Euterpina acutrifons*. This later species is known to dominate the zooplankton community of the Marennes-Oléron bay during algal blooms (Sautour and Castel, 1995b). Meroplanktonic organisms were also reported in the polyhaline area of the Seine and Scheldt estuaries (Mouny and Dauvin, 2002; Soetaert and van Rijswijk, 1993). Moreover, the Charente estuary is directly connected to the Marennes-Oléron bay, which is a major oyster-producing area in France with a stock of about 100 000 t of cultivated oysters (Gouletquer and Héral, 1997) and 14 000 t of various un-cultivated other mollusks (Sauriau, 1987). During reproduction period a significant part of the larvae is

likely to join the locally produced meroplankton and to be transported to the inner estuary because of tidal advection and decreasing freshwater discharge.

(iii) the station 15 characterized by the calanoid copepod *Acartia* spp. and the mysid shrimp *Mesopodopsis slabberi*.

(iv) the maximum turbidity zone (stations 0,5 and 5) characterized by *Eurytemora affinis* and *Neomysis integer*.

In the central part of the estuary (oligohaline and mesohaline zones), some species were thus clearly excluded from the well-defined MTZ while some others exhibited here their maximal abundances. *Eurytemora affinis* is a typical brackish copepod abundant in both European (Sautour and Castel, 1995a, Mouny and Dauvin, 2002) and American estuaries (Stiepen *et al.*, 1981). It supports a wide salinity range (Von Vaupel-Klein and Weber, 1975), but was mainly restricted to the low salinity-high turbidity zone in the Charente estuary as observed in Gironde but not in the Seine, Scheldt or Ems estuaries (Sautour and Castel, 1995a; Mouny and Dauvin, 2002). In the Scheldt estuary, *E. affinis* fed selectively on phytoplankton (Tackx *et al.*, 2003). In Gironde, *E. affinis* relied preferentially on phytoplankton than detritus but seemed to have a partially carnivorous diet to meet its daily carbon requirements contrary to *Acartia* spp. (Gasparini and Castel, 1999; David *et al.*, 2006b). *E. affinis* may therefore be adapted to the highly turbid areas while the distribution of *Acartia* spp. would be confined to the downstream areas where they would not be food limited (Irigoiien *et al.*, 1996; Gasparini and Castel, 1999). *Acartia* spp. seemed more reliant on phytoplankton and unable to shift their diet to deal with its low availability in the MTZ. The same feature was observed with mysids: *Mesopodopsis slabberi* is known to display a detritivorous/herbivorous tendency (Froneman, 2001) and a preference of adults for phytoplankton cells >20µm (Jerling and Wooldridge, 1995), while *Neomysis integer* exhibit an omnivorous diet with carnivory tendency that allow them to colonize the upstream area of the estuary (Fockedey and Mees, 1995; David *et al.*, 2006b). The co-occurrence of *N. integer* and *E. affinis* within a narrow salinity range suggested a potential prey-predator link as demonstrated in the Gironde estuary (David *et al.*, 2006b) or in brackish lakes (Aaser *et al.*, 1995).

4.2.2 Temporal variations

As indicated by the CCA, temperature and river flow were significant parameters that controlled species composition and temporal variations of abundance of the zooplankton assemblages. Increase in temperature during spring allowed the development of *E. affinis* in

high abundances: up to 57 000 ind m⁻³ at station 0.5 in April. This was half the maximum abundances observed in the Seine estuary (Mouny and Dauvin, 2002) but 4 to 5 times higher than those observed in the Ems, Scheldt and Gironde estuaries (Sautour and Castel, 1995a). This could be explained by increasing food availability and quality at this period as a result of decreasing SPM concentration following the high river discharge event. Indeed, *E. affinis* did not survive well or produce eggs when feeding on detritus (Heinle *et al.*, 1977; Gasparini *et al.*, 1999). Moreover, *E. affinis* exhibited a second peak of abundance in August at 15. This summer downstream shift of the population could be the result of both (i) SPM critical increase (Castel and Feurtet, 1992) and (ii) intense predation by *N. integer*, which reached high abundances in July within the MTZ (David *et al.*, 2006a). Nevertheless, *E. affinis* is clearly outcompeted by *Acartia* spp. in the mesohaline area (105 000 ind m⁻³ in July just after the phytoplankton bloom). This is one order of magnitude higher than the summer abundances observed in other European estuaries (Sautour and Castel, 1995a; Mouny and Dauvin, 2002). *Acartia* spp. also displayed a second peak of abundances in the polyhaline zone in September that should be related to species succession. Four different *Acartia* species are commonly encountered in European estuaries. *A. bifilosa* and *A. tonsa* are typical estuarine species that have different reproducing periods (spring-summer and autumn respectively: Baretta and Maschaert, 1988; Soetaert and van Rijswijk, 1993; Irigoien and Castel, 1995) matching the observed seasonal distribution of the genus in Charente. The second peak could also be due to the intrusion of *A. clausi* and/or *A. discaudata* in relation to tidal advection (Baretta and Maschaert, 1988; Taylor, 1993).

The second environmental parameter likely to determine seasonality in zooplankton species composition and distribution was indeed river flow. As observed in the Seine or Mondego estuaries, numerous freshwater cladocerans were advected from the fluvial system to the estuary by the freshwater flux (Mouny and Dauvin, 2002; Marques *et al.*, 2006). This was especially true during the high river discharge period, during which *Daphnia* spp. were observed down to the polyhaline area. In this study, *Daphnia* spp. was even identified as an indicator species for the MTZ but not for the freshwater area. Whether this paradox is only the result of continuous inputs from upstream areas associated with entrapment in the MTZ or corresponds to a true estuarine population is rather unclear. Conversely, the strong decrease in freshwater discharge observed in summer-autumn permitted the intrusion of euryhaline species like *Temora* spp. or *Sagitta elegans*. The use of a Lagrangian survey instead of an Eulerian one allowed us to conclude that this entry of neritic species resulted not only from the intrusion of marine waters in the downstream area (Soetaert and van Rijswijk, 1993) but

also from a true shift toward brackish waters. Dauvin *et al.* (1998) suggested that diel vertical migrations could regulate horizontal transport of organisms and promote their retention in the Seine region of freshwater influence. Such mechanism may also contribute to an upstream move with flow and explain how meroplankton organisms gradually reached the oligohaline zone.

Finally, the slight differences observed between the groups defined by means of environmental parameters or zooplankton species suggested that the considered environmental variables should not account alone for the observed structure of zooplankton community. Besides, only 24.4% of the total inertia in the CCA was attributed to the constrained part of ordination. As discussed earlier, trophic interactions may also govern the spatio-temporal distribution of zooplankton in the Charente estuary.

4.3 Estuaries: ecotones or ecoclines? A “zooplankton” view-point

Yarrow and Marin (2007) have proposed a conceptual cluster analysis of the different notions related to ecological boundaries and concluded that “lower-level concepts” such as ecotone or ecocline (widely used in terrestrial landscape ecology) could be useful to study particular systems and allow the formulation of operational definitions for management issues. According to van der Maarel (1990): (i) an ecotone (Livingston, 1903) is an environmentally stochastic stress zone (tonus = stress) while (ii) an ecocline (Whittaker, 1960; van der Maarel and Westhoff, 1964) is a gradient zone which is relatively heterogeneous but environmentally more stable.

Only few attempts have been made to define the nature of ecological boundaries in estuaries: is either the ecotone or the ecocline model the suitable representation of an estuary at the landscape scale? Using a macrobenthos data set of the Thames estuary, Attrill and Rundle (2002) proposed a new two-ecocline model (from sea to mid-estuary and from river to mid-estuary) and redrew the Remane diagram by removing the estuarine species. Greenwood (2007) demonstrated that nekton community structure supported this two-ecocline model. With regard to its zooplankton composition the Charente estuary corresponds better to an ecotone-ecocline model. First, the area between the sea and the lower limit of the MTZ represents a gradient zone (salinity) with a clear spatial succession of species assemblages, perfectly matching the concept of ecocline. Moreover, van der Maarel (1990) highlighted the existence of a secondary factor in ecocline that acts at a different scale and influences the overall gradient while preserving all the transitional states. This further factor could be the freshwater fluxes whose seasonal variations lead to longitudinal moves of the whole salinity

gradient and associated communities. Additionally, the MTZ could be considered to some extent as an ecotone since it is an environmentally stressful narrow ecological and spatial zone between the freshwater community and the previously defined ecocline. The low-salinity stations were indeed clustered as a single unit in both dendrograms (based on environmental parameters and zooplankton taxa, Fig. 3). The high SPM concentrations recorded in this area appeared as an intense environmental stressor that fit in well with the concept of ecotone. Besides, the detailed definition of an ecotone by van der Maarel (1990) underlines the existence of a temporal succession of different but relatively homogenous communities as a result of strong environmental variations. In our study, we have identified at the annual scale both *Eurytemora affinis* and *Daphnia* spp. as indicator species for the MTZ. In fact, the strong seasonal variations in river discharge and SPM concentration have led to a time succession of different species assemblages providing supplementary evidence for the existence of an ecotone in the upstream part of the salinity gradient. From a zooplankton view-point, ecocline characteristics seem to be a general feature of European estuaries as salinity is always the main factor affecting species distribution (Table 1), while the existence of an upstream ecotone could be more site-dependant and result from various stressor: e.g. SPM load in the Gironde estuary (Castel, 1993) or dissolved oxygen concentration in the Scheldt estuary (Appeltans, 2003).

Attrill and Rundle (2002) or Greenwood (2007) did not totally reject the potential existence of ecotones at the extremities of the salinity gradient. Nevertheless, their studies essentially provided strong evidences for two ecoclines. Macrobenthic or nektonic biological models display different mode of life as compared to planktonic ones. In the study of Attrill and Rundle (2002), the former were mainly sedentary infauna or small macrofauna with limited mobility. The later were essentially mobile fishes or large macroinvertebrates which are likely to exhibit different seasonal migration patterns. In addition, those studies focussed only on organism distribution and it was thus difficult to identify relevant environmental factors (other than salinity) likely to control this distribution and to justify the adoption of a particular concept. Therefore, fitting the concepts of ecotone and ecocline to estuaries could not only be site-specific (Yarrow and Marin, 2007) but also “compartment-specific” as considering different biological models (and/or eulerian or lagrangian frames of reference) can lead to different views of the system at the landscape scale. Despite a limited number of sampling stations, the use of a Lagrangian survey has thus provided useful information on the nature of ecological boundaries in estuaries by avoiding some problems inherent to Eulerian strategies (i.e. confuse conclusions due to the continuous movement of water masses and

unequal sampling of these water masses over seasons for some Eulerian surveys with too restricted sampling areas and low number of sampling stations). Additional studies involving larger datasets for contrasting estuarine systems are now required to propose a unified theoretical framework that will allow us to compare more easily and directly the structure and functioning of estuaries.

5. Conclusion

This study has expanded our knowledge about the relationship between zooplankton distribution and the spatio-temporal patterns of environmental parameters in estuarine systems. Our results showed good similarity in spatial patterns with eulerian surveys involving numerous sampling stations and subsequent additional costs for sample processing. While the composition of the zooplankton community in the Charente estuary was in good agreement with other European systems, SPM concentration appeared here as a key structuring factor corroborating previous observations in another highly turbid estuary, the Gironde. The Charente estuary displayed both ecocline and ecotonal characteristics: there was a longitudinal succession of species assemblages from the low salinity zone to the sea and a well-defined and stressful MTZ that separate this ecocline from a homogenous freshwater system. These results could potentially help estuarine management because both the ecotone and ecocline could be very sensitive to human activities: e.g. upstream extraction of freshwater for irrigation purposes, or dredging activities in navigation channels.

Moreover, trophic markers such as carbon and nitrogen stable isotopes (Martineau *et al.*, 2004), fatty acids (David *et al.*, 2006b) or a combination of both methods (Van den Meersche *et al.*, 2009) could be useful tools that should be applied in this estuary to test i) if trophic interactions may also govern the spatio-temporal distribution of zooplankton in the Charente estuary and ii) if the presence of *Daphnia* spp. in the MTZ is the result of continuous inputs from upstream areas and entrapment in the MTZ or if it is a true estuarine population.

Future studies in Charente should focus on selected sampling periods (e.g. seasonal frequency) but with a narrower spatial grid to accurately define the salinity ranges occupied by the main species and to closely investigate the transition zone between the MTZ and the freshwater tidal reaches. Numerous zooplankton studies are now available for a wide range of estuaries with contrasting morphological, environmental and anthropogenic backgrounds. As proposed by Mouny and Dauvin (2002), time has come to collect all available data for some meta-analysis that may allow us to define biologically relevant salinity zones (Bulger *et al.*,

1993). Souissi's regionalization method (Souissi *et al.*, 2000) combined with INDVAL (Dufrêne and Legendre, 1997) could be useful tools to address this issue because they integrate temporal variations in an optimal spatial division of the study area.

Conclusion : de la structure de communauté au fonctionnement

L'objectif de ce chapitre était de proposer une première étude de la structure de la communauté zooplanctonique dans l'estuaire de la Charente par le biais d'une stratégie d'échantillonnage lagrangienne. La méthode de régionalisation (Souissi *et al.*, 2000) a dans un premier temps été appliquée à la matrice de données environnementales et a permis de définir 3 masses d'eau caractérisées par des contextes environnementaux contrastés : la zone intertidale d'eau douce à faible turbidité et faible biomasse phytoplanctonique, la zone de maximum de turbidité (MTZ) caractérisée par des concentrations en matières en suspension extrêmement élevées, et la zone avale caractérisée par l'occurrence d'un bloom phytoplanctonique printanier et une turbidité moindre (15-25). Quatre assemblages zooplanctoniques distincts ont été identifiés le long du gradient de salinité (les stations 15 et 25 étant cette fois séparées). Les variations spatiales et temporelles de la diversité et des abondances zooplanctoniques ont ensuite été mises en relation avec la dynamique des principaux paramètres environnementaux.

L'estuaire de la Charente apparaît comme l'un des plus turbides d'Europe et semble ainsi présenter quelques similitudes avec l'estuaire voisin de la Gironde, dont il diffère cependant par la taille et surtout un pool de matière organique particulière plus important : une teneur en carbone des MES (% PS) plus variable et en moyenne deux fois plus importante qu'en Gironde, des concentrations en chlorophylle *a* nettement plus élevées, spécialement dans le bouchon vaseux. Une part significative de cette biomasse algale en suspension pourrait provenir de la production microphytobenthique se réalisant sur les larges vasières intertidales de l'estuaire qui représentent des surfaces importantes par rapport à un volume relatif d'eau vraisemblablement plus réduit qu'en Gironde.

Les assemblages zooplanctoniques décrits en Charente présentent de grandes similitudes avec ceux des autres estuaires européens, le gradient de salinité apparaissant comme le facteur le plus structurant sur le plan spatial. Toutefois, en Charente comme en Gironde, les très fortes concentrations en MES mesurées dans la zone oligohaline agissent comme une frontière physique qui contrôle la distribution longitudinale des organismes planctoniques : le copépode *Eurytemora affinis* et le mysidacé *Neomysis integer* sont les seuls organismes à coloniser en nombre important la zone de turbidité maximale. Les variations temporelles sont elles principalement contrôlées par la dynamique saisonnière des températures et des débits fluviaux (effet crue important en mars).

Signalons par ailleurs les abondances relativement élevées mesurées pour quelques organismes dominants : *Eurytemora affinis* avec jusqu'à 60 000 ind/m³ au printemps présente des abondances maximales plus élevées que dans les autres estuaires (exception faite de la Seine), de même qu'*Acartia* spp., dont les abondances maximales sont 10 fois plus élevées que dans les autres systèmes européens (jusqu'à 105 000 ind/m³ en juillet).

Ces résultats nous ont conduits à proposer un point de vue lagrangien sur les concepts de frontière écologique appliqués aux estuaires. Les termes d'écotone ou d'écocline par exemple, sont en effet bien souvent employés pour qualifier les estuaires (parfois à tort) sans justification ou énoncé clair des définitions adoptées (qui pourtant sont nombreuses et ont énormément évolué avec le temps comme le rappellent Yarrow et Marin, 2007). Comme souvent dans l'étude de systèmes aussi dynamiques et complexes que les estuaires, qui nécessitent par nature un abord multidisciplinaire (donc l'intervention de chercheurs d'horizons thématiques variés, possédant leur propre vocabulaire), il apparaît nécessaire de s'accorder sur les définitions. Peu d'études ont à ce jour réellement cherché à proposer et tester en estuaire ces modèles conceptuels issus de l'écologie des paysages. Les résultats acquis en Charente, s'ils ne permettent pas à l'heure actuelle de rigoureusement tester ces hypothèses, apportent un éclairage nouveau (assemblages zooplanctoniques) qui semble contraster avec les conclusions d'Attrill et Rundle (2002), basées sur les assemblages macrozoobenthiques. Ces auteurs concluaient à l'existence d'une double écocline (*i.* du milieu marin « bénin » pour les espèces d'origine marine vers l'estuaire moyen et *ii.* du système fluvial, bénin pour les espèces dulcicoles à l'estuaire moyen, Fig. 1.10).

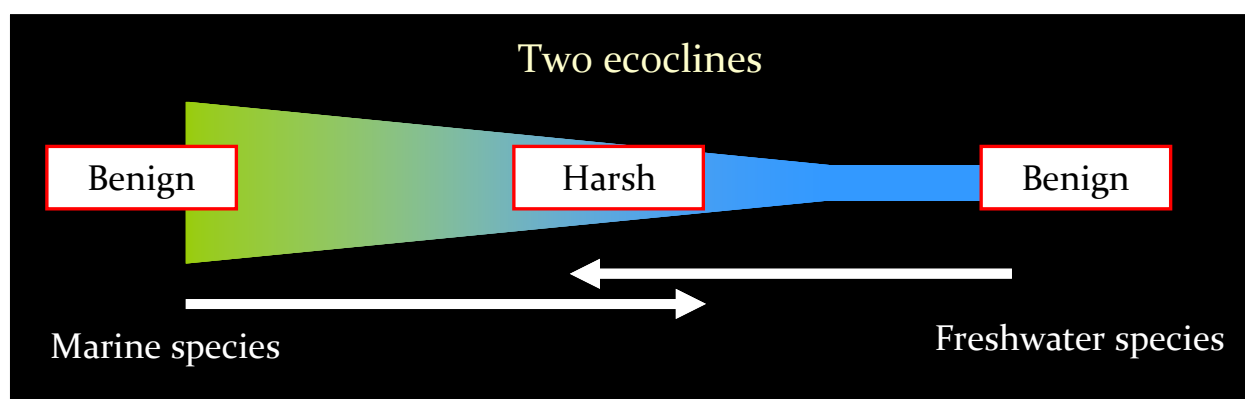


Fig. 2.10 Frontières écologiques en estuaire: modèle conceptuel à double écocline tel que proposé par Attrill et Rundle (2002) pour la communauté macrozoobenthique de l'estuaire de la Tamise.

Or, d'un point de vue « zooplanctonique » il semble exister une écotone dans les estuaires turbides comme la Charente ou la Gironde, ou dans les estuaires présentant une très

nette zone appauvrie en oxygène dissous (comme l'Escaut), qui séparerait effectivement une écocline (du système marin au front de salinité) d'un système dulcicole plus homogène et stable dans le temps (Fig. 2.11).

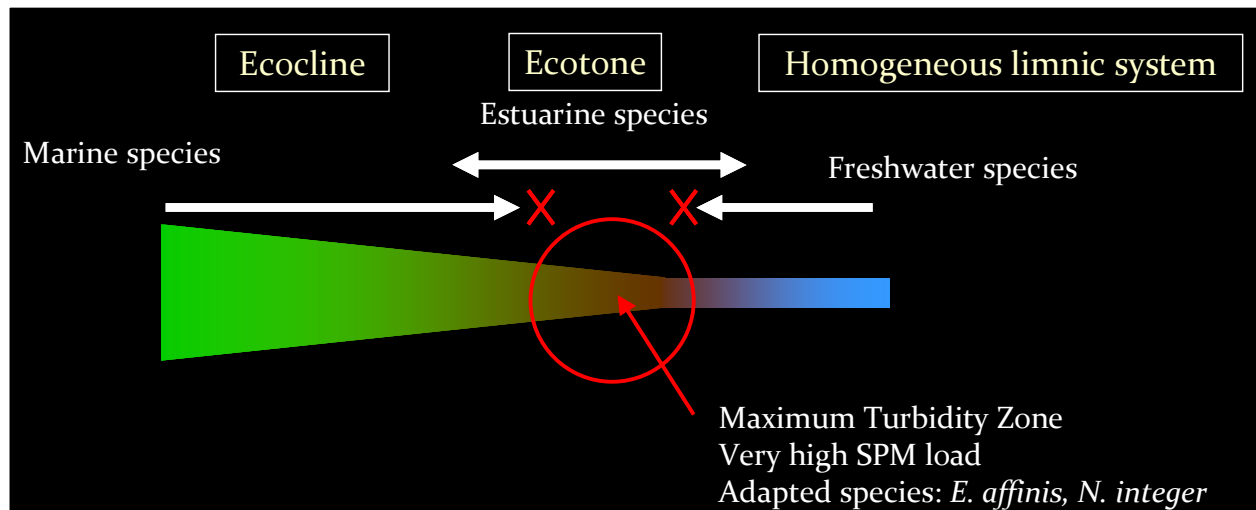


Fig. 2.11 Frontières écologiques en estuaire: modèle conceptuel tel que proposé à la suite de la présente étude pour la communauté zooplanctonique d'un estuaire turbide, la Charente.

Le débat scientifique à propos des frontières écologiques en estuaire est souvent centré sur la question récurrente de l'existence ou non d'espèces véritablement estuariennes (Remane, 1934 ; Attrill et Rundle, 2002). En Seine, le faible pourcentage de taxons d'invertébrés aquatiques présents uniquement dans la zone de richesse spécifique minimale (par comparaison au pourcentage de taxons exclusivement rencontrés dans les assemblages amont et aval) a par exemple été interprété par Ruellet et Dauvin (2008) comme un argument en faveur du modèle de double écocline. Ceci introduit dans une certaine mesure la notion de diversité β , c'est-à-dire la variation de composition spécifique entre sites/zones, souvent le long d'un gradient environnemental. Dans le cas des hypothèses liées aux frontières écologiques en estuaire, la caractérisation de cette diversité β (quantifier la variation de composition spécifique entre zones) pourrait importer moins que le rythme même de changement de composition spécifique le long du continuum estuarien. Plusieurs indices ou méthodes statistiques ont été développés ou appliqués dans l'objectif de déterminer cette diversité β : indices de Sorensen (1948) ou de Whittaker (1960), analyse factorielle des correspondances détendancée (AFCd) et normalisation des distances statistiques ainsi obtenues par une variable conservative (par exemple distance géographique, Wagner, 1999). Ce dernier type d'analyse permettrait de détecter et d'interpréter objectivement toute

accélération dans le rythme de changement de composition spécifique, par exemple le long d'un gradient géographique (benthos) ou halin (plancton).

Toutefois, ce type de questionnement quant à la nature des frontières écologiques en estuaire ne peut rester uniquement descriptif et seulement basé sur l'étude de la distribution longitudinale des organismes et des indices de diversité associés. Les frontières écologiques présentent, entre autres propriétés émergentes, la capacité de contrôler les flux entre les systèmes qu'elles séparent, plus homogènes et relativement stables dans le temps. Ces flux peuvent par exemple correspondre à des déplacements d'organismes ou à des flux de matière organique, de nutriments, éventuellement de contaminants... Le cas des cladocères du genre *Daphnia*, identifiés comme indicateurs de la zone de turbidité maximale, a par exemple été abordé dans le chapitre précédent. S'agit-il d'une véritable population « estuarienne » capable d'exploiter la matière organique disponible localement et de se maintenir durablement en amont du gradient de salinité ? Ces organismes sont-ils simplement transportés par le flux d'eau douce jusqu'au gradient de salinité ?

Par ailleurs, les paramètres environnementaux mesurés dans ce premier chapitre ne suffisent pas à eux seuls à expliquer la dynamique spatio-temporelle du zooplancton. Les relations trophiques (plasticité ou sélectivité trophique, compétition, prédation) pourraient également contribuer à la structuration des assemblages zooplanctoniques.

L'objectif du troisième chapitre sera donc de caractériser la matière organique particulière dans chaque zone identifiée au chapitre 2 et pour chaque « grande saison » (hiver, printemps, été-automne), d'en identifier les sources principales et leur devenir dans le réseau trophique planctonique. Cette étude sera focalisée dans un premier temps sur 5 espèces dominantes du zooplancton (et suprabenthos) estuarien : les copépodes *Eurytemora affinis* et *Acartia* spp., les mysidacés *Neomysis integer* et *Mesopodopsis slabberi* et les cladocères *Daphnia* spp.

Chapitre 3

How to optimize organic matter exploitation in a highly turbid environment? Planktonic food web in the Charente estuary, France

Article soumis: Estuarine Coastal and Shelf Science

Chapitre 3 How to optimize organic matter exploitation in a highly turbid environment? Planktonic food web in the Charente estuary, France

Julien Modéran, Valérie David, Pierre Bouvais, Pierre Richard and Denis Fichet

Abstract

Estuaries are highly dynamic systems where multiple organic matter sources coexist and where complex biogeochemical processes greatly affect their fate. Although zooplankton plays a key role of in the energy fluxes between primary sources and exploited macrofauna, there is still a critical lack of field information concerning the spatio-temporal variability of the trophic pathways supporting its high biomasses in estuaries. From January 2007 to January 2008, suspended matter, microphytobenthos and zooplankton were sampled along the salinity gradient of the Charente estuary to determine their carbon and nitrogen stable isotope composition. The relative homogeneity of the $\delta^{13}\text{C}$ values of particulate organic matter (POM) all along the estuary (-23.6 to -26.5 ‰ except in March and June, \sim -28.5 ‰) was attributed to physical mixing of marine and terrestrially derived organic matter with the great load of tidally resuspended particles. The five zooplankton taxa analysed displayed a wide range of $\delta^{13}\text{C}$ (from -34.9 to -17.4 ‰) and $\delta^{15}\text{N}$ values (3.4 to 15.2 ‰) over the year, providing strong evidences for high selectivity toward different organic matter sources and reinforcing the idea that a spatio-temporal succession of species assemblages lead to multiple trophic pathways and may stabilize the estuarine trophic network. The high $\delta^{15}\text{N}$ values displayed by *Eurytemora affinis* in the maximum turbidity zone were believed to reflect a higher carnivorous tendency as a functional response to the strong decrease of phytoplankton availability. Conversely, *Acartia* spp. appeared unable to shift their diet in the same way and was thus unable to colonize upstream areas. Stable isotope analysis also revealed that *Mesopodopsis slabberi* mostly relied on fresh phytoplankton and microphytobenthos while *Neomysis integer* displayed a clear carnivorous tendency toward copepods, at least during the warm period. Additionally it provided evidences for passive (downstream advection of freshwater cladocerans with river runoffs) and active (coast-estuary seasonal migration of *M. slabberi*) longitudinal moves in estuarine organisms.

1. Introduction

Estuaries provide various goods and services to man - mainly nutrient cycling, disturbance regulation, food production and habitat for resident and transient populations, contributing to 33% of the economical value of coastal zones for only 6% of their area (Costanza *et al.*, 1997). Unfortunately, they also are under natural and anthropogenic pressures: climate change, intense fisheries, industrial activities (McLusky and Elliott, 2004; David *et al.*, 2007) causing biodiversity depletion and water quality degradation (Lotze *et al.*, 2006) Such stresses could act on the trophic web functioning by decreasing the diversity of trophic flows and thus affect the resilience of such systems (Lobry *et al.*, 2008). Even if management of estuaries is thus necessary to preserve these provided services to man, the understanding of the trophic web functioning is confronted with the “Estuarine Quality Paradox” that is to say the difficulty to deconvolute the effects of anthropogenic to natural stress seeing that biological communities are well-adapted to both pressures (Dauvin, 2007; Elliott and Quintino, 2007).

Estuarine ecosystems are characterized by i) strong hydrological fluctuations directly caused by climatic variations at different time scales (tidal, seasonal and interannual): spatio-temporal instabilities being typically linked to river flows (Jassby *et al.*, 1993; Viitasalo *et al.*, 1995; Loneragan and Bunn, 1999; Kimmerer, 2002) and ii) the low availability of the particulate organic matter (POM) to higher trophic levels, especially in high heterotrophic estuaries (David *et al.*, 2006). High turbidity limits primary production because of light limitation (Irigoien and Castel, 1997). The relative contribution of phytoplankton, which is the most nutritive food source for secondary producers, to total POM is very low in comparison with allochthonous detrital organic matter, weakly directly available for consumers (Froneman, 2001; Van den Meersche *et al.*, 2009). Moreover, the use of this low-quality POM seems to be optimised by the multiplicity of the trophic transfers, stabilizing thus the trophic network through a spatio-seasonal succession of species (Lobry *et al.*, 2008).

As secondary producers, zooplankton plays a key role between continental inputs and exploited macrofauna thanks to its high biomasses and productions supporting various vital functions for fishes and shrimps (Elliott and Hemingway, 2002). In North European estuaries, zooplankton composition changes over seasons and is mainly due to calanoid copepods (*Eurytemora affinis* and *Acartia* spp.) and mysids (*Neomysis integer* and *Mesopodopsis slabberi*). *E. affinis* reaches its higher abundances during spring in the oligo-mesohaline area whereas densities of *Acartia* spp. are greatest during summer and restricted to meso and polyhaline areas (Mouny and Dauvin, 2002; David *et al.*, 2005). Although being usually

considered as suprabenthic, mysids represent a significant part of the total zooplanktonic biomass in the water column of estuaries where strong tidal currents are reported (e.g. Gironde, David *et al.*, 2005). *Neomysis integer* is a typical estuarine species mainly localized in the oligo-mesohaline area and particularly the Maximum Turbidity Zone (MTZ; Mees *et al.*, 1995) whereas *Mesopodopsis slabberi* is a coastal marine species commonly encountered in the inner part of temperate estuaries for reproduction and juvenile growth (Hamerlynck and Mees, 1991). Moreover, zooplankton diets seem to be different according to i) species (David *et al.*, 2006); ii) ontogeny (Froneman, 2001) iii) environmental conditions, particularly turbidity (Gasparini and Castel, 1999). Despite its crucial role, only few works have considered the seasonal succession of zooplankton species and few attempts have been made to identify the structure of the planktonic food web on a spatio-temporal scale and on isolated species (Van den Meersche *et al.*, 2009). Most studies are based on the analysis of bulk zooplankton (Bouillon *et al.*, 2000) or focused on the determination of the diet of a single consumer (Lesutiene *et al.*, 2007). Some other studies investigated the spatial or temporal variability of the estuarine planktonic food web but focused only on one season (Deegan and Garritt, 1997), or one area (Martineau *et al.*, 2004).

This study was designed to gain insight into the origins of the suspended particulate organic matter in the Charente estuary and its availability to dominant zooplankton consumers. The main objective was to evaluate how successions of species (temporal and spatial segregation) and food-niche partitioning (trophic segregation, Winkler *et al.*, 2007) could lead to a diversification of trophic pathways in this highly turbid system. Stable isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of riverine and estuarine POM and isolated planktonic consumers were thus determined over one year according to a thorough lagrangian sampling scheme. Stable carbon isotopes are preferentially used to determine the sources of organic matter while stable nitrogen isotopes are more powerful to assess trophic levels (Fry and Sherr, 1984; Minagawa and Wada, 1984; Peterson *et al.*, 1985). This stable isotope approach allowed (i) to present one of the first detailed investigation of both spatial and temporal variability in the use of organic matter sources in an estuarine planktonic food web and (ii) to test whether the strong selectivity suggested by previous studies (Bouillon *et al.*, 2000; Martineau *et al.*, 2004) could be generalized to highly turbid estuaries.

2. Materials and Methods

2.1 Study site

The Charente estuary is located on the French Atlantic coast (Fig. 1). It is the main river discharging into the Marennes-Oléron Bay which is the first oyster producing area in France (Gouletquer and Heral, 1997) and a major nursery ground for juvenile soles in Biscay Bay (Le Pape *et al.*, 2003). This tidally dominated estuary displays a tidal range of 6.5 m at spring tides and is partially mixed under high river discharge condition and well mixed under moderate flow conditions. The asymmetric tide waves lead to constant resuspension of bed sediments and to a well defined Maximum Turbidity Zone (MTZ). Particulate matter concentration often exceeds 1 g l^{-1} at the upstream limit of the salinity intrusion (up to 5.6 gL^{-1} in surface waters, Auguet *et al.*, 2005). The tidal influence is prevented by a dam in Saint-Savinien (50 km upstream from the mouth, Fig. 1).

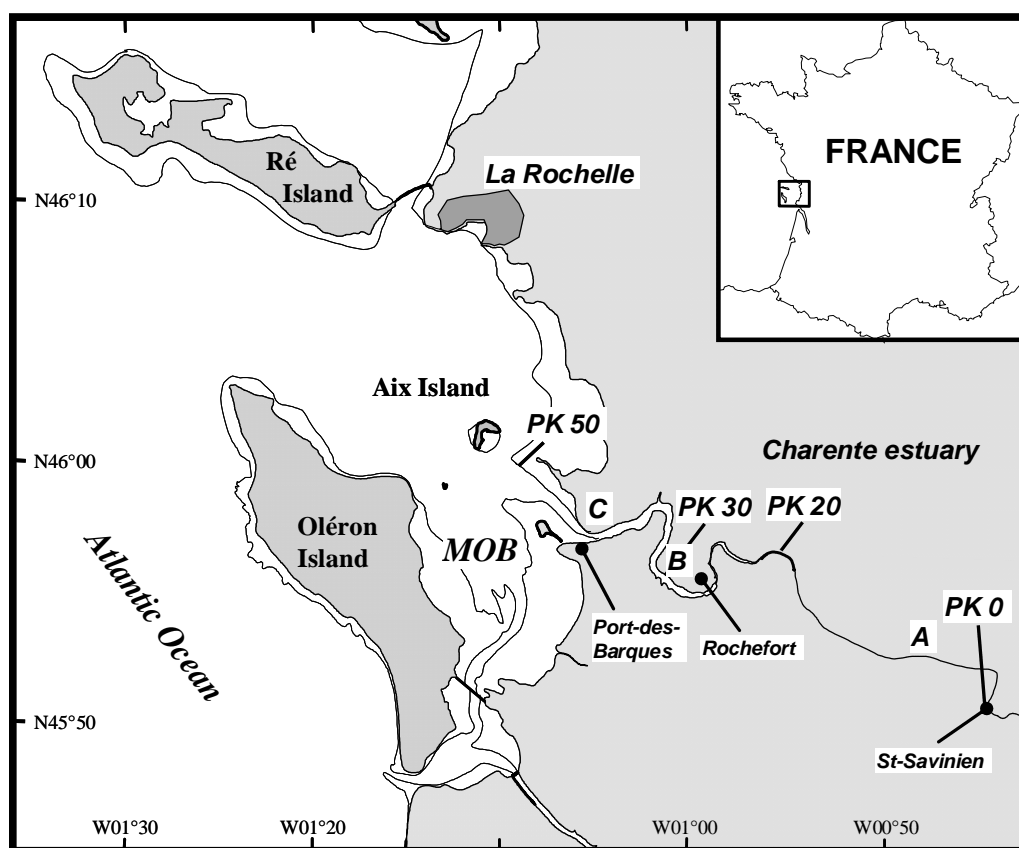


Fig. 3.1 Charente estuary and Marennes-Oléron Bay (MOB). In the upper right corner: general location of the study area in France. The line along the coast indicates intertidal areas. A, B, and C: sampling stations for microphytobenthos. PK: distance (km) from the dam of Saint-Savinien (PK0).

2.2 Sample collection and preparation

As other European estuaries (Soetaert and van Rijswijk, 1993; Mouny and Dauvin, 2002; Tackx *et al.*, 2004), the Charente estuary is characterised by 3 different mesozooplanktonic assemblages along the salinity gradient, corresponding to the MTZ, mesohaline and polyhaline areas (Moderan *et al.*, in press). Three contrasted periods can also be identified over the year (Fig. 2 and Table 1): i) summer-autumn, characterised by extremely low freshwater inputs and high SPM concentration all along the estuary, ii) winter characterised by low temperature and high river discharge, iii) spring with relatively low SPM concentration, increasing temperatures and an intra-estuarine phytoplankton bloom.

The most abundant zooplanktonic species (calanoid copepods, mysids shrimps and cladocerans) and their main food sources were thus collected at 4 stations defined by salinity (PSU) within 3 water masses: stations 0.5 and 5 within the MTZ (oligohaline area), station 15 (mesohaline area) and station 25 (polyhaline area). Additional freshwater samples were collected at approximately 50 km upstream from the mouth to characterize riverine particulate organic matter. Sampling occurred at least every two months from January 2007 to January 2008 for zooplankton and microphytobenthos (MPB) and every month for POM stable isotope analysis (SIA, Fig. 2). A monthly survey was also conducted to assess the spatio-temporal variability of abundance of the selected zooplankton organisms and to measure SPM concentration and composition.

2.2.1 Environmental parameters

Temperature and salinity were recorded using a multiparameter probe (YSI 6600, calibrated before every survey). Daily river flow data were obtained from the Direction Departementale de l'Equipement of Charente-Maritime (HYDRO-MEDD/DE). The most downstream flow measurement station on the river Charente was located at Beillant, approximately 80 km upstream from the estuary mouth (30 km from the dam) that represents about 70% of the overall catchment area. Despite the distance between our sampling area and this station, it provided valuable information about the seasonal dynamic of the river discharge. Indeed, the dam remained always open during periods of high river flow and its main effect was restricted to the low-water levels period, resulting in even lower freshwater inputs to the estuary in summer and autumn.

Water samples were collected within the first meter below the surface using a 10 l Nalgène® bottle, sieved through a 200µm mesh to remove large zooplankters and detritus and

filtered through precombusted Whatman® GF/F glass-fiber filters (0.7 μm). Suspended particulate matter (SPM), particulate organic carbon (POC), chlorophyll *a* (Chl *a*) concentrations were measured according to conventional oceanographic techniques (Aminot and Kerouel, 2004). Triplicate water samples were realised for each parameter. The Chl *a* concentrations were determined by fluorimetry according to the method described by Yentsch and Menzel (1963) with the equations of Lorenzen (1967). The POC to Chl *a* (POC/Chl*a*) ratio was calculated and used as a particulate organic matter quality marker (Parsons *et al.*, 1977). The Chl *a* to SPM ratio (Chl*a*/SPM) was used as an indicator of phytoplankton availability to potential consumer (Irigoiien and Castel, 1995). POM samples dedicated to POC content determination and SIA were immediately freeze-dried and exposed to HCl vapors for 2 h in vacuum to remove carbonates.

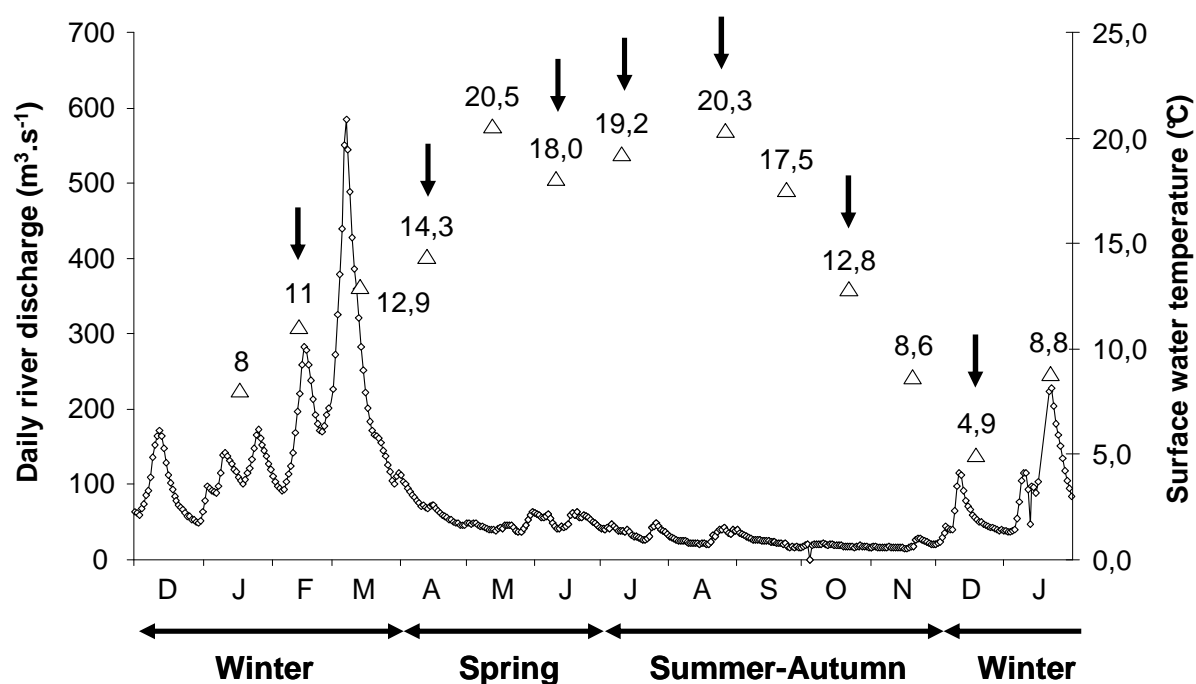


Fig. 3.2 Mean daily river discharge (open circles) measured 80 km upstream from the estuary mouth and surface water temperature (open triangles) measured at Port-des-Barques during each monthly survey. Black arrows indicate cruises when zooplankton samples for stable isotope analysis were collected.

2.2.2 Microphytobenthos (MPB) and zooplankton

MPB was collected on three locations from the freshwater tidal area to the downstream mudflats (sites A to C, Fig. 1) by scraping the surface layer of the sediment (<5mm). Benthic microalgae were then extracted from the sediment following the procedure developed by Couch (1989) and modified by Riera and Richard (1996). Zooplankton was sampled by subsurface horizontal trawls using a WP2 net (200µm mesh size). Monthly samples for identification and count purposes were fixed in 4% seawater/buffered formalin. Determination was performed on at least 100 individuals (Frontier, 1972) and densities were expressed as number of individuals per cubic meter (ind m⁻³). Organisms selected for SIA were pre-sorted in size classes using different sieves (1 mm, 500 µm and 200 µm) and allowed to clear their guts for 2 hours in filtered local water before being frozen and stored at -20°C. Dominant copepods (*Eurytemora affinis* and *Acartia* spp.) and cladocerans with empty guts were handpicked with ultra fine tweezers under a dissecting microscope, rinsed twice in sterile artificial seawater to remove potential adhering particles and placed in a drop of milli-Q water in small tin cups. The telson, endouropods and stomodeum of the two dominant mysids (*Mesopodopsis slabberi* and *Neomysis integer*) were excised before analysis to ensure that carbonates (mainly located in the statocysts and digestive tract) were removed. All samples were then washed with deionised water, freeze-dried and ground. Triplicate samples of at least 100 individuals for copepods (usually 200), 50 for cladocerans and 3 for mysids were analysed each time a species was successfully collected in a station.

2.3 Stable isotope analysis

Stable Isotope Analyses (SIA) were carried out by continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS) with a Delta V advantage Isotope Ratio Mass Spectrometer (Thermo Scientific, Bremen, Germany) coupled with a Flash EA 1112 Elemental Analyser (Thermo Scientific, Milan, Italy). Stable isotopes ratios were expressed as parts per mil (‰) in the standard δ notation relative to the Pee Dee Belemnite standard for carbon and to atmospheric N₂ reference for nitrogen:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ or } \delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000$$

Replicate analyses of international standards (IAEA-N-2, IAEA-NO-3, IAEA-600, USGS 24, NBS-21) gave analytical errors (standard deviation) of less than 0.1 ‰ and 0.2 ‰ for carbon and nitrogen respectively.

2.4 Data analysis

Homoscedasticity and normality of the datasets were assessed by performing Bartlett and Kolmogorov-Smirnov's tests respectively. Since the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values showed significant heterogeneity of variances and significant deviation from the normal distribution, non parametric tests were used (Siegel and Castellan, 1988). The main objectives were to test whether or not the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values differed significantly between taxa and whether or not they displayed seasonal or spatial variations for individual taxon. Kruskal-Wallis tests (KW) followed by multiple comparisons procedures were thus performed. Wilcoxon tests were used for comparisons of two series of paired observations (e.g. comparison of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of *E. affinis* and *A. spp.* collected at the same stations and dates). Mann-Whitney *U* tests were used to compare two independent series of observations (e.g. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of *E. affinis* collected within the MTZ vs. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of *E. affinis* + *Acartia* spp. collected at stations 15 and 25). All tests were performed with the R software (R Development Core Team, 2008). Dual isotopes plots ($\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$) were used to allow graphical identification of the main primary sources of organic matter contributing to the diet of zooplankters and of any trophic interactions among those consumers (competition, predation).

3 Results

3.1 Hydroclimatic conditions

Both river discharge and surface water temperature displayed strong seasonal variations (Fig 2). Surface water temperature ranged from 4.9 to 20.5°C, reaching minimum and maximum values in December and May 2007 respectively. In 2007 the high river discharge period occurred from December to March with a maximal mean daily discharge of 584 m³.s⁻¹. The river discharge was then very low and quite constant from May to November (down to 15 m³ s⁻¹) and remained way below the average water discharge calculated over the last 40 years (76 m³ s⁻¹, Rethoret H., EPTB Charente, pers. com.). This represented a period of stable environmental conditions compared to winter-spring.

3.2 Particulate organic matter sources

3.2.1 Suspended particulate matter quantity and quality

SPM concentrations in surface water displayed extensive seasonal and spatial variations (KW test, $p < 0.001$ and $p < 0.01$ respectively, table 1). The highest values were measured during summer and autumn in the MTZ (up to 3.5 g l^{-1}) and the lowest values were measured in the freshwater and downstream areas (FW, 15 and 25) in winter (Table 1). Chl *a* concentrations remained quite low and ranged from $0.4 \mu\text{g l}^{-1}$ at station 25 in winter to $15.3 \mu\text{g l}^{-1}$ during an intra-estuarine phytoplankton bloom at station 15 in June. The MTZ often displayed the highest Chl *a* concentrations along the salinity gradient (up to $7.4 \mu\text{g l}^{-1}$), except during this spring downstream increase. The Chl*a*/SPM ratio was maximal during the spring phytoplankton bloom at station 15 ($276.9 \mu\text{g g}^{-1}$) and reached its lowest values in the MTZ in summer-autumn when SPM concentration drastically increased. The POC/Chl*a* ratio followed an opposite trend with the highest values being measured in the MTZ in summer-autumn (up to 13 252 in November) and the lowest values measured at downstream stations in June (232 and 271 respectively).

Tab. 3.1 Seasonal characteristics of the <200µm fraction of seston along the salinity gradient of the Charente estuary (mean ± 1 SD, range). Each value is the mean of n monthly triplicate samples in each water masses: FW (freshwater), MTZ (maximum turbidity area, 0.5 and 5), 15, 25. See text for the signification and use of each parameter and ratio.

| Season | Zone | n | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | | [SPM] (g l^{-1}) | | [Chl <i>a</i>] ($\mu\text{g l}^{-1}$) | | Chla/SPM ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | POC/Chla (g g^{-1}) | |
|---------------|------|----|---------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|--|----------|-----------------------------------|-------------|--------------------------------|------------|
| | | | Mean±1SD | Range | Mean±1SD | Range | Mean±1SD | Range | Mean±1SD | Range | Mean±1SD | Range |
| Summer-Autumn | FW | 5 | -29.2±1.7 | -32 -28 | 0.004±0.004 | 0.002-0.009 | 0.8±0.4 | 0.3-1.4 | 333.7±246.3 | 80.8-625.6 | 988±444 | 493-1509 |
| | MTZ | 10 | -24.6±0.7 | -25.6 -23.6 | 1.254±0.88 | 0.135-3.519 | 3.7±1.8 | 1.0-7.4 | 5.3±4.9 | 2.1-16.6 | 6925±3164 | 1909-13152 |
| | 15 | 5 | -25.3±0.8 | -27.8 -24.1 | 0.41±0.212 | 0.056-0.643 | 3.5±1.7 | 1.6-4.9 | 23.2±18.8 | 3-82.7 | 4057±3392 | 495-8369 |
| | 25 | 5 | -25.3±1.1 | -26.5 -24.1 | 0.247±0.031 | 0.031-0.429 | 3.3±2.3 | 1.1-6.2 | 33.8±28.3 | 5.8-129.5 | 2925±2142 | 296-5397 |
| Winter | FW | 5 | -28.2±0.6 | -28.9 -27.4 | 0.019±0.014 | 0.001-0.039 | 0.9±0.7 | 0.3-1.9 | 83.4±70.1 | 30.5-186.2 | 1832±1050 | 351-3235 |
| | MTZ | 10 | -25.9±1 | -28.5 -24.5 | 0.358±0.239 | 0.017-1.627 | 1.8±0.8 | 0.6-4.6 | 19.2±39 | 2.8-123.6 | 5186±2735 | 708-9622 |
| | 15 | 5 | -26±0.4 | -26.4 -25.6 | 0.118±0.033 | 0.079-0.218 | 1.0±0.4 | 0.6-1.5 | 9.1±6.3 | 5.9-19.2 | 3533±1684 | 1519-5429 |
| | 25 | 5 | -26.1±0.4 | -26.6 -25.9 | 0.072±0.035 | 0.021-0.109 | 0.7±0.2 | 0.4-1.1 | 13.8±15.3 | 6-37.6 | 3781±1344 | 2430-5296 |
| Spring | FW | 3 | -27.9±0.7 | -28.6 -27.3 | 0.007±0.003 | 0.005-0.010 | 1.2±0.3 | 1.1-1.6 | 212.1±121.1 | 105.9-344.1 | 950±319 | 585-1174 |
| | MTZ | 6 | -25.3±0.6 | -25.9 -24.5 | 0.209±0.155 | 0.103-0.481 | 3.7±2.2 | 2.1-7.0 | 19±5.3 | 14.2-27.4 | 2131±192 | 1789-2635 |
| | 15 | 3 | -26.5±2.7 | -28.9 -25.1 | 0.084±0.053 | 0.055-0.128 | 8.5±7.1 | 3.7-15.3 | 127.4±168.4 | 49.8-276.9 | 509±241 | 271-784 |
| | 25 | 3 | -24.3±0.2 | -24.4 -24.2 | 0.072±0.033 | 0.056-0.101 | 6.8±0.3 | 6.6-7.3 | 102.7±40.3 | 64.9-126.4 | 356±136 | 232-492 |

3.2.2 $\delta^{13}\text{C}$ of riverine and estuarine particulate organic carbon

The riverine POM $\delta^{13}\text{C}$ values ranged from -32 to -27.3 ‰ and were obviously lower than those of estuarine POM (Fig. 3), excepted in June when it was slightly ^{13}C -enriched (-27.28 ‰) and mid-estuarine POM was markedly depleted in ^{13}C (-28.9 ‰ in the mesohaline area).

Samples collected at estuarine stations displayed rather uniform and constant $\delta^{13}\text{C}$ over the year. They ranged most of the time from -23.6 to -26.5 ‰ (-25.2 ± 0.8 , mean \pm SD, Fig. 3 and Table 1). Nevertheless POM collected in summer-autumn was significantly enriched in ^{13}C as compared to the winter estuarine POM (KW test, $p < 0.01$). Monthly values measured along the salinity gradient (from 0.5 to 25) generally exhibited only small spatial variations: the maximal differences remained < 2 ‰ (Fig. 3). There was no significant difference at the annual scale between the $\delta^{13}\text{C}$ values of POM collected in the MTZ and at 15 and 25 (KW test, $p = 0.322$). They were thus pooled as a single organic matter source for the subsequent analyses (Fig. 6 and 7). Only two major but brief and localized deviations from this overall pattern occurred over the year: a first event at 0.5 in March (-28.5 ‰) and the previously described ^{13}C -depletion observed in June-July in the mesohaline area. For clarity sakes, those two exceptional values were not taken into account in Fig. 6 and 7.

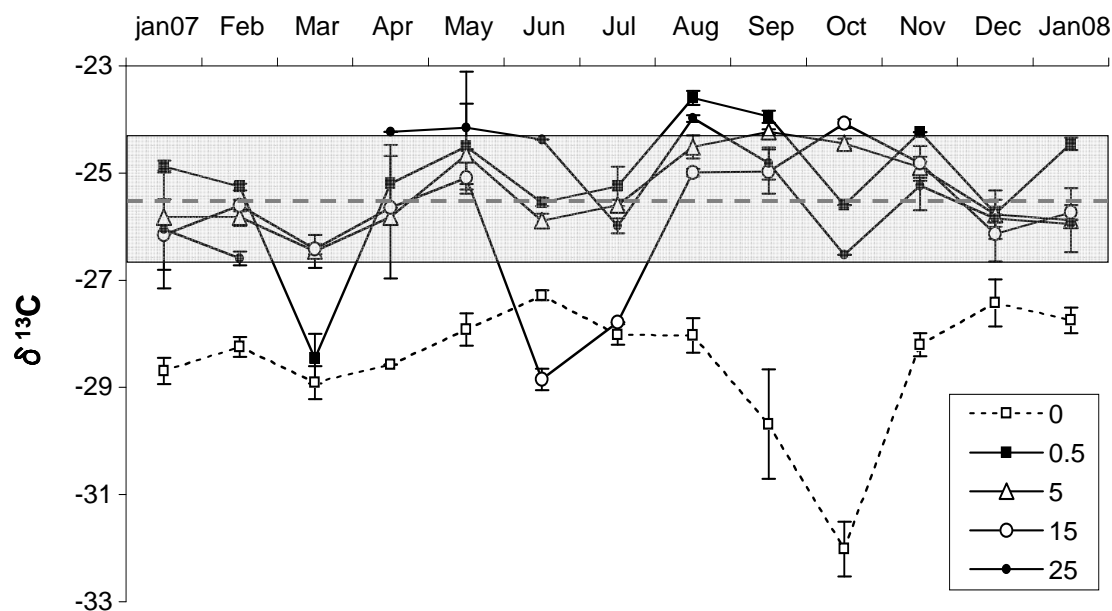


Fig. 3.3 Monthly evolution of the particulate organic matter $\delta^{13}\text{C}$ values (‰) along the salinity gradient of the Charente estuary from January 2007 to January 2008. Error bars = ± 1 SD. Freshwater (open squares), 0.5 (solid squares), 5 (open triangles), 15 (open circles), 25 (solid circles).

3.2.3 Other organic matter sources

MPB was the most ^{13}C -enriched sources and usually ranged from -13.4 to -18.4 ‰ (-16.2 ± 2 ‰). An extremely ^{13}C -depleted MPB sample (-20.8 ‰ in January 2007 in the freshwater tidal area) was excluded from this range because of its exceptional character. $\delta^{13}\text{C}$ values for riverine or marine phytoplankton were taken from the literature available for the study site. The isotopic composition of riverine phytoplankton was estimated by Riera *et al.* (1996) from the $\delta^{13}\text{C}$ values of dissolved inorganic carbon (DIC) and ranged from -31.2 to -41.8 ‰ depending on the fractionation factor used (Fig. 7). The carbon isotopic composition of marine littoral phytoplankton was estimated by Richard *et al.* (1997) from $<40\mu\text{m}$ oceanic POM and ranged from -19.1 to -21.5 ‰ (Fig. 6 and 7).

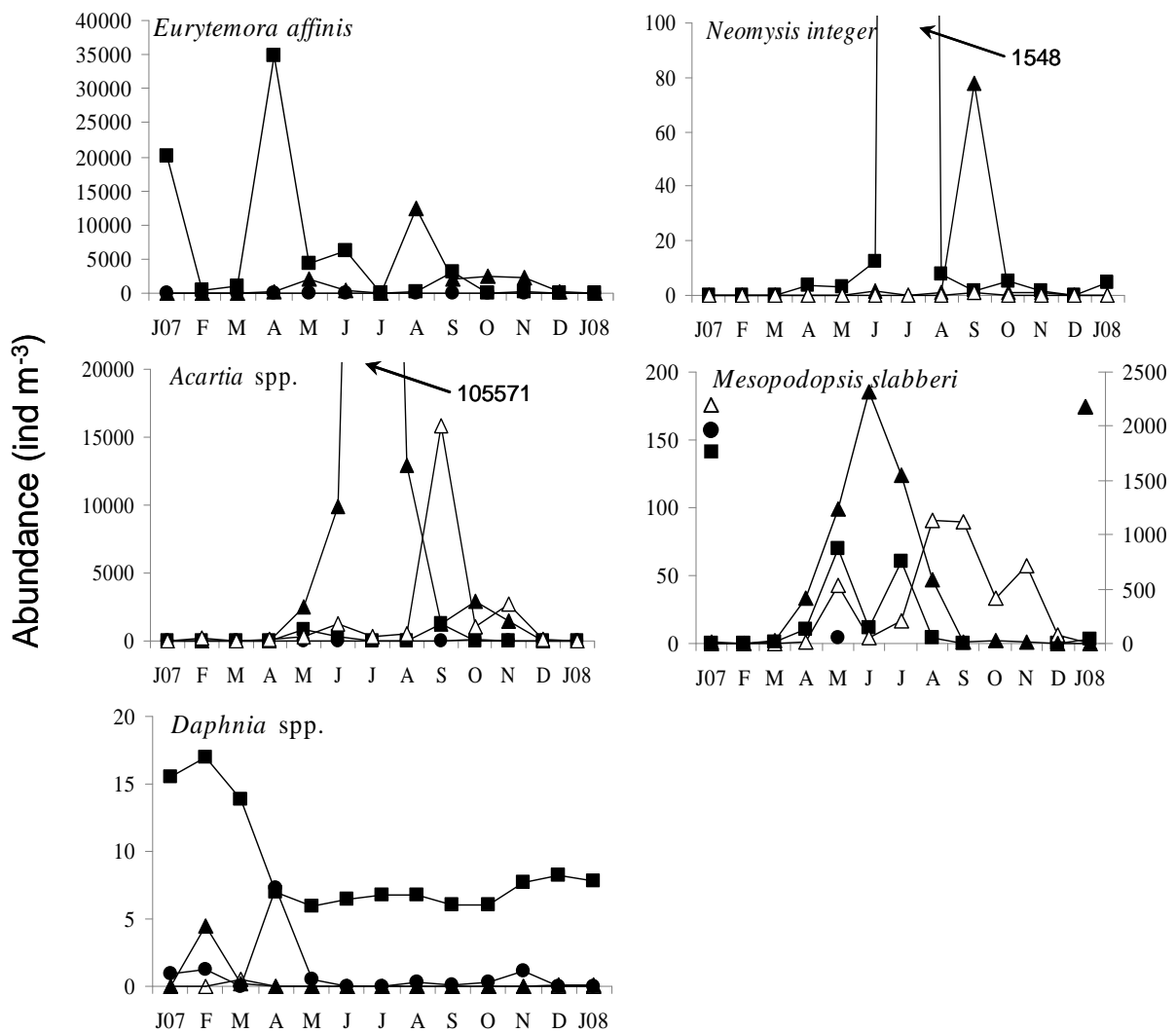


Fig. 3.4 Monthly abundance of the five zooplankton taxa studied (ind m^{-3}) in the different areas of the Charente estuary from January 2007 to January 2008. Please note the different scales used. Maximum turbidity zone (0.5-5, solid squares), 15 (solid triangles), 25 (open triangles).

3.3 Planktonic consumers

3.3.1 Spatio-temporal variation of abundances

E. affinis was essentially present within the MTZ where it was found in great abundance in January 2007 and from March to July (up to 35 000 ind m⁻³ in April). Nevertheless, it is an euryhaline species, being found in downstream areas of the estuary and displaying a second important peak of abundance in the mesohaline area in August (Fig. 4). *Acartia* spp. also exhibited two peaks of abundance in the Charente estuary (up to 110 000 ind m⁻³ in July in the mesohaline area and approximately 20 000 ind m⁻³ in September in the polyhaline area) but were rarely found in the upstream part of the salinity gradient. A similar spatial repartition was observed for the main two mysidacea species present in the Charente estuary. *Neomysis integer* was predominantly found within the MTZ where its abundance greatly increased in July. The spatial distribution of *M. slabberi* was less restricted but its greatest abundances were observed in the mesohaline area from April to August (up to 2 300 ind m⁻³ in June). This five months period of higher abundances could be related to the recruitment of several new generations. Despite the lack of data concerning the population dynamic of *M. slabberi* in the Charente estuary, an examination of the relative proportion of juveniles and adults individuals could help identify those new generations. An example is given for the MTZ in Fig. 5. Two main peaks of abundance of juveniles *M. slabberi* were observed between March and April and in July-August. Finally, the freshwater cladocerans *Daphnia* spp. were essentially distributed in the upstream part of the estuary (MTZ)

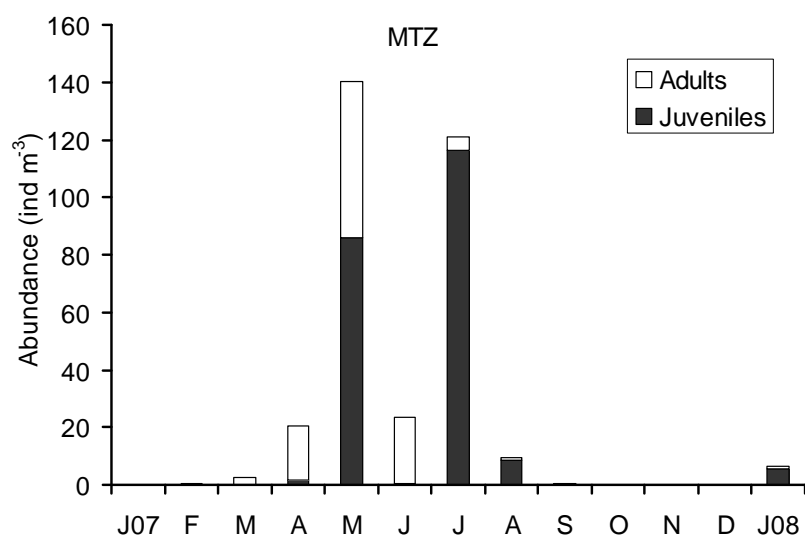


Fig. 3.5 Monthly contribution of juvenile and adult individuals to the total abundance of *Mesopodopsis slabberi* in the maximum turbidity zone from January 2007 to January 2008 (ind m⁻³).

3.3.2 Carbon and nitrogen stable isotope composition of consumers

$\delta^{13}\text{C}$ – Large ranges of $\delta^{13}\text{C}$ values were measured for each of the five selected taxa: -28.96 to -21.13 ‰ for *E. affinis*, -27.46 to -21.16 ‰ for *Acartia* spp., -26.4 to -20.45 ‰ for *N. integer*, -26.12 to -17.38 ‰ for *M. slabberi* and from -34.88 to -28.46 ‰ for *Daphnia* spp. The overall $\delta^{13}\text{C}$ range for estuarine zooplankton was thus way larger than the $\delta^{13}\text{C}$ range measured for local estuarine POM (from -28.85 to -23.6 ‰). The $\delta^{13}\text{C}$ values of the 5 main consumers differed significantly between taxa, sampling zones and seasons (KW, $p < 0.05$, Table 2). Organisms sampled within the MTZ were globally more ^{13}C -depleted than those sampled downstream and *M. slabberi* were ^{13}C -enriched as compared to copepods. Cladocerans obviously displayed highly ^{13}C -depleted values as compared to other organisms. Samples collected in summer-autumn were globally ^{13}C -enriched as compared to samples collected in winter. When considering all individual taxa independently (Table 3), there was no significant effect of sampling zone or season on the consumers $\delta^{13}\text{C}$ values, except for *M. slabberi* which was significantly ^{13}C -depleted in spring as compared to summer-autumn.

Tab. 3.2 Results of the Kruskal-Wallis one-way ANOVAs and non parametric multiple comparison procedures used to investigate between-zone, between-season and between-taxon differences in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of zooplankton: *M.sla.* (*Mesopodopsis slabberi*), *N.int.* (*Neomysis integer*), *E.aff.* (*Eurytemora affinis*), *A.spp.* (*Acartia* spp.), *D.spp.* (*Daphnia* spp.).

| | $\delta^{13}\text{C}$ | | $\delta^{15}\text{N}$ | |
|--------|-----------------------|---|-----------------------|--|
| | <i>p</i> | Multiple comparison | <i>p</i> | Multiple comparison |
| Zone | *** | 15, 25 > MTZ | 0.574 | / |
| Season | * | S-A > Winter | *** | S-A., Winter > Spring |
| Taxon | *** | M. sla. > A. spp., E. aff., D. spp. A. spp., N. int. > D. spp. | *** | N. int. > A. spp., M. sla. E. aff., N. int. > D. spp. |

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

$\delta^{15}\text{N}$ - Significant differences were observed between the $\delta^{15}\text{N}$ values of the different consumers: *N. integer* was significantly ^{15}N -enriched as compared to *Acartia* spp. and *M. slabberi* and both *E. affinis* and *N. integer* displayed higher $\delta^{15}\text{N}$ values as compared to the cladocerans (Table 2). When considering only the dates and stations where both *E. affinis* and *Acartia* spp. were present and analysed (mainly stations 15 and 25), their $\delta^{15}\text{N}$ values were not significantly different (Wilcoxon test, $n_{E.aff.} = n_{A.spp.} = 9$, $p = 0.129$). Nevertheless, the isotope maps (Fig. 6) showed the $\delta^{15}\text{N}$ values of *E. affinis* collected in the MTZ being higher than those of both copepod genus collected in the downstream parts of the estuary (Mann-

Whitney U test, $n_{E.aff.ZMT} = 12$, $n_{Cop.15-25} = 22$, $p < 0.01$). A clear seasonal effect on the $\delta^{15}N$ values was also noticed (Table 2 and 3) with organisms sampled in April being obviously ^{15}N -depleted as compared to those collected the rest of the year. While this spring ^{15}N -depletion remained significant when considering all individual taxa independently (Table 3), no spatial differences in $\delta^{15}N$ values were found to be significant.

Finally, when taking only the high zooplankton abundance period into account (summer-autumn), both mysid species exhibited clearly distinct $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ values (Mann-Whitney U test, $n_{M.sla} = n_{N.int} = 6$, $p < 0.05$ and $p < 0.01$ respectively).

Tab. 3.3 Results of the Kruskal-Wallis one-way ANOVAs and non parametric multiple comparison procedures used to investigate between-zone and between-season differences in $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ values for each zooplankton taxon.

| | | $\delta^{13}C$ | | $\delta^{15}N$ | |
|-----------------------|--------|----------------|---------------------|----------------|-----------------------|
| | | <i>p</i> | Multiple comparison | <i>p</i> | Multiple comparison |
| <i>Acartia</i> spp. | Season | 0.244 | / | * | Spring < Winter |
| | Zone | 0.204 | / | 0.877 | / |
| <i>E. affinis</i> | Season | 0.653 | / | ** | Spring < S-A., Winter |
| | Zone | 0.087 | / | 0.342 | / |
| <i>M. slabberi</i> | Season | * | Spring < S-A | *** | Spring < S-A., Winter |
| | Zone | 0.058 | / | 0.901 | / |
| <i>N. integer</i> | Season | 0.523 | / | * | Spring < S-A |
| | Zone | 0.156 | / | 0.284 | / |
| <i>Daphnia</i> . spp. | Season | 0.523 | / | * | Spring < Winter |
| | Zone | 0.617 | / | 0.617 | / |

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

4 Discussion

4.1 Particulate organic matter composition

Multiple allochthonous and autochthonous sources coexist and compose the bulk of POM in estuarine systems. Forests and farming areas dominate the Charente catchment basin and the downstream intertidal areas are mainly composed of muddy substrates, unsuitable for the development of macroalgae. Organic carbon from anthropogenic origin and macroalgae detritus can thus be considered as negligible. As a result, the main allochthonous sources include natural inputs of terrestrial derived organic matter and riverine or marine phytoplankton introduced respectively by freshwater flow or tidal advection (Galois *et al.* 1996; Richard *et al.*, 1997). The potential autochthonous primary producers are estuarine

phytoplankton and microphytobenthos produced on the wide mudflats extending all along the salinity gradient. Delineating the relative importance of these carbon sources is a difficult task that implies the use of multiple tracers. $\delta^{13}\text{C}$ is used to determine the origin of POM (Thornton and McManus, 1994; Riera and Richard, 1996) since the $\delta^{15}\text{N}$ values of POM often exhibit only small and highly variable differences among end-members in turbid estuaries (Middelburg and Herman, 2007). In addition, heterotrophic processing of organic matter by bacteria strongly affects the nitrogen isotopic composition of POM (Middelburg and Herman, 2007). Other tools commonly used are the C/N molar ratio and the POC to Chl *a* ratio (POC/Chl*a*: Parsons *et al.*, 1977). A POC/Chl*a* value higher than 200 is usually considered as characteristic of detrital or degraded organic matter while a value lower than 200 indicates the predominance of “fresh” living phytoplankton (Cifuentes *et al.*, 1988). The C/N ratio often tends to converge toward intermediate values for both phytoplankton and terrigenous organic matter during their degradation in estuarine environments and thus could fail to discriminate between those sources (Cifuentes *et al.*, 1988; Thornton and McManus, 1994; Savoye *et al.*, 2003). As a result, we used in this study i) the $\delta^{13}\text{C}$ to determine the origin of POM and ii) the POC/Chl*a* ratio to evaluate the importance of the detrital part within the organic seston.

4.1.1 Riverine POM

For the freshwater area, results are consistent with previous studies (Riera and Richard, 1996; Richard *et al.*, 1997): the dominant particulate carbon source in the Charente river was likely to be C3 plants detritus from the catchment area as POM $\delta^{13}\text{C}$ values were very close to those measured in local pasture grass and leaves of the most common trees (from -30‰ to -27 ‰). Autochthonous riverine phytoplankton could not account for a major part of the freshwater POM since the local $\delta^{13}\text{C}$ values expected for this source were obviously more negative (from -41.8 to -31.2 ‰, Riera and Richard, 1996). Moreover, the Chl *a* concentrations measured over this one year survey never reached values higher than 1.9 $\mu\text{g l}^{-1}$ and the POC/Chl*a* ratio remained always higher than 351. However, the marked deviation toward more negative $\delta^{13}\text{C}$ values observed in September and October could indicate a temporarily higher contribution of phytoplankton-derived carbon *versus* terrestrial organic carbon to the total riverine POM.

4.1.2 Estuarine POM

The Charente estuary is a shallow coastal-plain estuary in which strong tidal currents and wave induced resuspension of the bed sediments are likely to be responsible for the well defined turbidity maximum observed in the freshwater-saltwater mixing zone (Uncles *et al.*, 2002). Moreover, the long period of very weak freshwater discharge (7 months) prevented the SPM load from being flushed seaward, leading to very high surface SPM concentrations all along the estuary and especially within the MTZ (up to $> 3.5 \text{ g l}^{-1}$ in November). The Charente estuary should be regarded as one of the most turbid systems in Europe, reaching surface SPM concentrations equivalent or higher than those measured in the Ems or Gironde estuaries (Middelburg and Herman, 2007).

Because of such high turbidity associated with a strong tidal mixing, carbon isotopic values along the salinity gradient displayed only little spatial variations, perfectly matching previous observations in other European tidal estuaries such as the Ems, Loire, Gironde or Sado (Middelburg and Herman, 2007). The highly ^{13}C -depleted riverine POM and ^{13}C -enriched marine POM entering the estuary from both end-members were instantly diluted within the local bulk of particles. The present study did not identify a clear ^{13}C enrichment seaward, probably because the sampling was done to a salinity of 25 contrary to Riera and Richard (1996, 1997) whose sampling area extended from the river Charente to the Ré Island, clearly under oceanic influence.

Those estuarine intermediate and relatively stable $\delta^{13}\text{C}$ values (between -26.5 and -23.5 ‰) are related to a dominance of detrital terrestrial organic matter among other various sources. This was confirmed by the extremely high POC/Chl *a* values measured all along the salinity gradient (up to 13 000 in the MTZ in November) since SPM was mainly composed of tidally resuspended sediments and associated organic matter. However, relatively high Chl *a* concentrations were measured within the MTZ in summer-autumn and winter as compared to the less turbid downstream areas. Since autochthonous phytoplankton production in the MTZ is quite improbable because of light limitation and phytoplankton inputs from the river are rather limited, resuspension of benthic diatoms with the bed sediments remained the most convincing hypothesis. De Jonge and van Beukesom (1992) estimated that the total amount of Chl *a* derived from microphytobenthic resuspension reached 30% of the total Chl *a* in the water column and even 60% in the upper reaches of the Ems-Dollard. Such resuspended microphytobenthos trapped in the MTZ, which represent highly ^{13}C -enriched inputs of organic carbon ($-16.2 \pm 2 \text{ ‰}$; Fig. 6 and 7), could explain the slight enrichment in ^{13}C observed for some POM samples at station 0.5 as compared with samples from station 25

(Fig. 3). The less negative $\delta^{13}\text{C}$ values for the whole estuarine POM samples were even measured at station 0.5 in August and September (up to -23.6‰). Tidal transport of marine derived organic matter toward upstream areas was also proposed by Fichez *et al.* (1993) and Thornton and McManus (1994) to explain unexpected ^{13}C -enriched POM in the Great Ouse or Tay estuaries.

Conversely, some ^{13}C -depletions were observed at station 0.5 in March and station 15 in June and July (Fig. 3). The first event was related to high freshwater discharge (up to $584\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$) that flushed seaward the great load of estuarine suspended particles and led to a local increase of the ^{13}C -depleted terrestrial inputs carried by the river. This higher contribution of terrigenous organic matter to the estuarine POM pool was almost exclusively detected at the limit of the saltwater intrusion and poorly affected the isotopic composition of downstream POM. The second event was related to the spring intra-estuarine phytoplankton bloom revealed by high Chl *a* concentration in the mesohaline area (up to $15.3\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$) and POC/Chl*a* values decreasing down to 232, indicating an increased contribution of newly produced phytoplankton within organic seston. Exceptionally low $\delta^{13}\text{C}$ values were measured during this bloom at station 15 (-28.9‰). Concurrently, some chain diatoms were retained in the plankton net at station 25. They displayed $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -20.9 to -20.6‰ , close to phytoplankton values measured off Marennes-Oleron Bay (Fontugne and Jouanneau, 1987; Richard *et al.*, 1997). Both values were unexpected for phytoplankton developing in the mesohaline or polyhaline area which should range from -25.4 to -21.5‰ based on the locally available DIC pool (Riera *et al.*, 1996). A relevant explanation for this ^{13}C -depletion of POM in June at 15 could come from a high contribution of flagellates (more ^{13}C -depleted) *versus* diatoms in the phytoplankton bloom (Cifuentes *et al.*, 1988; Richard *et al.*, 1997; Kukert and Riebesell, 1998). Indeed, both experimental (Falkowski, 1991) and field studies (Wainright and Fry, 1994; Koczyńska *et al.*, 1995) have demonstrated obvious effects of species composition on phytoplankton $\delta^{13}\text{C}$. However, Gearing *et al.* (1984) reported $\delta^{13}\text{C}$ values for flagellates being only 2‰ more negative than diatoms, way below the 8‰ difference measured between $\delta^{13}\text{C}$ values of POM with high phytoplankton contribution (mesohaline area) and purified diatoms (polyhaline area). Consequently, those great differences seemed consistent with the hypothesis of two distinct phytoplankton assemblages simultaneously developing on two distinct DIC pools: one autochthonous flagellates bloom and one allochthonous (coastal) diatoms bloom transported upstream by tidal advection.

4.2 Determination of zooplankton diet

One of the most striking features was the very large range of $\delta^{13}\text{C}$ values measured in this study at the four estuarine stations for the consumers (-34.9 to -17.4 ‰), way larger than the annual range measured for POM from the same area (from -28.9 to -23.6 ‰). This could be attributed to strong selectivity of each taxon toward specific components of POM that could display higher spatio-temporal variations in their $\delta^{13}\text{C}$ values than the overall bulk of POM (Bouillon *et al.*, 2000). Moreover, high inter-species variability was found in the Charente estuary, both in the direction and magnitude of the differences between estuarine POM and zooplankton $\delta^{13}\text{C}$ values. Cladocerans (*Daphnia* spp., *Chidorus* sp. and *B. longirostris*) were obviously ^{13}C -depleted as compared to the local POM while mysids and many copepod samples were ^{13}C -enriched. This provides strong evidences for the exploitation of distinct organic matter sources by the different zooplankton taxa studied and highlights the need for taxon-specific analyses or at least a thorough knowledge of the taxonomic composition of the bulk samples analyzed.

Since estuaries are highly dynamic systems where rapid changes in the main environmental parameters occur, we will first focus on the summer-autumn seasons because of the “long term” relative stability (7 months) of their environmental conditions (see section 3). In addition, these seasons matched the period of high abundances for most of the organisms studied. They showed smaller variations in their isotopic signal and were thus well discriminated by their $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values, allowing the identification of the main trophic subsidies for each taxon and trophic interactions among those taxa.

4.2.1. Stable environmental conditions (Summer-Autumn)

Concerning copepods, most $\delta^{13}\text{C}$ values of *Eurytemora affinis* were slightly more positive than those measured for estuarine POM suggesting that this species fed selectively on one of its ^{13}C -enriched components. Considering a trophic enrichment during assimilation of food close to 1‰ for C (France and Peters, 1997; Vander Zanden and Rasmussen, 2001) and ranging for N from 2.5‰ for a primary consumer to 3-3.4‰ for consumers whose trophic levels are greater than 2 (Vander Zanden and Rasmussen, 2001; McCutchan *et al.*, 2003), the theoretical food source for *E. affinis* should displayed $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -25 to -22‰, close to values estimated by Riera *et al.* (1996) for autochthonous phytoplankton. These results are in good agreement with previous observations made in other estuaries through gut pigment content, fatty acids markers or grazing experiments, and confirmed that *E. affinis* is a

selective feeder displaying strong preferences for phytoplankton versus terrestrial plant detritus (Tackx *et al.*, 2003; David *et al.*, 2006). Since survival and egg production of this species could be hampered with a diet exclusively composed of detritus (Heinle *et al.*, 1977; Gasparini *et al.*, 1999), selective feeding could be essential to maintain a sustainable population within highly turbid estuaries (especially in MTZ) where non-living particles are dominant (silts and clays) and where the easily assimilated organic fraction represent less than 15% of the overall particulate organic matter (Burdloff *et al.*, 2000). Nevertheless, some limitation of selective feeding could occur under extremely high SPM loads as encountered in the Gironde or Charente MTZ, where the phytoplankton-carbon often represent less than 5% of total POC (Tackx *et al.*, 2003). The summer-autumn decrease of *E. affinis* abundances in the MTZ could thus be due to the very high SPM load and low phytoplankton availability observed in this area during the warm period. In addition, a shift of the population toward less turbid waters (mesohaline area) occurred in August but only after the end of the main peak of *Acartia* spp., which seemed to outcompete *E. affinis* in July. The former copepods exhibit higher growth rate than *E. affinis* for high temperatures (Chinnery and Williams, 2004) whereas both species seemed to have the same diet: when present at the same time and place (mesohaline and polyhaline area), *E. affinis* and *Acartia* spp. displayed similar $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values. In these downstream areas where phytoplankton availability is fairly greater, both copepods obviously rely on the same organic matter source, almost certainly phytoplankton, suggesting an intense competition for food. Conversely, only few *Acartia* spp. were found in the vicinity of the MTZ where *E. affinis* displayed significantly higher $\delta^{15}\text{N}$ values. This highly localized enrichment in ^{15}N for *E. affinis* in the MTZ could reflect a higher trophic position in the planktonic estuarine food web resulting from a higher degree of carnivory. Since direct consumption of detritus by copepods is quite unlikely (Heinle *et al.*, 1977), *E. affinis* could be at least partially involved in a 2 or 3 levels food chain in the MTZ (David *et al.*, 2006). Indeed, the huge load of terrestrially derived organic matter is known to support high bacterial heterotrophic activity in many estuaries (Goosen *et al.*, 1999) including the Charente (Auguet *et al.*, 2005). This bacterial biomass could then be consumed by protozoa that can be used as alternative food sources by *E. affinis* to meet its daily carbon requirements (White and Roman, 1992; Gasparini and Castel, 1997).

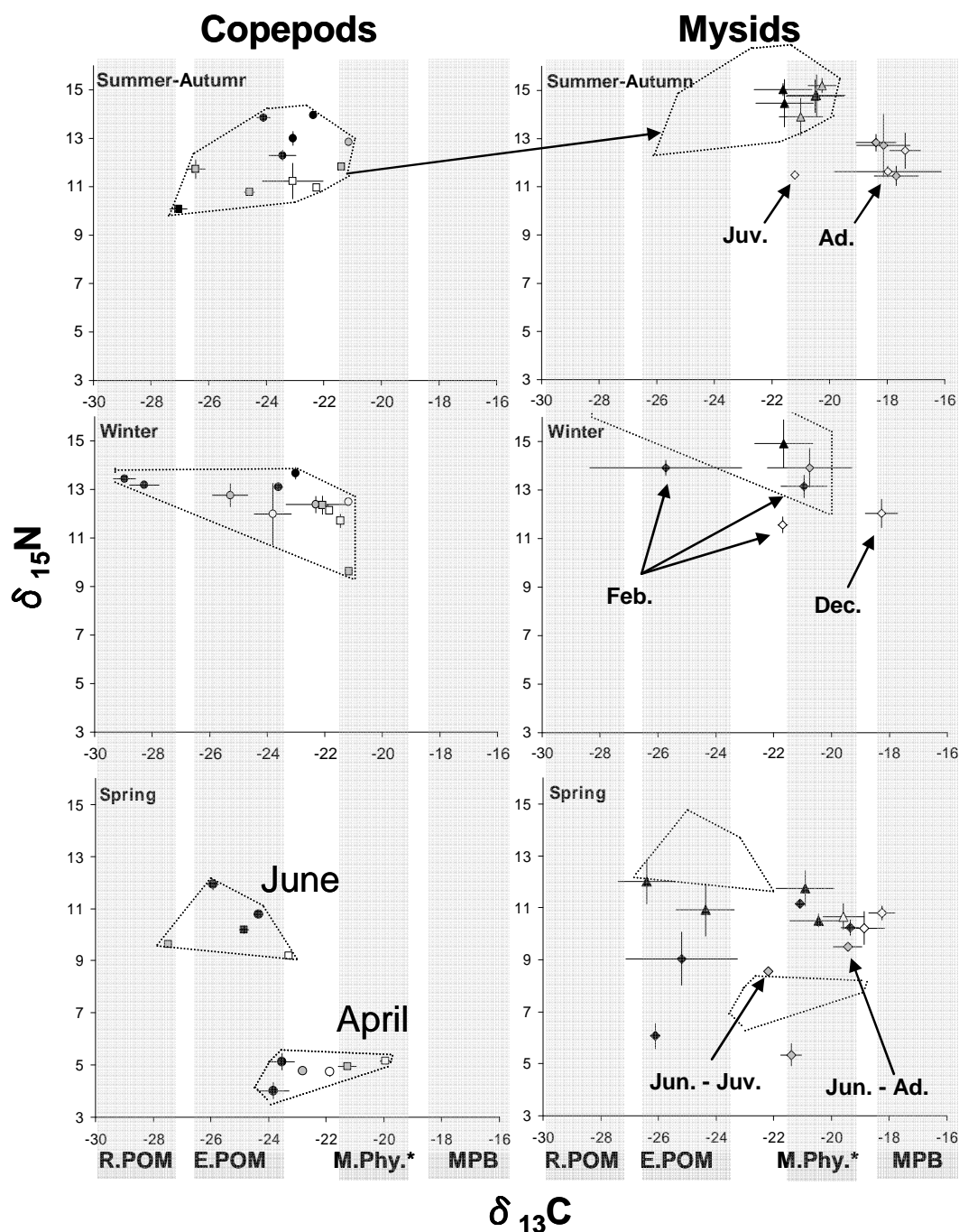


Fig. 3.6 Dual isotope plots ($\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{13}\text{C}$) for copepods (left column: squares for *Eurytemora affinis*, circles for *Acartia* spp.) and mysid shrimps (right column: triangles for *Neomysis integer*, diamonds for *Mesopodopsis slabberi*) in summer-autumn, winter and spring in the Charente estuary. Each value is the mean \pm 1 SD for a triplicate sample collected in a given sampling station (0.5 or 5 in the MTZ - black; 15 - grey; 25 - white) at a given date. Dotted lines delimit the area corresponding to the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ seasonal range of variation of copepods, which is also drawn on mysids plots taking into account a trophic enrichment of 1 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and 3.4 ‰ for $\delta^{15}\text{N}$. Grey areas correspond to the $\delta^{13}\text{C}$ values of potential organic matter sources (annual mean \pm 1 SD): MPB (microphytobenthos), E.POM (estuarine particulate organic matter), R.POM (riverine particulate organic matter), M.Phy (marine phytoplankton). * range of values as estimated by Richard *et al.* (1997).

Furthermore, Tackx *et al.* (2003) demonstrated that *E. affinis* succeeded in obtaining 80% of its maximal gut pigment content when phytoplankton represented at least 5% of the available POC. They also concluded that any deviations from the maximum gut pigment content in relation with external feeding circumstances could indicate either limiting food conditions or selection of alternative non fluorescent food sources. To go further into this issue, the $\delta^{15}\text{N}$ values of *E. affinis* and *Acartia* spp. (used as a proxy for the trophic level and thus for the degree of carnivory under the assumption of a spatially and temporally stable isotopic baseline) were plotted as a function of the ratios of phytoplankton carbon to POC (Phyto-C/POC, %, Fig. 8)., The same conversion factor was used: Phyto-C = 50 Chl *a* (Vincent *et al.*, 1996) and values obtained for samples collected in April were excluded from this analysis because of the exceptionally strong effect of freshwater discharge on $\delta^{15}\text{N}$ values. A strong negative correlation was found between $\delta^{15}\text{N}$ values of *E. affinis* and Phyto-C/POC ratio (Pearson's correlation test: $n = 15$, $R = -0.695$, $p = 0.004$). These results provide strong evidence for a gradual shift from selective herbivorous feeding to more opportunistic carnivorous tendencies when phytoplankton availability decreases. Conversely, there was no evidence for such significant correlation for *Acartia* spp. ($p = 0.08$ and $p = 0.1$, for PhytoC/POC and Chl*a*/SPM respectively) confirming that they are unable to shift their diet as *E. affinis* did and thus to colonize upstream areas where they would be strongly food limited (Gasparini and Castel, 1997).

Moreover, the $\delta^{13}\text{C}$ values of *Acartia* spp. were obviously more variable than those of *E. affinis*, even when considering only samples collected in the mesohaline zone. Since these variations were markedly larger than those observed for the estuarine POM, it can also be assumed that *Acartia* spp. select their food sources among the available organic matter pool. The two most ^{13}C -depleted *Acartia* samples were collected in July in the MTZ and in the mesohaline area where POM was characterized by a higher contribution of fresh ^{13}C -depleted phytoplankton (see 4.1.2). Considering the available ^{13}C -depleted food sources, they could have fed either on fresh phytoplankton or terrestrially derived organic matter that temporarily displayed similar $\delta^{13}\text{C}$ values. Nevertheless, the strong variations in the $\delta^{13}\text{C}$ values of *Acartia* spp. were more likely due to strong variations in the overall taxonomic composition and hence in the isotopic composition of the phytoplankton assemblage rather than rapid shift of their preferential diet. It could be rather difficult to delineate the relative contribution of these two sources to the diet of *Acartia* on the sole account of carbon isotopic composition. The use of multiple trophic markers (e.g. fatty acids and stable isotope analysis, or SIA on specific fatty acids) should be preferred in these specific cases when multiple sources displayed high

spatio-temporal variability in their isotopic composition (Cloern *et al.*, 2002) and could (at least temporarily) exhibit similar signatures.

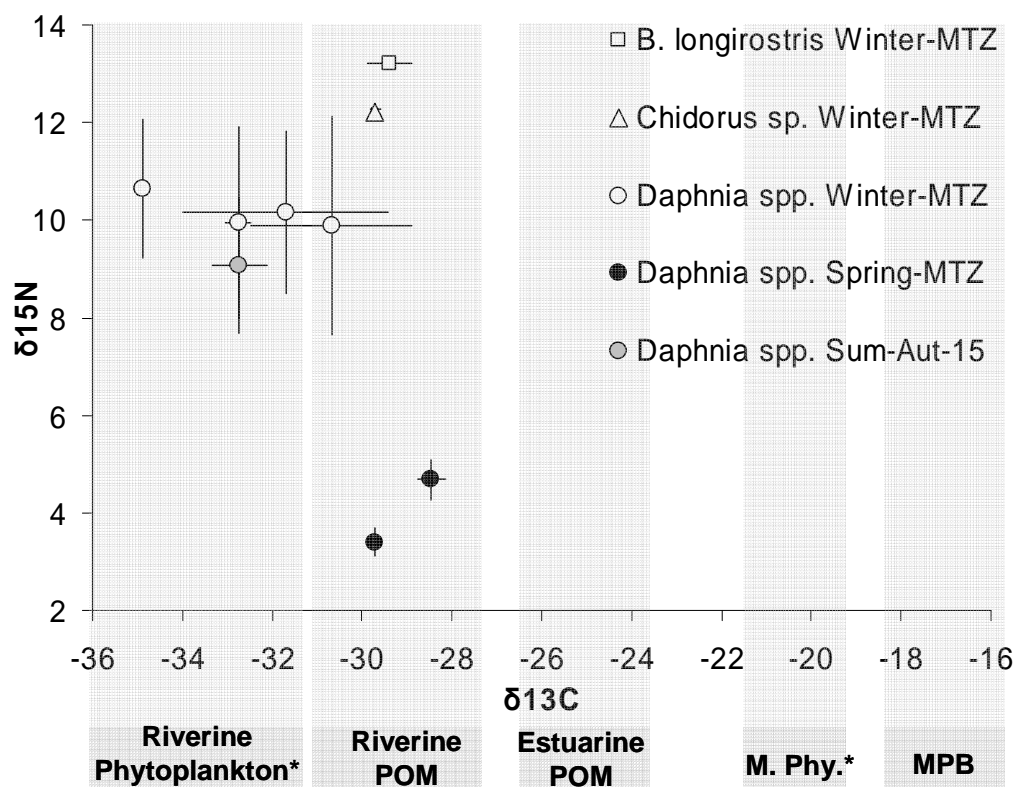


Fig. 3.7 Dual isotope plots ($\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{13}\text{C}$) for cladocerans (*Daphnia* spp., *Bosmina longirostris*, *Chidorus* sp.) sampled in the Charente estuary. Grey areas correspond to the $\delta^{13}\text{C}$ values of potential organic matter sources (annual mean \pm 1 SD), as defined in Fig.6. * values taken from the literature available for our study area (range; Riera *et al.*, 1996; Richard *et al.*, 1997).

Both mysid species displayed strongly homogenous $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values as compared to copepods during the warm period. This could be explained by their longer tissues turnover rate (more than 12 weeks for muscle; Gorokhova and Hasson, 1999), as compared to a lifetime of about 1 month for copepods. In summer-autumn, significant differences were found between both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of *N. integer* and *M. slabberi* (Wilcoxon test, $n=6$, $p = 0.026$ and $p = 0.002$ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$, respectively). The two mysids clearly relied on distinct food sources with *N. integer* occupying a higher trophic level as compared to *M. slabberi*. Calanoid copepods are likely to be the dominant food source for *N. integer* in the Charente estuary, considering the classical ^{13}C and ^{15}N trophic enrichment (Fig. 6). For this species, direct consumption of marine phytoplankton (whose $\delta^{13}\text{C}$ values could be apparently

concordant with those of *N. integer*) is quite unlikely considering the high $\delta^{15}\text{N}$ values of the consumer and the low availability of this source in upstream turbid areas. These results are in good agreement with previous studies highlighting the carnivorous diet of *N. integer*, which is known to feed preferentially on copepods in brackish lakes and estuarine systems despite possible macrophytal detritus ingestion (Aaser *et al.*, 1995; Fockedey and Mees, 1999; David *et al.*, 2006). Conversely, the summer-autumn isotopic composition of *M. slabberi* suggested an herbivorous diet based on the most highly ^{13}C -enriched primary sources: marine phytoplankton and/or microphytobenthos. Planktonic diatoms $\delta^{13}\text{C}$ values ($-20.8 \pm 0.2 \text{ ‰}$) seemed actually quite consistent with those of *M. slabberi* ($-18.5 \pm 1.4 \text{ ‰}$), which is known to consume preferentially large phytoplankton cells ($>20\mu\text{m}$, Jerling and Wooldridge, 1995). The chains diatoms transported from coastal areas to station 25 in June-July could thus have contributed (at least partially) to the diet of *M. slabberi*. However, planktonic diatoms $\delta^{15}\text{N}$ values (5.3 ‰ , data not shown) appeared by far too low to make them a dominant food item in *M. slabberi* diet ($12.1 \pm 0.7 \text{ ‰}$). Conversely, benthic microalgae were obviously ^{15}N -enriched as compared to planktonic ones ($9.3 \pm 1.2 \text{ ‰}$). Considering a trophic enrichment ranging from 2.7 to 3.6 (Gorokhova and Hansson, 1999), microphytobenthos could be the most relevant organic matter source for *M. slabberi*, providing strong evidence for benthopelagic coupling in the downstream areas of the Charente estuary. This could occur either through direct grazing on the benthic biofilm and active vertical migration of the consumer, or through resuspension of benthic microalgae and pelagic feeding as proposed by de Jonge and van Beusekom (1992). These results thus confirmed previous observations by Riera and Richard (1996) who explained heavy carbon isotope composition of oysters collected at the mouth of the Charente estuary by selective feeding on resuspended microphytobenthos.

4.2.2. Unstable environmental conditions (Winter-Spring)

As a consequence of high freshwater discharge during winter months, some copepods and mysids samples displayed marked ^{13}C -depletions indicating a higher incorporation of isotopically light carbon in their tissues. As observed for the estuarine POM, the main effect of these high freshwater inputs was restricted to the upstream area of the estuary in March. Several explanations can be proposed for this marked decrease in $\delta^{13}\text{C}$ values of planktonic consumers: (1) a higher contribution of riverine phytoplankton and/or (2) terrestrially derived organic matter to their diet, (3) a decrease in their selectivity toward the most ^{13}C -enriched components of POM or a decrease in the availability of these sources, (4) the development

and consumption of ^{13}C -depleted estuarine phytoplankton as a result of higher inputs of isotopically light DIC carried by the freshwater inflow. Since the expected $\delta^{13}\text{C}$ values for freshwater phytoplankton were obviously more negative than those observed for zooplankton, hypothesis 1 is quite unlikely. Conversely, hypotheses 2 to 4 could have co-occurred during this period of high freshwater discharge, which physically limit the upstream advection of ^{13}C -enriched organic matter sources such as microphytobenthos or marine phytoplankton. In the oligohaline area, zooplankters were thus likely to be less selective and relied mostly on terrestrial organic matter contrary to mesohaline and polyhaline organisms. Similar conclusions were previously drawn for oysters collected in winter at the upstream limit of their estuarine distribution, whereas no effect of the freshwater inflow was observed downstream (Riera and Richard, 1997).

A marked decrease of zooplankton $\delta^{15}\text{N}$ values was measured in early spring (down to 3-5 ‰ for copepods and cladocerans and to 5-11 ‰ for mysids) as freshwater runoffs and associated inputs of terrestrial organic matter brutally decreased. June samples displayed then intermediate $\delta^{15}\text{N}$ values, indicating a stepwise return to the summer-autumn situation. The most relevant explanation for this obvious ^{15}N -depletion is that high freshwater discharges have not only expelled the huge SPM and detritic particles load seaward, but also a great part of the associated bacterial biomass. During winter, river discharge exceeded net microbial growth rates (virus and bacteria) and prevented their accumulation within the Charente estuary (Auguet *et al.*, 2005). Besides, heterotrophic bacterial processing greatly affects the fate of organic matter during its transit through the estuary and could extensively modify its nitrogen isotopic composition (Middelburg and Herman, 2007). Hence, hydrodynamic control of bacterial abundance and activity (river discharge but also water mixing and particle resuspension) could be indirectly responsible for the strong seasonal variations observed in the $\delta^{15}\text{N}$ values of zooplankton. Microbial assimilation of dissolved inorganic nitrogen (Middelburg and Nieuwenhuize, 2000) and heterotrophic processing of both phytoplanktonic and terrestrially derived organic matter result in elevated $\delta^{15}\text{N}$ values all along the estuarine trophic web (Caraco *et al.*, 1988). After three months of high rainfall and river discharge, the available stock of nitrates leached from the catchment basin was likely to have been expelled seaward with the estuarine bacterial biomass. In addition, autochthonous phytoplankton production was greatly enhanced as a result of decreasing SPM and increasing light penetration. Primary consumers could thus temporarily rely on “unprocessed” fresh organic matter sources displaying lower $\delta^{15}\text{N}$ values and resulting in a major shift of the isotopic baseline of the whole estuarine trophic web. Moreover, mysid shrimps displayed greater

variations in their nitrogen isotopic composition as compared to copepods and cladocerans. Those differences were again attributed to their longer life cycles and greater tissue turnover rate: copepods integrate the isotopic composition of food over a shorter period than mysids and thus better reflect the effects of brief hydroclimatic events that extensively modify food availability and isotopic composition.

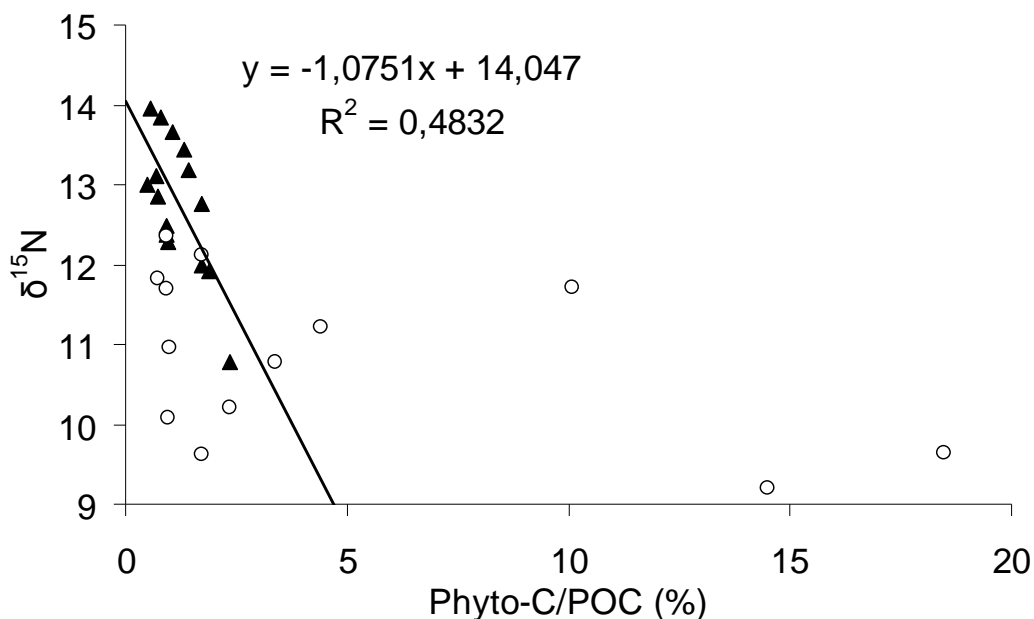


Fig. 3.8 $\delta^{15}\text{N}$ as a function of the Phyto-C to POC ratio (%) for *Eurytemora affinis* (solid triangles) and *Acartia* spp. (open circles). Regression line, R^2 and equation are given when significant (*Eurytemora affinis*).

4.3. Isotopic evidence for longitudinal advection in zooplankton

Although being typically limnic, *Daphnia* spp. was identified in a previous study as an indicator taxon for the MTZ of the Charente estuary but not for the freshwater area (Modéran *et al.*, in press). Stable isotopes analyses could help determine whether this apparent paradox resulted (1) from continuous advection with the freshwater runoff and passive entrapment within the MTZ or (2) from a viable estuarine population exploiting the locally available organic matter. All cladocerans samples (*Daphnia* spp., *Bosmina longirostris* and *Chidorus* spp.) collected along the salinity gradient (from 0.5 to 15) displayed strongly negative $\delta^{13}\text{C}$ values characteristics of a diet based on the most ^{13}C -depleted source, which was clearly unavailable in the MTZ: riverine phytoplankton. These results supported thus the hypothesis

of cladocerans originating from the upstream fluvial system and/or from adjacent freshwater marshes and passively entrapped in the MTZ where they appeared unable to exploit any of the locally available sources. Contrasting conclusions were drawn for planktonic consumers in less turbid upper estuaries. For example, in the upper St-Lawrence, cladocerans were significantly ^{13}C -enriched as compared to local seston and were thus likely to rely on estuarine phytoplankton (Martineau *et al.*, 2004).

In addition to this passive downward advection of zooplankton from the freshwater area, the obvious differences observed between the $\delta^{13}\text{C}$ values of adults and juvenile *M. slabberi* provided some evidence for seasonal active migration between estuarine and coastal water bodies. Adult *M. slabberi* displayed more positive $\delta^{13}\text{C}$ values as compared to juveniles in spring and early summer (Fig. 6). This could result from a shift during ontogeny in their selectivity toward different organic matter sources or different size class of vegetal cells (David *et al.*, 2006). More likely, adult *M. slabberi* entered into the estuary in spring for reproduction (Hamerlynck and Mees, 1991) and have thus fed on marine ^{13}C -enriched organic matter sources during winter while recently hatched juveniles only relied on local estuarine carbon sources.

Conclusion

Within the highly turbid Charente estuary, the physical mixing of riverine and marine derived organic matter with the great load of tidally resuspended particles was obviously the main process responsible for the somewhat spatially homogeneous and temporally stable isotopic composition of estuarine POM. Significant deviations from this general pattern were detected during the high river discharge period in winter (higher contribution of terrestrially derived organic matter in the oligohaline area) and spring (autochthonous phytoplankton bloom influencing the meso and polyhaline areas) and strongly influenced the structure of the planktonic food web. In addition, high inter-species differences were found in zooplankton isotopic composition suggesting that selective feeding toward different organic matter sources could be a dominant process in the functioning of this food web. This reinforces the idea that multiple trophic pathways supported by a spatio-temporal succession of species assemblages may stabilize the trophic network in highly dynamic systems by optimizing the use of both allochthonous and autochthonous organic matter sources. This work highlights the need for taxon-specific analysis and thorough spatio-temporal surveys in the study of estuarine trophic networks especially when stable isotope signatures of primary consumers are used to infer the trophic position of commercially exploited macrofauna (Pasquaud *et al.*, 2010). Indeed, we

have clearly demonstrated that the pelagic food web could at least partially be fuelled by benthic-derived sources (microphytobenthos) that obviously displayed high $\delta^{15}\text{N}$ values, leading to a major shift in the isotopic baseline and potentially wrong estimations of fishes trophic levels. Despite some limits of the stable isotope approach to discriminate between the use of different organic matter sources that sometimes display similar isotopic compositions, it appeared as a powerful tool to gain insights into the drivers responsible for zooplankton spatio-temporal distribution: field evidences were provided here for some taxon-specific trophic plasticity (*E. affinis* vs *Acartia* spp.) and for active and passive longitudinal advection of zooplankters (*M. slabberi* and *Daphnia* spp.). This study provides thus some functional/trophic evidences for the existence of an upstream ecotone in highly turbid estuaries where the MTZ clearly act as a physical barrier that controls the distribution and fluxes of both food sources and consumers.

Conclusion : de la diversité des flux trophiques estuariens à une approche écosystémique de la contamination métallique

L'objectif de ce second chapitre était de déterminer l'origine et le devenir de la matière organique particulaire (MOP) dans le réseau trophique planctonique de l'estuaire de la Charente par une approche isotopique ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$). Les compositions isotopiques en carbone et azote de la MOP ont été déterminées régulièrement à cinq stations, de la zone intertidale d'eau douce à la zone polyhaline.

Le mélange physique des particules d'origine marine et fluviale avec les très abondantes particules remises en suspension par les courants de marée conduit à une relative homogénéité spatiale de la composition isotopique de la MOP estuarienne. Néanmoins, d'importants écarts à ce schéma général ont été observés en hiver (apports importants de matière organique d'origine fluviale ou continentale en zone oligohaline avec les crues) et au printemps (mélange probable en zones méso- et polyhaline de flagellés issus d'un bloom autochtone et de diatomées produites en aval).

Nous avons démontré et caractérisé l'existence d'importantes variations des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ du zooplancton : différences interspécifiques auxquelles s'ajoute la variabilité intraspécifique saisonnière et spatiale. Malgré la dominance quantitative au sein du pool nutritif de la MOP végétale détritique d'origine continentale, les consommateurs primaires semblent exploiter principalement le matériel végétal fraîchement produit et font ainsi preuve d'une sélectivité importante:

- vis-à-vis du phytoplancton estuarien pour *E. affinis* et *Acartia* spp. en aval du bouchon vaseux.
- vis-à-vis du microphytobenthos et phytoplancton marin pour *M. slabberi*
- vis-à-vis du phytoplancton d'eau douce pour *Daphnia* spp. qui ne semble ainsi pas former une véritable population estuarienne capable d'exploiter la matière organique disponible dans le gradient de salinité.

Par ailleurs, *Neomysis integer* apparaît clairement comme un consommateur de second ordre, vraisemblablement prédateur de copépodes. *E. affinis* voit ses valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ augmenter linéairement avec la diminution de la disponibilité du phytoplancton dans la zone de turbidité maximale, ce qui suggère un degré de carnivorie accru (consommation alternative de microzooplancton) lui permettant de coloniser la zone de turbidité maximale au même titre que *N. integer*.

Il semble ainsi que, mis à part pour certaines espèces ayant démontré une plasticité trophique importante, la multiplicité des voies trophiques en estuaire soit principalement le résultat d'une succession spatio-saisonnnière d'assemblages d'espèces plutôt selectives qui contribue à stabiliser le réseau trophique estuarien et optimise l'exploitation de sources trophiques variées (Lobry *et al.*, 2008).

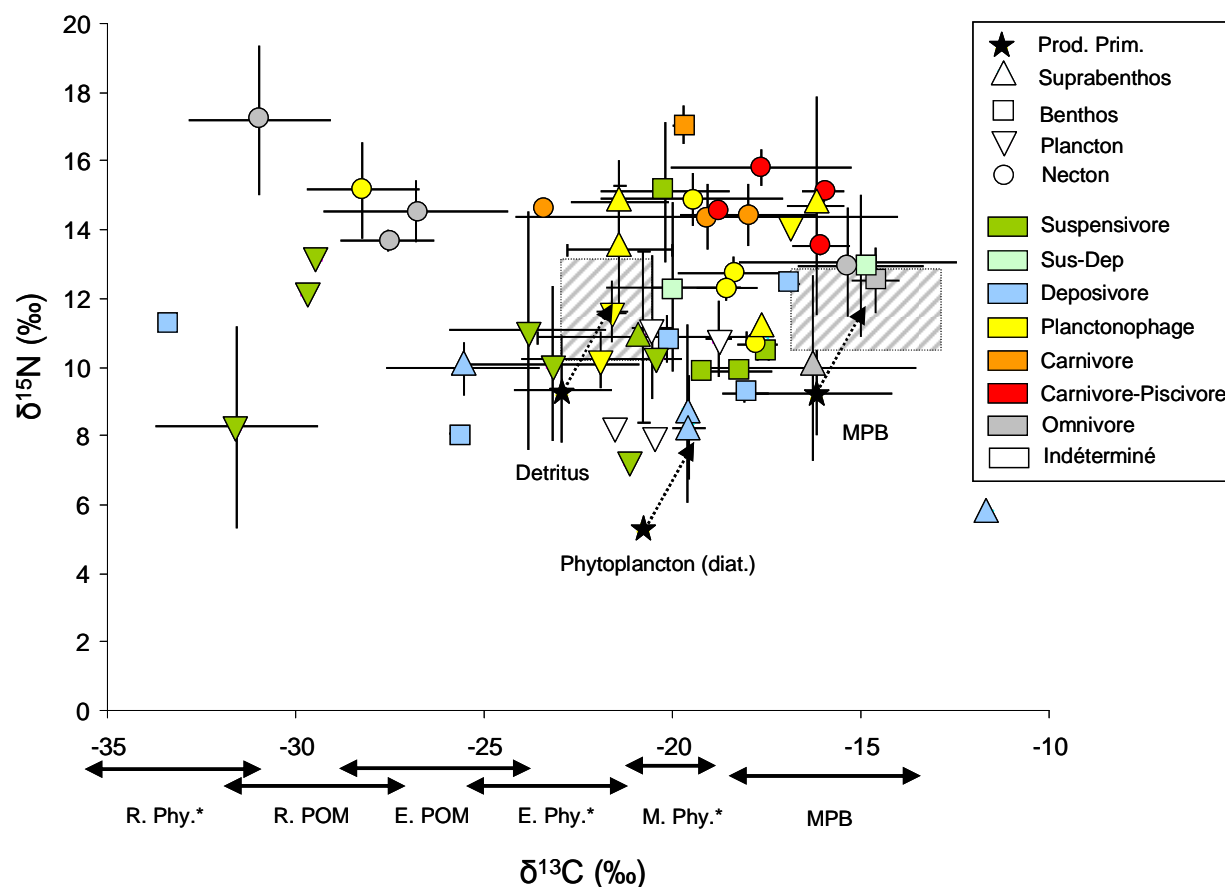


Fig. 3.9 Signatures isotopiques moyennes (toutes dates, toutes zones) de l'ensemble des sources et consommateurs échantillonnés dans l'estuaire de la Charente (groupes trophiques, par couleurs, compartiments biologiques par symboles). Les étoiles correspondent aux sources primaires "pures", les zones hachurées correspondent à ces mêmes sources en tenant compte de l'enrichissement trophique moyen, les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. Les codes des sources (double flèches sous l'axe des abscisses) ont été définis dans le chapitre précédent.

Un premier regard à l'échelle du réseau trophique global de l'estuaire de la Charente permet d'étendre certaines conclusions à l'ensemble du système (Fig. 3.9, chaque symbole correspondant à la moyenne annuelle toutes zones confondues pour un taxon). Premièrement, une nette distinction est mise en évidence le long de l'axe des abscisses ($\delta^{13}\text{C}$, sources de

matière organique) entre les organismes strictement dulcicoles prélevés pour la plupart en amont du système (cladocères, poissons-chats, carassins) et l'ensemble des organismes estuariens dont les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ varient entre -25 et -15 ‰. En tenant compte de l'enrichissement isotopique ayant lieu à chaque transfert trophique (considéré comme proche de 1 pour le carbone et entre 2,5 et 3,5 pour l'azote, Vander Zanden and Rasmussen, 2001), on constate que la très grande majorité des flux trophiques estuariens est basée sur des sources pures nettement enrichies en ^{13}C par rapport au pool de MOP estuarienne qui est composé d'un mélange de sources variées : phytoplancton estuarien, phytoplancton marin (vraisemblablement transporté vers l'estuaire interne par le jeu des courants de marées) et microphytobenthos (pour *M. slabberi* en été-automne comme démontré précédemment, mais également et plus logiquement pour des consommateurs benthiques dépositores ou suspensivores-dépositores tels *Scrobicularia plana*).

Les sources de matière organique et la variabilité spatio-saisonnnière du réseau trophique planctonique ayant été caractérisées, nous nous proposons dans le troisième et dernier chapitre de réaliser un état de la contamination métallique de l'estuaire de la Charente. Une approche écosystémique y est adoptée, et permet d'intégrer les acquis des chapitres précédents (structure et fonctionnement) afin d'améliorer notre compréhension des voies de contamination des organismes et des sources de variabilité des concentrations métalliques mesurées dans les compartiments biotiques du système.

Chapitre 4

Approche écosystémique de la contamination métallique dans l'estuaire de la Charente

Chapitre 4 Approche écosystémique de la contamination métallique dans l'estuaire de la Charente

1 Introduction

Les estuaires, qui sont des systèmes hautement dynamiques et complexes, comptent parmi les plus productifs des écosystèmes marins. Ils fournissent des biens et services variés à l'homme et contribuent ainsi à près de 33% de la valeur économique des zones côtières bien que ne représentant que 6% de leur surface totale (Costanza *et al.*, 1997). Ils sont par conséquent soumis à d'intenses pressions anthropiques (McLusky et Elliott, 2004) qui peuvent entraîner une diminution de la biodiversité et une dégradation globale de la qualité de l'eau (Lotze *et al.*, 2006). A l'interface entre océans et continents, les estuaires reçoivent tôt ou tard une grande partie des rejets d'origine anthropique produits sur leurs bassins versants plus ou moins industrialisés, urbanisés ou exploités par l'agriculture (McLusky et Elliott, 2004). Parmi ceux-ci, les éléments trace métalliques proviennent d'une large gamme de sources naturelles (volcanisme, lessivage des sols, érosion mécanique et chimique des roches ; Bryan, 1984) ou anthropiques (industrielles, urbaines, agricoles, minières). Ces dernières étant généralement considérées comme importantes par rapport aux sources naturelles (Goldberg, 1995). Les gradients physico-chimiques rencontrés en estuaire (salinité, pH, MES, matières organiques) contrôlent la spéciation de ces éléments métalliques, c'est à dire leur distribution entre différentes espèces chimiques, plus ou moins biodisponibles (Turner, 1996).

Les éléments métalliques sont classiquement séparés en éléments essentiels (*eg.* Zn, Cu, Co) qui remplissent des fonctions physiologiques mais peuvent s'avérer toxiques au delà de certaines concentrations ou induire des effets délétères en cas de carence (Rainbow, 2002), et en éléments non essentiels ne présentant pas de rôle métabolique connu (Ag, Cd, Hg, Pb). Signalons toutefois qu'une fonction physiologique a été récemment démontrée pour le Cd chez certaines diatomées planctoniques (Lane et Morel, 2000), mais que cet élément est toujours largement considéré comme non essentiel pour les autres organismes. Ces métaux, suivant leur forme chimique, peuvent s'adsorber sur les téguments ou les muqueuses des organismes, y pénétrer (absorption) par le biais de processus actifs ou passifs à partir de l'eau (éléments dissous, voie directe) ou à partir de la nourriture ingérée (voie trophique). Dans ce dernier cas, l'assimilation effective du métal dans l'organisme du consommateur dépend non seulement des capacités d'assimilation de celui-ci, mais surtout de la forme de stockage du

métal dans les tissus de la proie (Rainbow, 2002). En effet, une fois entrés dans l'organisme, les métaux essentiels en excès ou non essentiels doivent être détoxiqués ou excrétés (régulés) pour ne pas entraîner d'effets délétères. Plusieurs processus de détoxications existent, parmi lesquels le stockage sous forme de granules, la précipitation sous forme de sels minéraux insolubles ou la prise en charge par des protéines de faible poids moléculaire comme les métallo-thionéines (Mason et Jenkins, 1995). Selon la stratégie préférentiellement utilisée, les métaux sont ainsi plus ou moins accumulés dans les différents organismes, conduisant à des niveaux extrêmement variables de concentrations métalliques pour différentes espèces vivant dans un même habitat ou exploitant les mêmes ressources (se référer pour une présentation détaillée des différents modèles d'accumulation, à l'excellente revue de Rainbow, 2002). Ces particularités ont conduit à l'utilisation de certains invertébrés pour caractériser les variations spatiales et temporelles de la biodisponibilité des métaux toxiques en zones côtières dans le cadre de programmes de biomonitorage comme le Réseau d'Observation de la Contamination Chimique (ROCCH, anciennement RNO) français ou le « Mussel Watch » aux Etats-Unis.

Le bassin de Marennes-Oléron et ses composantes biotiques, siège d'une importante activité ostréicole, sont sujets à des apports chroniques de métaux (et particulièrement de cadmium), généralement imputés à l'influence des eaux de l'estuaire de la Gironde sur le bassin versant duquel d'anciennes activités minières ont conduit à des rejets notables de Cd jusqu'en 1986 (Jouanneau *et al.*, 1990 ; Pigeot *et al.*, 2006). L'estuaire de la Charente, jusqu'ici très peu étudié, reste néanmoins la principale source d'apports d'eau douce continentale à ce bassin côtier qu'elle influence directement (Ravail-Legrand, 1993). Le ROCCH a par ailleurs signalé ces dernières années une tendance à l'augmentation des concentrations en Cd dans les huîtres de la station « Les Palles », à l'embouchure de la Charente (proche des seuils réglementaires de commercialisation). Dans ce contexte, une approche écosystémique a été adoptée afin de caractériser l'état de contamination métallique de l'estuaire, notamment vis-à-vis de ses composantes biotiques. Les objectifs principaux étant (i) de situer la Charente par rapport à d'autres estuaires européens plus ou moins impactés en utilisant un panel d'espèces caractéristiques de plusieurs compartiments faunistiques, niveaux trophiques et masses d'eau estuariennes, (ii) de mettre en relation les niveaux de concentrations mesurés dans ces organismes avec la variabilité des facteurs environnementaux et trophiques caractérisés dans les chapitres 2 et 3.

2 Matériels et méthodes

La stratégie d'échantillonnage, la récolte et la préparation des échantillons, ainsi que les méthodes d'analyse ont été détaillées dans le chapitre 1 « Matériel et Méthodes ». Ne seront donc présentées ici que les méthodes statistiques appliquées à l'analyse des données de concentrations métalliques.

2.1 Analyses statistiques

L'homogénéité des variances et la normalité des données ont été testées respectivement par des tests de Bartlett et de Kolmogorov-Smirnov. Les effectifs étant réduits et les données ne respectant ni les conditions d'homocédasticité et de normalité, des tests non paramétriques ont été appliqués par la suite (Siegel et Castellan, 1988).

Des tests de Kruskal-Wallis suivis par des procédures de comparaison multiples de Dunn ont été utilisés pour tester l'influence des facteurs « saison » (prélèvements mensuels considérés comme répliqués, $n=3$) et « station » (salinité) sur les quantités de métaux et métalloïdes associés aux MES. L'existence de relations entre les différentes variables caractérisant les MES (concentration en MES en g.l^{-1} , concentrations en Chl *a* et pheophytine *a* ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de MES), teneur en carbone organique particulaire (%MES)) et leurs concentrations métalliques ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de MES) a été recherchée et testée par le biais du coefficient de corrélation de rang de Kendall. Une synthèse des résultats obtenus est présentée dans une matrice de corrélation où les coefficients de corrélations apparaissent au dessus de la diagonale et les représentations graphiques des paires de variables apparaissent en dessous de cette diagonale.

L'existence de différences spatiales significatives entre les caractéristiques des sédiments superficiels des sites amont, médian et aval (granulométrie, teneur en eau, concentration en Chl *a*, Pheophytine *a*, éléments trace métalliques) a été évaluée par des tests de Friedman pour échantillons appariés (dates de prélèvement).

Des analyses de corrélation de Spearman et régressions linéaires simples ont été utilisées pour rechercher l'existence de relations entre les quantités de métaux associées aux sédiments superficiels et au biofilm microalgal, ainsi qu'entre les niveaux de contamination en mercure des principaux taxons du réseau trophique de l'estuaire (des producteurs primaires aux consommateurs supérieurs) et leur composition isotopique en azote ($\delta^{15}\text{N}$, utilisé comme proxy du niveau trophique relatif sous l'hypothèse d'une ligne de base isotopique stable).

Des tests de Kruskal-Wallis et de Mann-Whitney ont été utilisés pour détecter d'éventuelles différences entre les concentrations de quelques éléments trace métalliques des

différentes guildes de ichthyofaune ainsi que pour différentes classes de taille chez la sole et le mullet.

Afin d'évaluer la pertinence d'utilisation des éléments trace métalliques comme traceurs éco-trophiques de l'ichthyofaune estuarienne, une analyse en composante principale (ACP) a été appliquée à la matrice de données de concentrations métalliques et de composition isotopique des muscles de poissons. De la même façon, l'ACP ainsi réalisée devrait permettre d'évaluer l'influence éventuelle de guildes éco-trophiques définies *a priori*, ainsi que de la zone de pêche (amont, médian, aval) sur le degré de contamination métallique des différentes espèces. Pour cette première analyse, les variables utilisées étaient les concentrations en Cd, Cu, Pb, Zn et la composition isotopique en carbone et azote ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) : 118 observations (correspondant à 118 individus, toute espèce, zone et date de pêche confondues) \times 6 variables. Les données concernant le mercure étant moins nombreuses, une seconde analyse prenant en compte les variables pré-citées et le mercure total a été conduite séparément : 73 observations \times 7 variables. L'appartenance des observations (poissons échantillonnés) aux différentes guildes (définies dans les tables 1.1 et 1.2 du chapitre 1) a été projetée *a posteriori* sur la carte factorielle formée par les deux premiers axes factoriels de l'analyse.

L'ensemble des analyses statistiques et une partie des représentations graphiques a été effectué à l'aide du logiciel R (R development Core Team, 2008).

3. Résultats

3.1 Les sources “pélagiques”: métaux et métalloïdes associés aux matières en suspension – lien avec la qualité de la matière organique particulaire

L'ensemble des résultats relatifs aux éléments métalliques associés aux matières en suspension (phase particulaire) est présenté sous forme d'un article, actuellement en préparation. Certains points de discussion (estimation des apports métalliques annuels à l'amont du système estuarien, situation de la Charente par rapport à d'autres estuaires nord-européens, relations éléments traces métalliques particulaires / matière organique) seront ainsi abordés dès cette section 3.1. Il convient de rappeler que ce travail sur les éléments métalliques et métalloïdes particulaires n'a pas vocation première à aboutir à des conclusions purement géochimiques. Il s'agit ici de faire un état de contamination métallique du biotope (éventuellement des sources primaires de matière organique à même de contribuer au(x) réseau(x) trophique(s) estuarien(s)), qui sera donc discuté d'un abord principalement « écosystémique » en lien direct avec les concentrations métalliques mesurées dans les organismes.

Spatial and temporal variability of particulate metals/metalloids in a highly turbid estuary (Charente estuary, France): importance of the particulate organic matter quality

Abstract

The seasonal variability of the suspended particulate matter (SPM) composition has been studied from January 2007 to January 2008 along the Charente estuary salinity gradient. Five stations defined by fixed salinity (freshwater, 0.5, 5, 15 and 25, psu) were sampled monthly. Samples were analysed for trace metals (As, Cd, Co, Cr, Cu Mn, Ni, Pb, V and Zn) and basic suspended matter quality parameters (SPM concentration, particulate organic carbon content (POC), chlorophyll *a* (Chl *a*) and phaeopigments (Phaeo) concentration). The freshwater area displayed very low SPM, Chl *a*, Phaeo concentration and high particulate trace metals concentration comparable to highly contaminated estuaries (e.g. Seine, Gironde). SPM concentrations were extremely high within the low salinity zone (up to 3.5 g.L⁻¹). Nevertheless, this area displayed relatively high POC and Chl *a* content that could be due to the resuspension of benthic diatoms produced on the extensive tidal reaches. Trace metals concentrations decreased significantly in the freshwater-saltwater mixing zone but some elements (As, Co, Mn, Ni, V, Zn) displayed relatively homogenous concentrations from 0.5 to 25 psu while some others (Cd, Cr, Cu, Pb) showed slightly decreasing concentrations. The physical mixing of fluvial and marine particles appeared to be the main process controlling particulate trace metal concentrations in the Charente estuary. The examination of seasonal variations in the SPM composition along with correlation analysis highlighted the positive relationship between Cu, Zn and especially Cd and the Chl *a* and POC content. It is suggested that the spring phytoplankton bloom occurring at 15 psu could be responsible for the great increase in particulate Cd concentration. Such a shift from the dissolved to the particulate phase within the salinity gradient could have hazardous implications. Trophic relationships are known to be the main contamination pathway for estuarine copepods, which are highly abundant in estuaries (especially in spring) and are considered as a key compartment between primary producers and higher trophic levels.

1 Introduction

Estuaries are among the most productive ecosystems, contributing to 33% of the economical value of coastal zones for only 6% of their area (Costanza *et al.*, 1997). Acting as transition areas, they play a key role in the transfer of trace elements to coastal areas (Martin and Windom, 1991), since they can trap or release suspended materials and associated contaminants (Turner and Millward, 2002). The quantity and quality of riverine matter transported to the coast are indeed strongly modified by hydrological, seasonal and biogeochemical processes: e.g.: mixing of fluvial and marine suspended matter (Turner *et al.*, 1991; Kraepiel *et al.*, 1997); resuspension of bottom sediments (Martino *et al.*, 2002); flocculation of colloidal material (Turner and Millward, 2002); adsorption or desorption in the low salinity-high turbidity zone (Morris, 1986; Zwolsman *et al.*, 1997), rise of phytoplankton bloom (Luoma *et al.*, 1998; Luengen *et al.*, 2007). Suspended materials play thus a key role in the constant exchanges of trace metals between the bottom sediment reservoir, water column and trophic networks. Such exchanges can be influenced by changes in particles concentration and composition caused by high fluctuations of the environmental parameters: hydrological (tides, storms, flood) biological (phytoplankton bloom) or accidental events (Turner and Millward, 2002). Trace element transport from the watersheds to the ocean is thus closely related to sediment and SPM quality and dynamics, which to date represent key parameters to successful pollution management.

Nevertheless, only few studies on particulate trace elements in estuaries are based on a sufficient number of field surveys encompassing various hydrological, meteorological or biological conditions (Zwolsman and van Eck, 1999; Hatje *et al.*, 2001; Caetano *et al.*, 2006). A few longitudinal profiles of trace metal concentrations are quite suitable to understand the behaviour and geochemistry of trace metals along salinity gradients but are not sufficient for identifying seasonal effects with statistically appropriate analyses. Thorough monitoring programmes are thus needed to improve our understanding of factors controlling the particulate metal variability in systems as dynamic as estuaries.

The Marennes Oléron Bay (MOB) is a shallow water basin (average depth 4 m) with strong currents (Ravail-Legendre *et al.*, 1993) and short seawater residence time (5-11 days). The MOB with an area of approximately 196 km² including extensive mudflats (112 km²) is the first oyster-producing area in France a major area of oyster-spat collection (Gouletquer and Héral, 1997). The bay and its biological compartments are subject to chronic pollution by some trace metals, especially Cd, representing a potential risk for shellfish cultivation, (Pigeot

et al., 2006). The Gironde estuary located southward of the bay is often assumed to be the main source of Cd entering it because of an old ore processing plant located on its upstream watershed (Blanc *et al.*, 1999; Schäfer *et al.*, 2002; Audry *et al.*, 2004). Although the MOB and the Gironde estuary are well-studied systems, the Charente estuary remains poorly studied in spite of its great hydrological influence on the Marennes Oléron Bay: only few studies have previously assessed the importance of this estuary to the overall trace metal contamination of the MOB (Boutier *et al.*, 2000; Gonzalez *et al.*, 1991).

Previous works had characterised the SPM quantity and quality in the Charente estuary (Moderan *et al.*, 2010). Turbidity is very high compared with the great majority of North-Atlantic estuaries where maximal concentrations remained below 300 mg.l⁻¹ (Beaulieu, Humber, Scheldt, Conwy estuaries: Turner *et al.*, 1998; Zhou *et al.*, 1998; Zwolsman and van Eck, 1999; Zhou *et al.*, 2003). Suspended particulate matter concentrations are in agreement with those recorded in the Ems, Gironde and Loire estuaries, in which surface values can also exceed 1000 mg.l⁻¹ (Middelburg and Herman, 2007). Three contrasted periods had been identified over this year (Moderan *et al.*, 2010): i) summer-autumn, characterised by extremely low freshwater inputs and high SPM concentration all along the estuary, ii) winter characterised by low temperature and high river discharge, iii) spring with relatively low SPM concentration, increasing temperatures and an intra-estuarine phytoplankton bloom.

The present work aims at characterizing the SPM quality in the Charente river-estuary system as a function of general SPM properties and main environmental parameters (e.g. chlorophyll *a* and phaeophytin *a* concentration, particulate organic matter content). Based on this, the degree of SPM contamination and particulate metals and metalloid variability were documented, assessed and discussed in relation to controlling factors such as organic matter quality.

2 Materials and Methods

2.1 Study area and sampling design

The Charente estuary is located on the French Atlantic coast (Fig. 4.1). The Charente river drains an area of 10 549 km² dominated by farming. This tidally dominated estuary displays a tidal range of 7 m at spring tide and is well mixed under moderate river discharge conditions and partially mixed in flood period. Brackish waters extend approximately 30 km upstream from the mouth of the estuary and the tidal influence is prevented by a dam in the city of Saint Savinien (50 km upstream from the mouth, Fig. 1). However this dam is open for tide coefficients greater than 70 in order to prevent downstream areas from being flooded out.

The flow of the river Charente varies greatly as a function of rainfall, with extensive seasonal fluctuations (fig. 2).

Five stations defined by salinity (Practical Salinity Unit) were sampled every month from January 2007 to January 2008 onboard the 16 m long *R/V "L'ESTRAN"* of the University of La Rochelle: FW (freshwater, upstream from the dam) – 0.5 – 5 – 15 – 25. Suspended Particulate Matter (SPM) samples were collected at constant tide coefficients (70, always in period of increasing tide range). Sampling always began at low tide in the most downward site (salinity 25) to minimize variation in tidal resuspension effect on SPM composition (Pereira *et al.*, 2008). These sampling campaigns covered a wide range of freshwater discharge. The study area extended thus over approximately 50 km from Saint-Savinien to Port-des-Barques (under low flow conditions: 20-30 m³ s⁻¹) or to the South East Aix island (under high flow conditions: 300-400 m³ s⁻¹).

Additionally, superficial sediments were sampled every two months in three stations along the estuary (fig. 1): A, upstream, within the freshwater tidal area; B, at 30 km from St-Savinien, where a great range of salinities was measured throughout the year; and C, downstream. Sampling occurred within 2 hours around low tide.

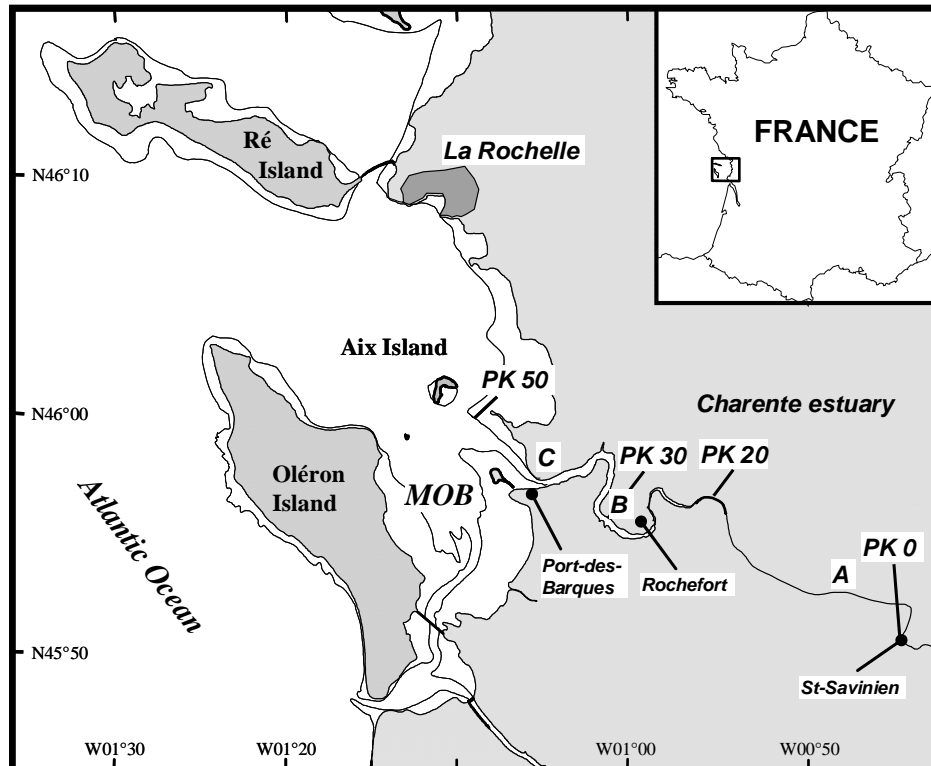


Fig. 4.1 Charente estuary and Marennes-Oléron Bay (MOB). The letters indicate the superficial sediments sampling stations (A, B, C). In the upper right corner: general location of the study area in France. PK: distance (km) from the dam of Saint-Savinien (PK0).

2.2 Sample collection and pre-treatment

Temperature and salinity were recorded using a multiparameter probe (YSI 6600, calibrated before every survey). Daily river flow data were obtained from the Direction Departementale de l'Équipement of Charente-Maritime (HYDRO-MEDD/DE). The most downstream flow measurement station on the river Charente was located at Beillant, providing valuable information about the seasonal dynamic of the river discharge. Indeed, the dam remained always open during periods of high river flow and its main effect was restricted to the low-water levels period, resulting in even lower freshwater inputs to the estuary in summer and autumn.

All the materials used were precleaned with HCl and HNO₃ and rinsed three times with Milli-Q water in order to avoid contamination. Prior to sampling, all the materials were also rinsed three times with field water. Water samples were collected within the first meter below the surface using a 10 l Nalgène® bottle and sieved through a 200µm mesh to remove large zooplankters and detritus. The container was then gently agitated in order to homogenize SPM and obtain a representative sample of a given water mass. Water was filtered through precombusted Whatman® GF/F glass-fiber filters (0.7 µm) to determine suspended particulate matter (SPM), particulate organic carbon (POC), chlorophyll *a* (Chl *a*) and pheopigment (Phaeo) concentrations according to conventional oceanographic techniques (Aminot and Kerouel, 2004). Triplicate water samples were realised for each parameter. The Chl *a* concentrations were determined by fluorimetry according to the method described by Yentsch and Menzel (1963) with the equations of Lorenzen (1967). Water was also filtered through clean 0.45µm nitrocellulose filters (Millipore) for trace metal analysis on triplicate samples. POM samples dedicated to POC content determination were immediately freeze-dried and exposed to HCl vapors for 2 h in vacuum to remove carbonates. They were exposed to HCl vapors for 2 h in a vacuum under a class 100 laminar flow to remove carbonates. They were then placed in tin cups and analyzed with a Flash EA 1112 elemental analyzer (Thermo Scientific, Milan, Italy)

Superficial sediments (top-two centimeters) were sampled on intertidal mudflats approximately two meters below the average bathymetric level of high tides. At each station three replicated cores (7 cm²) were hand-collected. Back to the lab, the samples were immediately frozen at -20°C and freeze-dried. Dry sediments were then sieved (1 mm mesh size) to eliminate heterogeneous materials (*eg.* stones), grounded and homogenized.

2.3 Chemical analysis

In order to quantify the fraction of metals that may potentially be released from SPM, the nitrocellulose filters and retained SPM (from 10 to 150 mg dry weight) were acid-digested in polypropylene tubes during 12h with 4 ml of a 1:3 (v/v) mixture of 30% HCl and 65% HNO₃. This digestion procedure allowed a strong although not total leaching of the sediments (Dalto *et al.*, 2006; Hédouin *et al.*, 2008): leaching of all fractions except the so-called residual ones (mineral phases such as many oxides and silicates, Tessier *et al.*, 1979). All the acids used were of Suprapur® quality (purchased from Merck). A microwave-assisted digestion (Mars 5 1200W, CEM) was then performed directly into the tubes: temperature was gradually increased to 115°C in 30 min, then maintained at 115°C during 15 min and finally the samples were allowed to cool at room temperature. At last, 25 ml of milli-Q water were added. The same digestion procedure was performed on 200 mg of each superficial sediment sample. Such open-focused microwave assisted extraction has been proved to be a suitable technique to ease digestion of sediments in other systems (Nieuwenhuise *et al.*, 1991; Nóbrega *et al.*, 2002; Landajo *et al.*, 2004). Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES, Vista Pro, Varian) was used to analyse Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn, while As, Cd, Co, Sn and V were measured by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS, X series 2, Thermo Fisher Scientific). For sediments, Co and V were also analyzed by ICP-AES. Non-used filters and polypropylene tubes were used as blanks and analyzed according to the same protocol.

The quantification limit (QL) was calculated for each element as $QL = 5 \times DL$.

The detection limit (DL) was calculated as $DL = \frac{3 \times SD_{blank} \times [a]}{I_a - I_{blank}}$ with:

SD_{blank} : standard deviation of the blank (counts.s⁻¹)

$[a]$: concentration of a point a from the control serie (µg.L⁻¹)

I_a : intensity of the point a from the control serie (counts.s⁻¹)

I_{blank} : intensity of the blank (counts.s⁻¹)

The detection limits ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) were 0.02 (Ag, As, Cd, Co, Sn), 1 (Cr, Cu, Mn, Ni), 2 (Pb) and 4 (V, Zn). The quantification limits ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{DW}$) varied thus greatly depending on the quantity of SPM retained on filters.

International Certified Reference Materials (CRMs, purchased from the Institute for National Measurements Standards, National Research Council of Canada) were digested and analyzed to assess accuracy and reproductibility each time a new batch of samples was analyzed. Since we do not opted for a procedure allowing total leaching, organic CRMs (Bush branches and leaves, GBW07602; Dogfish liver, DOLT-3 and Lobster hepatopancreas, TORT-2) were analyzed along with marine sediment CRMs (MESS-3, PACS-2), see Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Results of the quality control analysis: obtained means \pm SD ($\mu\text{g g}^{-1}$) and certified values ($\mu\text{g g}^{-1}$) for each metal and certified reference material. Values in bold: average recovery comprised between 90 and 110%.

| | | GBW07602 | TORT-2 | DOLT-3 | MESS-3 | PACS-2 | |
|------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Certified values | As | 0.95 \pm 0.08 | 21.6 \pm 1.8 | 10.2 \pm 0.5 | 21.2 \pm 0.11 | 26.2 \pm 1.5 | |
| | Cd | 0.14 \pm 0.01 | 26.7 \pm 0.6 | 19.4 \pm 0.6 | 0.24 \pm 0.01 | 2.11 \pm 0.15 | |
| | Co | 0.39 \pm 0.03 | 0.51 \pm 0.09 | | 14.4 \pm 0.3 | 11.5 \pm 0.3 | |
| | Cr | 2.3 \pm 0.2 | 0.77 \pm 0.15 | | 105 \pm 4 | 90.7 \pm 4.6 | |
| | Cu | 5.2 \pm 0.3 | 106 \pm 10 | 31.2 \pm 1 | 33.9 \pm 1.6 | 310 \pm 12 | |
| | Hg | | 0.27 \pm 0.06 | | | | |
| | Mn | 58 \pm 3 | 13.6 \pm 1.2 | | 324 \pm 12 | 440 \pm 19 | |
| | Ni | 1.7 \pm 0.3 | 2.5 \pm 0.19 | 2.72 \pm 0.35 | 46.9 \pm 2.2 | 39.5 \pm 2.3 | |
| | Pb | 7.1 \pm 0.7 | 0.35 \pm 0.13 | 0.32 \pm 0.045 | 21.1 \pm 0.7 | 183 \pm 8 | |
| | V | 2.4 \pm 0.2 | 1.64 \pm 0.19 | | 243 \pm 10 | 133 \pm 5 | |
| | Zn | 20.6 \pm 1 | 180 \pm 6 | 86.6 \pm 2.4 | 159 \pm 8 | 364 \pm 23 | |
| | Obtained values | As | 0.88\pm0.12 | 22.1\pm2.6 | 10\pm0.4 | 16.2 \pm 1.9 | 23.8\pm2.8 |
| | | Cd | 0.17\pm0.02 | 24.8\pm2.6 | 19.1\pm2.2 | 0.18 \pm 0.05 | 1.84 \pm 0.3 |
| Co | | 0.41\pm0.04 | 0.42 \pm 0.04 | | 9.8 \pm 2.3 | 7.1 \pm 1.3 | |
| Cr | | 0.9 \pm 0.1 | 0.84\pm0.4 | | 19 \pm 3 | 37.7 \pm 5.5 | |
| Cu | | 4.5 \pm 0.2 | 91 \pm 5 | 29.5\pm2.1 | 29.3 \pm 2.6 | 278\pm33 | |
| Hg | | | 0.27\pm0.01 | | | | |
| Mn | | 51 \pm 4 | 11.6 \pm 0.6 | | 230 \pm 17 | 187 \pm 21 | |
| Ni | | 1.6\pm0.1 | 2.2\pm0.3 | 3.14 \pm 0.66 | 31.9 \pm 2.4 | 25.5 \pm 2.6 | |
| Pb | | 6.1 \pm 0.4 | 0.26 \pm 0.07 | 0.33\pm0.05 | 16.4 \pm 0.9 | 139 \pm 11 | |
| V | | 1.1 \pm 0.5 | 1.52\pm0.08 | | 43 \pm 7 | 54 \pm 9 | |
| Zn | | 20.1\pm1.7 | 163\pm7 | 87.1\pm2.9 | 121 \pm 6 | 301 \pm 24 | |

2.4 Statistical analysis

The main objective was to analyse the spatial (stations) and seasonal variations of particulate organic matter quantity/quality and particulate trace metal concentrations. To test differences between seasons, monthly samples collected in each season (n=3) were considered as replicates. Since the metal/metalloid concentrations in the different stations or seasons showed significant heteroscedasticity and significant deviations from the normal distribution (Kolmogorov-Smirnov's and Bartlett's tests, respectively), non-parametric tests were used. The two factors (station and season) were tested separately with the use of Kruskal-Wallis tests followed by Dunnett's multiple comparison procedures. Bivariate correlation analyses were used to plot variables against each other pair wise. Since the data did not come from a bivariate normal distribution, Kendall's *tau* statistic was used to estimate a rank-based measure of association. All tests were performed with the use of the R software (R Development Core Team, 2008).

3 Results and Discussion

3.1 Spatio-temporal variability of the environmental variables

Both temperature and river discharge showed strong seasonal variation (fig. 4.2). The surface water temperature increase from 8 °C in January 2007 to 20.5°C in May before decreasing to 4.9°C in December. The high water level period in the Charente river occurred from December to March with a maximal daily discharge of 584 m³.s⁻¹ the 7th March. The river discharge severely decreased then from April to November (down to 15 m³.s⁻¹) reaching values way below the mean annual discharge measured over the last 40 years (76 m³ s⁻¹, Rethoret H., EPTB Charente, pers. com.).

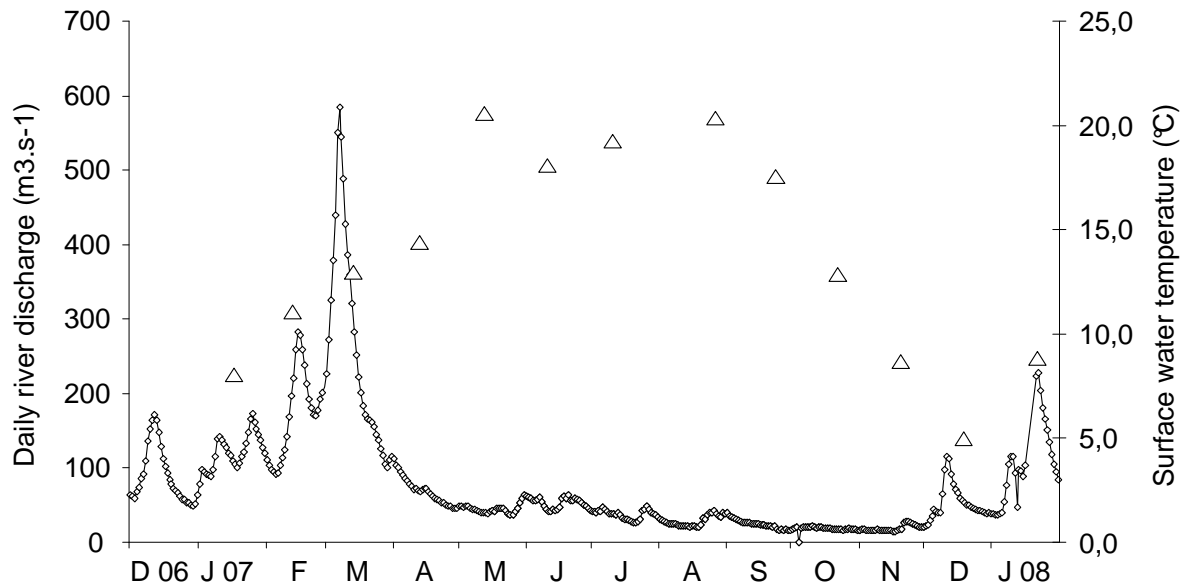


Fig. 4.2 Daily river discharge (open circles) measured 80 km upstream from the estuary mouth and surface water temperature (open triangles) measured at Port-des-Barques during each survey.

The Charente estuary exhibit high SPM concentrations with a distinct maximum turbidity zone (MTZ) (Fig. 4.3). SPM concentrations were most of the time minimal in the freshwater area (FW) where they showed little variations (around 12 mg.l^{-1}), maximal at 0.5 (from 149 up to 3519 mg.l^{-1}) and decreased then seaward. They exhibited strong seasonal variations with the lowest values measured during the flood period (less than 80 mg.l^{-1}) and the highest values measured at 0.5 at the end of the ebb period. POC expressed as a percentage of SPM remained relatively unchanged within the salinity gradient throughout the year and generally ranged between 1.5 and 4.0% with an annual mean of $3.2 \pm 1.3 \%$ (Fig. 4.3). Such mean values are in good agreement with those obtained in the ZMT of the Seine by Bodineau *et al.* (1998) or in the Elbe, Ems, Sado and Loire by Abril *et al.* (2002). However, the same authors have measured higher POC values in the ZMT of the Scheldt, Rhine, Thames and Douro estuaries (between 5 and 17%) and lower values in the ZMT of the Gironde estuary (between 1 and 1.5%). Two POC maxima were observed within the freshwater-seawater mixing zone: 8.8% at 0.5 in March (consistent with higher riverine inputs and the decrease of SPM concentration) and 7.5% at 15 in June. The extremely high values measured in the freshwater area ($18.7 \pm 12.3 \%$) could be explained by the extremely low SPM concentration and a high contribution of phytoplankton cells. Extreme values should be regarded with care because of the probable imprecision of weighting for very low SPM concentrations. Nevertheless such high values have also been observed in the eutrophic

Loire river (Abril *et al.*, 2002). According to Middleburg and Herman (2007), the Charente estuary can be classified among tidal estuaries between highly turbid estuaries with low and constant %POC (as the Gironde estuary) and less turbid with higher and variable %POC as the Scheldt estuary. According to these authors, this must be related to high and low residence time respectively.

The chlorophyll *a* concentrations (Fig. 4.3) varied greatly as a function of season and salinity and ranged from minimal values in the freshwater area (between 0.3 and 1.6 $\mu\text{g.l}^{-1}$) to maximal values at 15 during the spring phytoplankton bloom in June (14.2 $\mu\text{g.l}^{-1}$). This algal bloom is likely to be responsible for the local increase in %POC measured in this area in spring. Despite the high turbidity recorded in the ZMT (3.8 $\mu\text{g.l}^{-1}$), a high annual average concentration was measured, in agreement with those measured in other European estuaries (Rhine, Thames, Elbe, Ems and Douro; Abril *et al.*, 2002). Moreover, chlorophyll *a* concentrations in the Charente estuary were well under those measured in the Scheldt or Loire estuaries but largely exceeded those measured in another highly turbid estuary, the Gironde (Abril *et al.*, 2002). They were most of the time higher at 0.5 (up to 7.3 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Only the samples taken at 15 and 25 between June and August exhibited higher values. Moderan *et al.* (2010) had suggested that, in the Charente estuary, the pigment distributions along the salinity gradient is characterized by (i) an autochthonous estuarine bloom above salinity 15 in June (as in the Elbe and Gironde; Lemaire *et al.*, 2002), and (ii) a maximum pigment concentration within the MTZ during autumn and winter in spite of very high turbidity (as in the Thames or the Scheldt; Lemaire *et al.*, 2002). According to Fichez *et al.* (1992), the productivity of well-mixed estuarine waters should not be neglected on the sole account of turbidity. Indeed, algal cells widely depend on sequential exposition to the light and on the subsequent balance between respiration and photosynthesis. In turbid waters, the euphotic zone is thin and the mixing depth is assumed to be the main factor controlling phytoplankton development (Grobbelaar, 1985). However, Fichez *et al.* (1992) have demonstrated significant algal production in the very shallow Great Ouse estuary where SPM concentration rarely exceeded 400 mg.l^{-1} in the ZMT. The high Chl *a* concentration measured in the MTZ might thus be due to the resuspension of benthic epipelagic diatoms produced on the wide mudflats extending all along the Charente estuary (as far as St-Savinien's dam). In such small macrotidal and narrow estuary, intertidal areas must have a greater importance related to the water volume than in big estuaries such as the Gironde.

The phaeopigment (Fig. 4.3) behaved similar to SPM. The freshwater area displayed the lowest concentrations (from 0.3 $\mu\text{g.l}^{-1}$ in ebb period to 2.7 $\mu\text{g.l}^{-1}$ in flood period). The

accumulation of organic matter in the ZMT is also characterized by an enhanced fraction of detrital algal material as revealed by high phaeopigment concentrations at 0.5 and 5 (up to 55 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ in November).

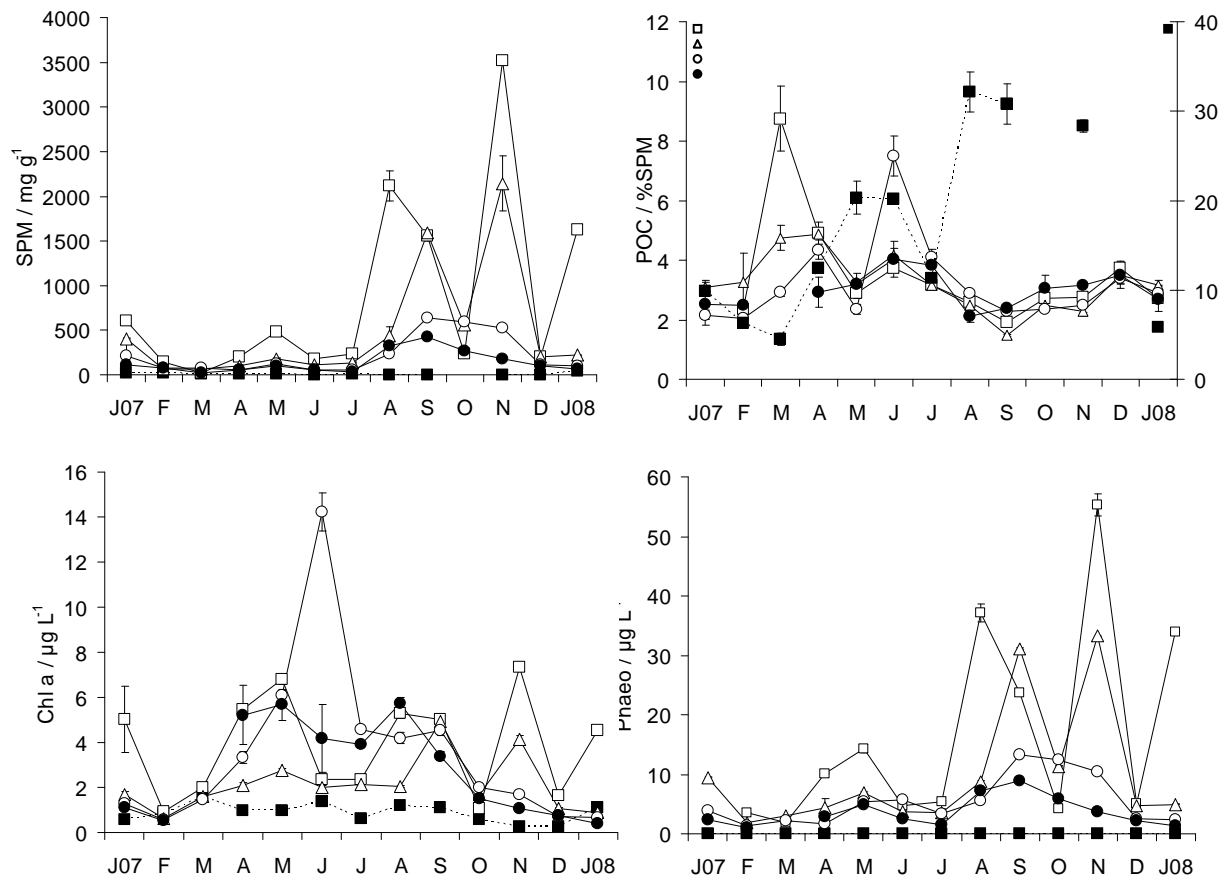


Fig. 4.3 Monthly evolution (mean \pm standard deviation) of the suspended particulate matter concentration (SPM, $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$), chlorophyll a concentration (Chl a, $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), phaeopigments concentration (Phaeo, $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) and particulate organic carbon content (POC, %SPM) for each of the salinity-defined stations: FW (\blacksquare), 0.5 (\square), 5 (\triangle), 15 (\circ) and 25 (\bullet). POC: left axis (stations 0.5, 5, 15, 25), right axis (FW).

3.2 Riverine inputs of particulate trace metals and metalloids to the estuary

Altogether a total of ten trace metals including As, Cd, Co, Cr, Cu Mn, Ni, Pb, V and Zn were analyzed in SPM. A first order estimate of the annual average, discharge-weighted riverine particulate trace metals concentrations ($[C]$, $\mu\text{g l}^{-1}$) could be calculated as:

$$[C] = \frac{\sum_{i=1}^{i=365} ([C_i] \times [SPM_i] \times Q_i)}{\sum_{i=1}^{i=365} Q_i}$$

The calculation was performed using daily discharge data (Q_i) and interpolated data from monthly measurements for SPM ($[SPM_i]$, g l^{-1}) and trace metal concentrations ($[C_i]$, $\mu\text{g l}^{-1}$).

The annual riverine inputs of trace metals to the estuary (kg) were then estimated using the annual freshwater discharge.

Approximately 30000 t of SPM were discharged to the estuary in 2007. For the same period, the riverine inputs of particulate trace metals to the estuary in 2007 were (by decreasing order of importance): Mn (36 634 kg), Zn (14 685 kg), Cr (4 774 kg), Pb (3 467 kg), Cu (3 231 kg), V (2 401 kg), Ni (1 486 kg), As (948 kg), Co (514 kg) and Cd (98 kg).

Moreover, seasonal variations were observed for SPM and metals fluxes: 88% of SPM were discharged during the flood period. This could be explained by the strong seasonal variation of river discharge during the sampling period (from december 2006 to January 2008; Moderan *et al.*, 2010) with a high water period occurring from December to March 2007 and a low water period below the mean annual discharge measured over the last 40 years from April to November. Particulate metal inputs occurring during the high water period represented approximately 40% (Cd) to 50% (Pb) of the total annual flux to the estuary. Despite the probable underestimation caused by surface sampling and the distance between the discharge measurement station and the SPM sampling site, particulate Cd inputs (98kg) were way higher those estimated in 1991 by Boutier *et al.* (2000) in the same estuary (38kg).

Particulate Cd concentrations were quite similar to those measured in the same estuary in 1991 by Boutier *et al.* (2000) and in the Gironde estuary in 1994 by Kraepiel *et al.* (1997). They ranged from 1.1 to 7.5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ at the fluvial end-member and from 0.1 to 1.6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ within the salinity gradient (Tab. 3.2). Such freshwater values were well above the world average of 11 nmol. g^{-1} (*i.e.* 1.2 $\mu\text{g.g}^{-1}$, Martin and Windom, 1991) and above the concentrations measured in the Loire (Boutier *et al.*, 1993) and Seine freshwater areas (Chiffoleau *et al.*, 1994; Chiffoleau *et al.*, 2001). Nevertheless, they remained quite low as compared with

values from the Scheldt (Baeyens *et al.*, 2005), and the Conwy estuary (Zhou *et al.*, 2003), considered as highly impacted systems. Conversely, particulate Cd concentrations within the saltwater-freshwater mixing zone of the Charente estuary seemed to be slightly lower than in all the above-cited estuaries.

The Cr and Mn concentrations were quite similar to those measured in the Conwy estuary, whereas the levels of Cu, Ni, Pb and Zn were much lower (Zhou *et al.*, 2003). Zwolsman and van Eck. (1999) and Baeyens *et al.* (2005), obtained much lower Cr and Pb and similar Co and Ni particulate concentrations in the Scheldt estuary. As compared with this estuary, V and Mn particulate content were similar or higher in the Charente freshwater area but lower within the salinity gradient. The comparison between the present study and the concentrations measured by Kraepiel *et al.* in the Gironde estuary (1997) showed slightly lower values for Pb and Zn and similar values for Cu, Mn and Ni. Median particulate Cd, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn concentration from the Tay and Forth estuaries (Owens *et al.*, 1997) were quite similar to the concentrations measured in the Charente estuary. Finally, as compared with an Australian estuary (Port Jackson estuary; Hatje *et al.*, 2001), the Charente estuary displayed higher Ni, quite similar Cr, and slightly lowers Cu, Mn, Pb and Zn levels.

3.3 Spatial variability of particulate trace metals along the salinity gradient

Significant differences between the sampled water bodies were detected for the concentrations of all the considered trace metals (Tab. 4.2). The concentrations measured in the riverine end-member (0) were always significantly higher than those measured in the vicinity of the marine end-member (15, 25): from two times higher for Co or Ni to one order of magnitude higher for Cd, corroborating previous observations in the Scheldt estuary (Zwolsman and van Eck, 1999).

Among the ten metals analysed, four showed no statistically significant variation along the brackish water stations (Cd, Cr, Cu and Pb). The remaining six metals (As, Co, Mn, Ni, Zn and V) showed more contrasting behaviour as demonstrated by the multiple comparison procedure (Tab. 4.2).

Tab. 4.2 Annual mean concentrations (\pm standard deviation) of particulate trace metals and number of analysed samples for each sampled water mass (FW, 0.5, 5, 15 and 25 psu) and superficial sediments. *P* values in bold indicate significant differences among stations according to kruskal-wallis test ($\alpha=0.05$), same letters indicate homogenous groups of stations according to multiple comparison tests ($\alpha=0.05$).

| Salinity | As | Cd | Co | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | V | Zn |
|---|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Annual mean ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | | | | | | | | |
| Sediments | 12.7 \pm 2.4 <i>n</i> =35 | 0.25 \pm 0.09 <i>n</i> =35 | 10.73 \pm 1.5 <i>n</i> =35 | 34.6 \pm 4.4 <i>n</i> =35 | 15.1 \pm 2.6 <i>n</i> =35 | 726.3 \pm 138.4 <i>n</i> =35 | 21.3 \pm 2.6 <i>n</i> =35 | 40.1 \pm 5.5 <i>n</i> =35 | 37.3 \pm 5.1 <i>n</i> =35 | 136.8 \pm 15.9 <i>n</i> =35 |
| St-Savinien (FW) | 33.4 \pm 22.1 <i>n</i> =12 | 3.73 \pm 2.17 <i>n</i> =12 | 18.01 \pm 10.83 <i>n</i> =12 | 163 \pm 88.1 <i>n</i> =12 | 108 \pm 55.1 <i>n</i> =12 | 1356.9 \pm 788.2 <i>n</i> =12 | 54.3 \pm 29.5 <i>n</i> =9 | 112.2 \pm 56.9 <i>n</i> =9 | 88.8 \pm 58 <i>n</i> =12 | 483.7 \pm 227.7 <i>n</i> =12 |
| 0.5 PSU | 19.5 \pm 4.1 <i>n</i> =7 | 0.34 \pm 0.17 <i>n</i> =11 | 13.70 \pm 4.13 <i>n</i> =13 | 48.9 \pm 14.9 <i>n</i> =13 | 23.8 \pm 17.2 <i>n</i> =13 | 783 \pm 92.3 <i>n</i> =13 | 26.9 \pm 5.1 <i>n</i> =12 | 42.4 \pm 7.2 <i>n</i> =12 | 41.5 \pm 7.5 <i>n</i> =13 | 175.7 \pm 42.9 <i>n</i> =13 |
| 5 PSU | 17.5 \pm 3.2 <i>n</i> =11 | 0.29 \pm 0.07 <i>n</i> =12 | 13.01 \pm 3.57 <i>n</i> =13 | 45.9 \pm 8.1 <i>n</i> =13 | 19.2 \pm 3.7 <i>n</i> =13 | 771.4 \pm 77.7 <i>n</i> =13 | 26.6 \pm 3.5 <i>n</i> =13 | 41.9 \pm 4.6 <i>n</i> =13 | 40.6 \pm 5.4 <i>n</i> =13 | 163.8 \pm 21.3 <i>n</i> =13 |
| 15 PSU | 14.9 \pm 2.7 <i>n</i> =12 | 0.34 \pm 0.45 <i>n</i> =10 | 10.60 \pm 3.06 <i>n</i> =13 | 39.6 \pm 4.7 <i>n</i> =13 | 17 \pm 3.7 <i>n</i> =13 | 639 \pm 98.2 <i>n</i> =13 | 23.6 \pm 2.5 <i>n</i> =13 | 36.1 \pm 4.9 <i>n</i> =13 | 35.9 \pm 3.3 <i>n</i> =13 | 143.3 \pm 15.2 <i>n</i> =13 |
| 25 PSU | 13.4 \pm 3.4 <i>n</i> =13 | 0.21 \pm 0.06 <i>n</i> =8 | 8.46 \pm 2.23 <i>n</i> =13 | 36.7 \pm 4.2 <i>n</i> =13 | 23.8 \pm 17.4 <i>n</i> =13 | 563.1 \pm 171.6 <i>n</i> =13 | 21 \pm 2.7 <i>n</i> =13 | 34.4 \pm 5.6 <i>n</i> =13 | 31.9 \pm 5.9 <i>n</i> =13 | 126.5 \pm 18.6 <i>n</i> =13 |
| Kruskal-Wallis <i>p</i> value | <0.0001 | <0.0001 | 0.001 | 0.002 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 |
| Groups | | | | | | | | | | |
| <i>Bonferroni corrected α</i> | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 |
| St-Savinien (FW) | C | B | B | B | B | C | C | B | C | C |
| 0.5 PSU | BC | A | B | A | A | BC | BC | A | BC | B |
| 5 PSU | ABC | A | B | A | A | BC | BC | A | BC | B |
| 15 PSU | AB | A | AB | A | A | AB | AB | A | AB | AB |
| 25 PSU | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |

A general tendency of decreasing concentrations while increasing salinity was observed for most metals in Charente. These results are in good agreement with previous works in other estuaries (Turner *et al.*, 1991; Paalman and van der Weijden, 1992; Zwolsman and van Eck, 1999; Baeyens *et al.*, 2005) even if some studies sometimes failed to demonstrate any clear trend for particulate Ni or Co (Zwolsman and van Eck, 1999; Baeyens *et al.*, 2005). In the Charente estuary, as in these estuaries, the longitudinal profiles of particulate Cu, Cd, Pb and Zn were dilution dominated. The highly contaminated fluvial particles entering the salinity gradient are instantly diluted within the great load of less contaminated estuarine or marine particles. They can eventually release metals to solution without affecting measurably the average particulate concentration. The great decrease in particulate metal content between freshwater and oligohaline waters could also be caused by desorption processes. Indeed, the high physicochemical gradients encountered in the estuarine environment (salinity, pH, SPM) are responsible for some trace metal particulate-dissolved phase distribution (Turner, 1996). This is especially true for Cd, which desorbs from particles along the salinity gradient and thus displays a non-conservative behaviour. This can be explained by the formation of chlorocomplexes (Li *et al.*, 1984; Comans and van Dijk, 1988; Chiffoleau *et al.*, 1994; Kraepiel *et al.*, 1997; Turner, 1996).

Kraepiel *et al.* (1997) have also observed quite constant particulate Cd, Ni, Zn and Cu concentrations along the salinity gradient of the Gironde estuary. In the Port Jackson estuary, Hatje *et al.* (2001) demonstrated that only particulate Cr concentrations decreased significantly seaward while Zn and Ni remained constant and Pb and Cu showed positive correlation with salinity. In spite of the absence of statistically significant differences within the salinity gradient of the Charente estuary, Cd concentrations seemed to present a secondary maximum at 15. In addition, the overall trace metal content of fluvial suspended matter was high as compared to the bed sediments while the polyhaline suspended matter displayed quite equivalent trace metal concentration as compared to the bottom sediments. In macrotidal estuaries as the Charente or Gironde, the strong tidal currents facilitate exchanges between suspended and bed particles. A great fraction of the suspended load within the ZMT could be represented by old particles that exhibit only a residual concentration. An estimation of the proportion of reacting particles within the salinity gradient of the estuary could be made by calculating a sediment/SPM metal concentration ratio (Martino *et al.*, 2002). Metal concentrations on SPM and superficial sediments were averaged for the whole salinity gradient (freshwater station excluded) and the whole year. This sediment/SPM ratio ranged in the Charente estuary from approximately 0.7 for Cu to slightly >1 values for Pb and Mn,

suggesting that eight of the ten considered metals on SPM were not at equilibrium with dissolved metals in the water column. Martino *et al.* (2002) obtained completely different results in the Mersey estuary and demonstrated a significant enrichment of Cd, Co, Cu, Ni and Pb in bed sediments as compared with SPM (by factors up to about 6).

In the Charente estuary, particulate trace metals can thus be divided in 2 main groups according to their estuarine behaviour: 1) metals whose concentrations remained slightly homogenous (*eg.* Cd, Cr, Cu and Pb) and 2) metals whose concentrations decreased significantly along the salinity gradient (*eg.* V, Zn).

3.4 Seasonal variability of particulate trace metals within the salinity gradient

For clarity's sake, the study of the seasonal variability was only focused on five selected elements that belong to the two previously defined groups: 1) Cd, Cu, and Pb and 2) V and Zn. This choice was also motivated by the essential or non-essential character of these five metals: Cu and Zn are known as essential elements while Cd, Pb and V are non-essential and have no required minimum concentration to meet metabolic needs in organisms (even if Cd has recently been shown to play a metabolic role in some oceanic diatoms, Cullen *et al.*, 1999; Lane and Morel, 2000; Lane *et al.*, 2005). In addition, the freshwater samples were no longer taken into account since it was demonstrated that they exhibited clearly different particulate metal concentrations. Our main goal was here to identify any seasonal influence on particulate trace metal concentrations within the salinity gradient that could be related to variations in POM quality and quantity.

Particulate Pb, V and Zn concentrations did not vary significantly among season contrary to Cd and Cu concentrations (Tab 4.3). Hatje *et al.* (2001) found different results for Pb and Zn, with significant seasonal variation in the Port Jackson estuary. Particulate Cd and Cu concentrations appeared to be higher during spring than during fall (table 4.3), with very high particulate Cd concentrations in June at 15 psu that could be linked with the concomitant local phytoplankton bloom, and particulate Cu concentrations three to four times higher in March 2007 at 0.5 as compared with the rest of the year. In addition, an examination of the month-to-month evolution of particulate concentrations for each sampled station (Fig. 4.3) clearly highlighted greater inter-sites variations during the flood period, especially for Zn, V

and Cu. Unfortunately, there were not enough data for Cd in winter to examine any flood influence on this element.

Tab. 4.3 Results of the kruskal-wallis test and multiple comparison procedure between seasons for SPM, POC content, Chl a, Phaeo, Cd, Cu, Pb, V and Zn concentrations. *P* values in bold indicate significant differences at $\alpha=0.05$, same letters indicate homogenous seasonal values according to multiple comparison tests ($\alpha=0.05$).

| Season (0.5, 5, 15, 25 only) | SPM g L ⁻¹ | POC % | Chl a µg L ⁻¹ | Phaeo a µg g ⁻¹ | Cd µg g ⁻¹ | Cu µg g ⁻¹ | Pb µg g ⁻¹ | V µg g ⁻¹ | Zn µg g ⁻¹ |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Winter | <i>n=16</i> | <i>n=14</i> | <i>n=16</i> | <i>n=15</i> | <i>n=7</i> | <i>n=16</i> | <i>n=14</i> | <i>n=16</i> | <i>n=16</i> |
| Spring | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=10</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> |
| Summer | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> |
| Fall | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> | <i>n=12</i> |
| Kruskal-Wallis <i>p</i> value | 0.004 | 0.018 | <0.001 | <0.001 | 0.005 | 0.029 | 0.185 | 0.106 | 0.056 |
| Groups | | | | | | | | | |
| Winter | B | AB | B | B | AB | / | / | / | / |
| Spring | B | A | A | A | A | /* | / | / | / |
| Summer | AB | B | A | B | AB | / | / | / | / |
| Fall | A | AB | B | B | B | /* | / | / | / |

*Cu: spring vs fall, $p=0.06$

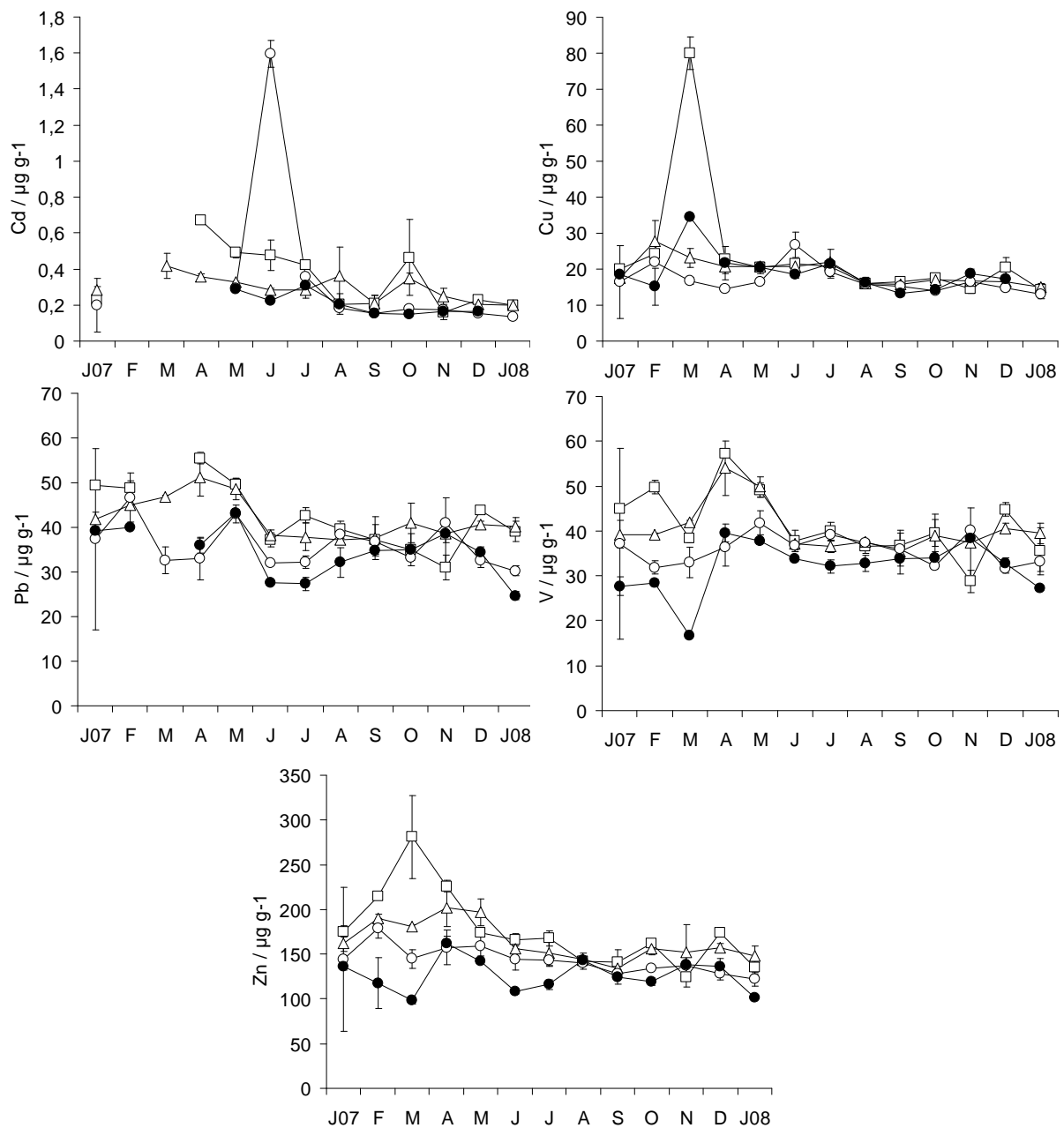


Fig. 4.4 Monthly evolution (mean \pm standard deviation) of particulate Cd, Cu, Pb, V and Zn concentration within each sampled water body along the salinity gradient: 0.5 (\square), 5 (\triangle), 15 (\circ) and 25 (\bullet).

3.5 Inter-elemental relationships and metals-SPM quality relationships

Some trace metals could display similar reactivities towards organic or non-organic suspended matter and thus could have particulate concentrations closely related to each other. The results of correlation analysis were thus presented in a slightly modified correlation matrix where bivariate scatterplots with regression lines are shown below the diagonal and regression coefficients are shown above (Fig. 5.). Two groups of trace metals could be

identified: one comprising Cd and Cu and the second one consisting of Pb and V. The correlations between metals within the two groups were clearly established as demonstrated by coefficients always higher than 0.7. Zn seemed to be linked with both of the groups even if the relationship with Cd and Cu remained less clear. Some previous works in European estuaries have also shown significant correlations between various metal (Zwolsman and van Eck, 1999; Zhou *et al.*, 2003). As expected, POC, chlorophyll *a* and phaeopigment contents displayed strong correlations with each others, classifying them in a biogenic group. SPM concentrations seemed to have only a poor negative influence on POC (as demonstrated in the Forth and Tay estuaries by Owens *et al.*, 1997), and on Chl *a* and Phaeo and did not displayed any significant relationship with trace metals within the salinity gradient even if previous field or laboratory studies had reported a strong negative influence of SPM concentration on particulate trace metal (Zhou *et al.*, 2003; Turner, 1996). Indeed, Gonzalez *et al.* (2006), using a surface complexation model, have demonstrated that particule surface properties are important factors that might influence the fate of Cd-type (*i.e* “non-conservative”) contaminant. Distributions of Cd, Cu and Zn exhibited close correlation with both POC and phaeopigment content, highlighting the great affinity between these metals and particulate organic matter. Chl *a* content and particulate Cd concentration are strongly correlated even if this seemed mainly due to the spring phytoplankton bloom that occurred at 15 psu. Nevertheless, a less strong but significant correlation remained when excluding this highly concentrated sample. Such high particulate Cd concentrations out of the freshwater area have also been described elsewhere at high salinity (*e.g.* in the Loire, Gironde or Seine estuary, Gonzalez *et al.*, 2006) and were generally thought to be associated with high Chl *a* concentrations (Boutier *et al.*, 2000; Chiffolleau *et al.*, 2001). The influence of phytoplanktonic organisms on the partitioning of trace metal within the inner estuary is rarely detected through the study of particulate concentrations. Nevertheless, our results are in line with findings in marine environments (Collier and Edmond, 1984; Gonzalez-Davila, 1995) or in the Guadiana estuary where particulate Cu/Al and Cd/Al ratios were higher in spring while Zn/Al seemed to remain quite constant (Caetano *et al.*, 2006).

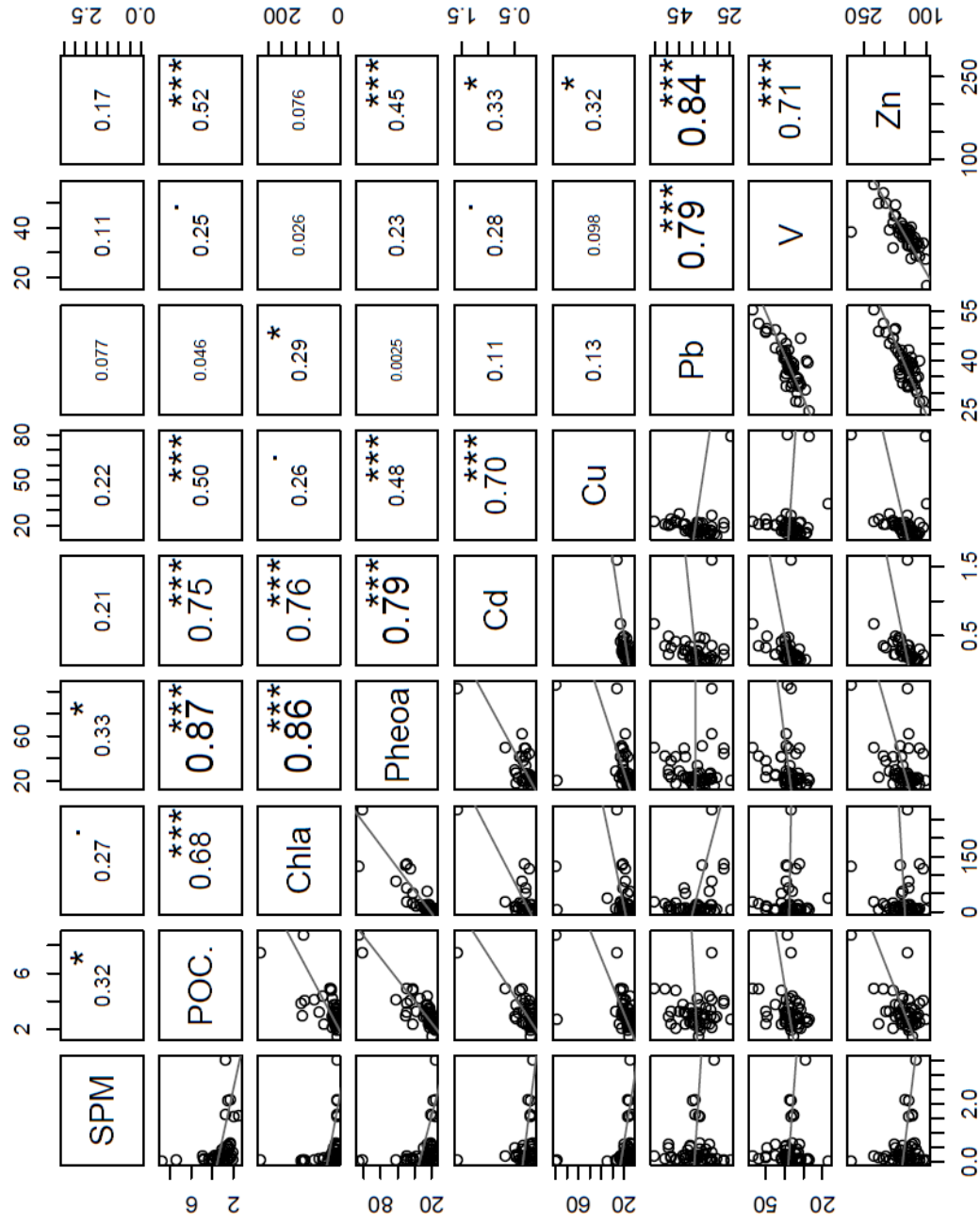


Fig. 4.5 Correlation matrix between different pairs of environmental variables and particulate trace metals within the salinity gradient of the estuary: SPM (mg.l⁻¹); Chl a and Pheao (µg.g⁻¹); POC (%); Cd, Cu, Pb, V and Zn (µg.g⁻¹). The correlation coefficients and results of the correlation tests are shown above the diagonal: $p < 0.001$ (***), $p < 0.01$ (**), $p < 0.05$ (*), $p < 0.1$ (-). Bivariate scatter plots with regression lines are shown below the diagonal. Only the data from the haline stations (0.5, 5, 15 and 25 psu) were used in this analysis.

Indeed, phytoplankton bloom can locally affect trace metal partitioning as demonstrated in the San Francisco Bay by Luoma *et al.* (1998) and Luengen *et al.* (2007) through the detection of significant reductions in dissolved elements (Mn, Co, Zn, Ni, Cd and Pb) and increases in some particulate elements concentrations such as Cd. Zwolsman and van Eck (1999) described similar features within a narrow salinity range (15-23) in the Scheldt estuary. They reported an increase of Chl *a* concentration concomitant with a decrease in dissolved Zn and Cd concentration. Other authors did not detect any influence of phytoplankton on trace metal partitioning (lower river Rhine: Admiraal *et al.*, 1995) except sometimes for Cd (Monterey Bay: Knauer and Martin, 1973), or they detected a phytoplankton effect only during limited bloom period (Zhou *et al.*, 2003) as it was observed in the Charente estuary. Phytoplankton can readily assimilate Cd. Uptake by cells is considerably enhanced by nutrient enrichments (common in coastal and estuarine waters), especially by high ambient nitrogen concentrations (Wang and Dei, 2001). Culture experiments using oceanic diatoms or other phytoplankton species have demonstrated that Cd can act as a substitute for Zn in some enzymes such as Zn-carbonic anhydrase (Price and Morel, 1990; Lee *et al.*, 1995; Lee and Morel, 1995) especially when the latter becomes limited (Morel *et al.*, 1991). More recently, a Cd-carbonic anhydrase distinct from the Zn-carbonic anhydrase has been discovered, providing the first and only known to date example of a biological use of Cd (Cullen *et al.*, 1999; Lane *et al.*, 2000; Lane *et al.*, 2005). Such carbonic-anhydrase is involved in a carbon-concentrating mechanism to catalyse the equilibrium between HCO_3^- and CO_2 (Morel and Price, 2003). Contrary to the open ocean system, coastal and estuarine areas are less likely to display limiting dissolved-Zn concentrations. Nevertheless, a local Zn limitation within the salinity gradient could partly explain the intra-estuarine increase in particulate Cd that was assumed to be related with the phytoplankton bloom. Another explanation could be that Cd can be assimilated *via* the same mechanisms responsible for the uptake of Zn but could be more difficult to eliminate once within the cell (Whitfield, 2001). Dissolved Cd profiles along estuarine salinity gradients exhibit a characteristic “bell-shaped curve” with maximal concentrations being generally observed between 15 and 25 psu (Kraepiel *et al.*, 1997; Zwolsmann *et al.*, 1997; Nolting *et al.*, 1999; Chiffoleau *et al.*, 2001; Gonzalez *et al.*, 2006). Phytoplanktonic cells developing in such highly “dissolved-Cd concentrated waters” could be more likely to absorb Cd and consequently to locally and momentarily lead to an increase in particulate Cd concentrations.

4 Conclusions

The spatial and temporal variability of the suspended matter composition in the Charente estuary has been determined and the following conclusions can be drawn:

- The riverine and marine end-members differ significantly both in terms of particulate trace metal concentrations and organic matter composition.
- The particulate metal concentrations measured in the Charente freshwater area were within the range of those measured in other impacted European estuaries (*e.g.* Cd, as compared with the Gironde or Seine). The Charente should thus not be neglected to understand the contamination levels observed in the Marennes-Oleron Bay, a highly sensitive area because of extensive oyster production.
- Within the salinity gradient, some particulate metals associated with SPM decreased significantly seaward (As, Co, Mn, Ni, V and Zn) while only tendencies were observed for the Cd, Cr, Cu and Pb. The physical mixing of fluvial particles and the great load of less contaminated marine or resuspended estuarine particles is obviously the main process controlling particulate trace metal concentrations. Desorption processes could nevertheless occurred but should be more readily detected in the dissolved metal distributions.
- Significant relationships existed between the concentration of Cd and to a lower extent Cu and Zn and organic matter parameters (chlorophyll *a*, phaeopigments and POC content). Furthermore, particulate Cd concentrations strongly increased during the spring phytoplanktonic bloom, at a salinity known to display maximal dissolved Cd concentrations, suggesting an important effect of phytoplankton uptake in controlling the partition of Cd in estuaries.

Two main “critical periods” that could have important impacts on the inner estuary and adjacent ecosystems could thus be identified:

- i. The flood period occurring in late winter after 9-10 months of relatively low freshwater discharge and a subsequent increase in the SPM load within the ZMT.
- ii. The “intra-estuarine phytoplanktonic bloom” period which occurred in areas where dissolved Cd concentrations are high and likely to be passively or actively concentrated in phytoplanktonic organisms. This process being potentially enhanced by the often high nutrients load in estuaries.

The first period (i) resulted in extremely high riverine inputs of particles and associate trace metals to the estuary (70-80% of the total annual inputs) and could lead to the expulsion of the great load of SPM. However, this SPM load is likely to be mainly composed of old

low-reacting particles that displayed only poor nutritional interest for primary consumers. The second one (ii) resulted in the control of Cd partitioning by phytoplanktonic organisms, leading to the transfer of Cd from a dissolved to a particulate phase of great nutritional interest for grazers or filter-feeders. Connel and Sanders (1999) have experimentally proved that Cd uptake in the copepod *Eurytemora affinis*, a dominant species in estuaries, is more likely to occur through dietary pathways than direct pathways. Moreover, zooplankton (especially calanoid copepods) is considered as a key compartment in the energy fluxes between primary producers and higher trophic levels in estuaries. They could participate to the fluxes of trace metal from phytoplankton to species with high commercial value. Finally, since planktonic primary production is quite limited in highly turbid systems but extensive mudflats are often present, further studies should also focus on benthic primary production (microphytobenthos) as a potential key compartment in trace metal fluxes.

3.2 Les sources benthiques : sédiments superficiels et biofilm microphytobenthique

3.2.1 Caractéristiques générales des sédiments superficiels intertidaux le long d'un gradient amont-aval dans l'estuaire de la Charente

3.2.1.1 Granulométrie

Tab. 4.4 Pourcentage des différentes fractions granulométriques des sédiments superficiels intertidaux et résultats des tests de Friedman de comparaison inter-sites: $<2\mu\text{m}$ (argiles) ; $2\mu\text{m}<<63\mu\text{m}$ (silts) ; $>63\mu\text{m}$. Moyennes annuelles \pm écart-type par site d'échantillonnage.

| | Amont | Médian | Aval | Friedman test |
|-----------------------------------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| $<2\mu\text{m}$ (%) | $8,2\pm 1,1$ | $7,9\pm 0,7$ | $7,9\pm 0,9$ | $p = 0,332$ |
| $2\mu\text{m}<<63\mu\text{m}$ (%) | $88,8\pm 2,1$ | $88,5\pm 2,2$ | $88\pm 1,8$ | $p = 0,497$ |
| $>63\mu\text{m}$ (%) | $3\pm 3,1$ | $3,7\pm 2,8$ | $4,1\pm 2,6$ | $p = 0,497$ |

Les trois sites échantillonnés sont caractérisés par des sédiments superficiels présentant des distributions de fréquence de taille de particules similaires et peu variables dans le temps (fig. 4.6 ; table 4.4). La couche superficielle du sédiment est ainsi dominée par les particules fines avec près de 89 % de silts, 8 % d'argiles en moyenne et seulement 3 à 4 % de particules de taille supérieure à 63 μm (table 4.4).

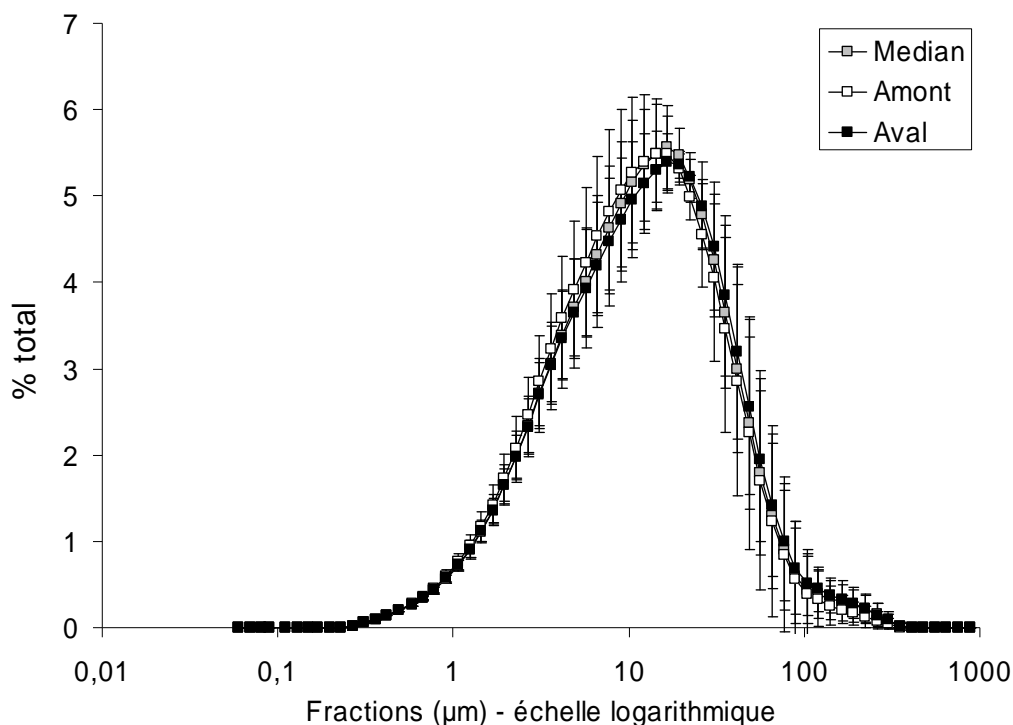


Fig. 4.6 Distribution de fréquence de tailles de particules (pourcentage du total des particules) des sédiments superficiels intertidaux des sites amont, médian et aval de l'estuaire de la Charente (échelle logarithmique).

3.2.1.2 Teneur en eau

Le pourcentage moyen d'humidité (Fig. 4.7) varie peu dans le temps et l'espace: de 50% à 70% selon les sites et les dates considérées. Bien qu'aucune différence inter-site significative n'ait été détectée au seuil $\alpha = 0,05$ (test de Friedman, $p = 0,069$), une légère tendance à l'augmentation des teneurs en eau de l'amont vers l'aval semble se dessiner d'avril 2007 à janvier 2008. Cette tendance pourrait s'expliquer par les différences de pente des berges situées en amont et en aval du système. Les vasières intertidales situées à l'embouchure de l'estuaire présentent en effet un dénivelé faible, peut-être moins propice à l'écoulement de l'eau lors du jusant (rétention d'eau favorisée sur ce site aval). Seuls les sédiments prélevés en février (débits fluviaux importants) et en juin présentent des pourcentages moyens d'humidité plus importants aux sites amont et médian respectivement.

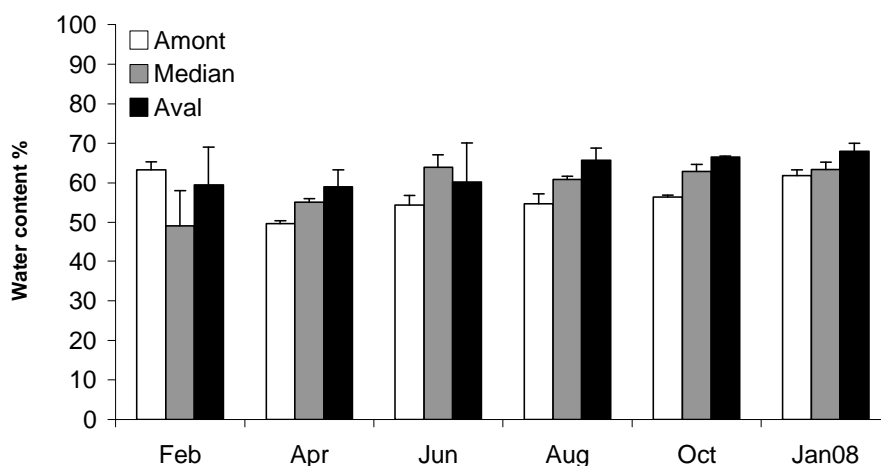


Fig. 4.7 Variabilité spatiale et temporelle du pourcentage d'humidité des sédiments superficiels intertidaux le long du gradient de salinité de février 2007 à Janvier 2008.

3.2.1.3 Biomasse microphytobenthique

Les concentrations en chlorophylle *a* rapportées à la masse de sédiment varient de $5,9 \pm 1,5$ à $22,8 \pm 1,9 \mu\text{g g}^{-1}$. Les valeurs minimales sont mesurées en février 2007 au site médian et les valeurs maximales sont atteintes en janvier 2008 en amont et aval de l'estuaire (Fig. 4.8).

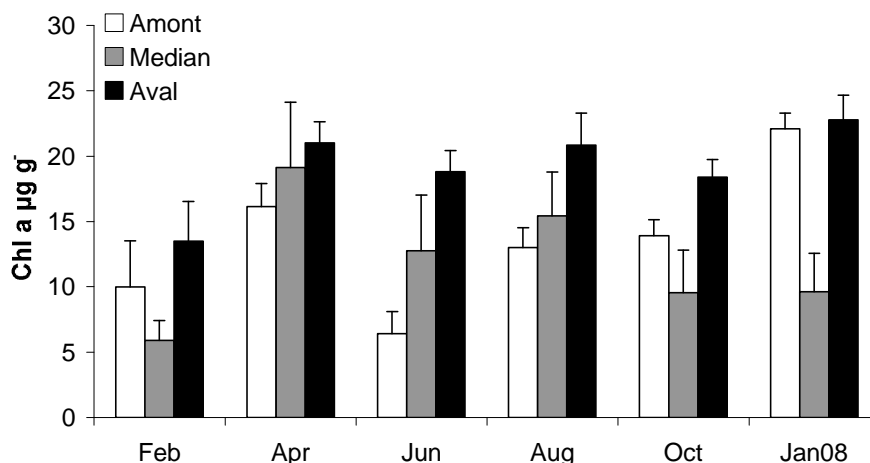


Fig. 4.8 Variabilité spatiale et temporelle de la concentration en chlorophylle *a* dans le 1^{er} centimètre des sédiments superficiels intertidaux (Février 2007 à Janvier 2008).

Les concentrations en phéophytine varient elles aussi peu dans le temps, avec des valeurs minimales obtenues en juin 2007 ($14,8 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$) et maximales obtenues en janvier 2008 ($37,8 \pm 2,5 \mu\text{g g}^{-1}$) en amont de l'estuaire (Fig. 4.9). Ces concentrations sont globalement plus importantes que celles de la chlorophylle *a*, conduisant à des pourcentages relatifs de phéophytine oscillant entre 55 et 72 % (Fig. 4.10). Aucune différence significative de concentration en phéophytine n'est détectée entre les 3 sites échantillonnés, contrairement à ce qui est observé pour les concentrations en chlorophylle *a* (Tab. 4.5).

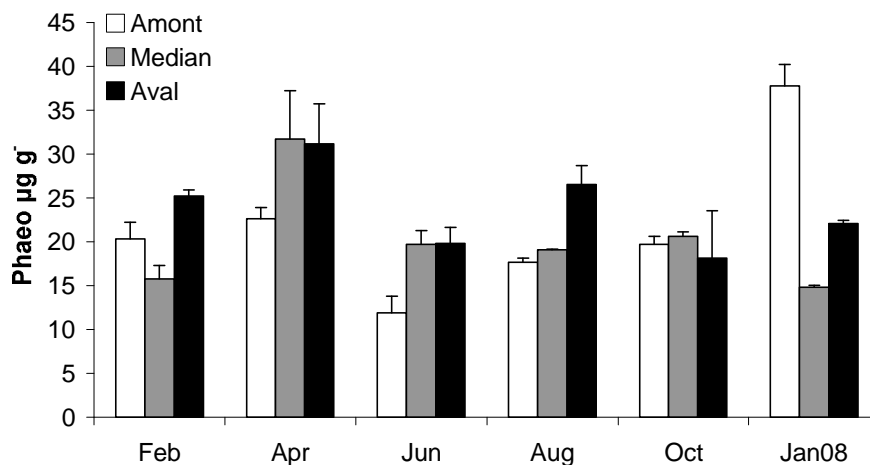


Fig. 4.9 Variabilité spatiale et temporelle de la concentration en phéophytine *a* dans le 1^{er} centimètre des sédiments superficiels intertidaux (Février 2007 à Janvier 2008).

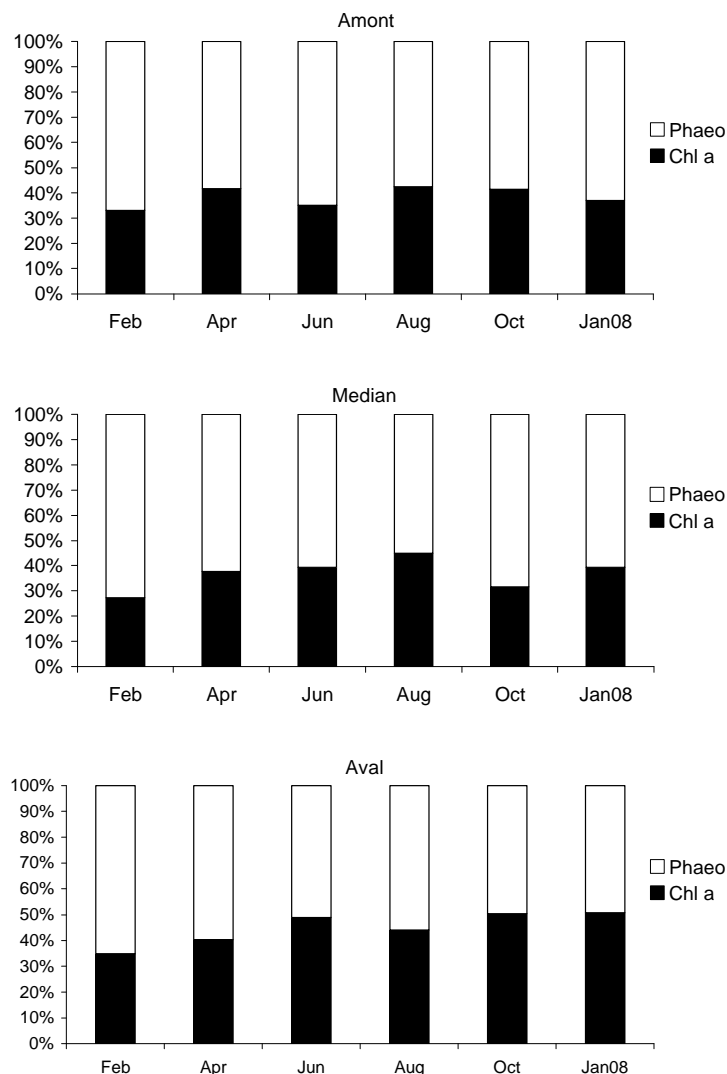


Fig. 4.10 Variabilité spatiale et temporelle des pourcentages relatifs en chlorophylle *a* et phéophytine *a* dans le 1^{er} centimètre des sédiments superficiels intertidaux (Février 2007 à Janvier 2008).

Les biomasses microphytobenthiques ne présentent pas de différence significative à l'échelle annuelle entre les trois sites échantillonnés (Tab. 4.5). D'importantes variations temporelles sont toutefois observées (Fig. 4.11): les biomasses les plus faibles sont mesurées au mois de février 2007 (de 40 ± 20 au site médian à 97 ± 46 mg Chl *a* m⁻² en aval) et les biomasses les plus fortes sont mesurées en avril 2007 (de 150 ± 23 en amont de l'estuaire à 188 ± 20 mg Chl *a* m⁻² en aval). De juin 2007 à janvier 2008, ces valeurs semblent se stabiliser autour de la moyenne annuelle (105 ± 38 mg Chl *a* m⁻², tous sites confondus) avec toutefois quelques importantes variations inter-sites malgré l'absence de différence significative (ex. octobre et janvier au site médian), et variations intra-site (distribution à petite échelle spatiale : mètre carré) comme l'indiquent les écart-types parfois forts (ex : juin 2007 au site médian, 102 ± 65 mg Chl *a* m⁻²).

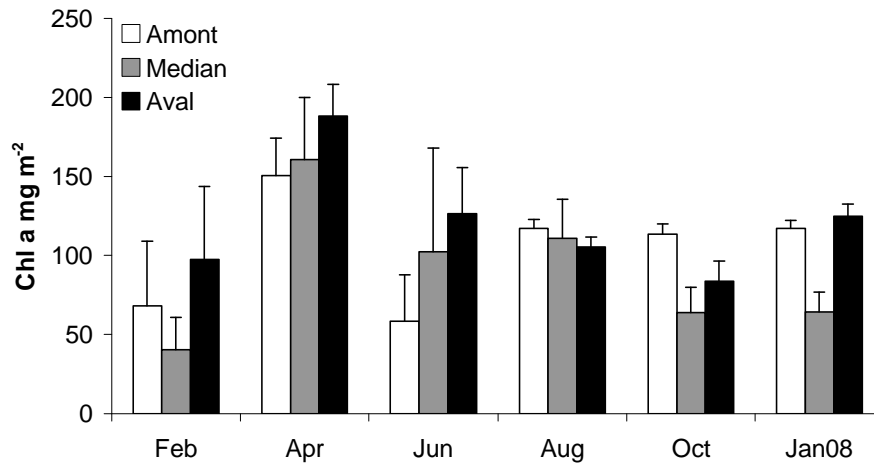


Fig. 4.11 Dynamique spatiale et temporelle de la biomasse microphytobenthique ($\text{mg Chl } a \text{ m}^{-2}$, 1^{er} cm de sédiment) de Février 2007 à Janvier 2008.

Tab. 4.5 Résultats des tests de Friedman de comparaisons inter-sites (date par date) pour les caractéristiques biogéniques et chimiques des sédiments superficiels intertidaux.

| Variable | Friedman tests (<i>p</i> values) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Water content (%) | 0,069 |
| Chl <i>a</i> mg m^{-2} | 0,223 |
| Chl <i>a</i> $\mu\text{g g}^{-1}$ | <0,05 |
| Phaeo $\mu\text{g g}^{-1}$ | 0,513 |
| Cd $\mu\text{g g}^{-1}$ | <0,01 |
| Cu $\mu\text{g g}^{-1}$ | 0,513 |
| Pb $\mu\text{g g}^{-1}$ | 0,115 |
| V $\mu\text{g g}^{-1}$ | <0,05 |
| Zn $\mu\text{g g}^{-1}$ | <0,05 |

3.2.1.4 Concentrations en métaux dans les sédiments superficiels intertidaux

Parmi les 5 éléments trace métalliques analysés et retenus pour cette étude, trois présentent des différences inter-sites significatives à l'échelle annuelle (Cd, V et Zn). Les concentrations en plomb et en cuivre des sédiments superficiels semblent elles relativement homogènes de l'amont à l'aval de l'estuaire (Tab. 4.5).

De manière générale, les concentrations en Cd diminuent fortement et régulièrement de l'amont vers l'aval de l'estuaire (Fig. 4.12). Seuls les prélèvements effectués en avril et dans une moindre mesure en juin se démarquent de ce schéma général avec des valeurs maximales obtenus pour le site médian. A l'échelle annuelle, les concentrations les plus faibles sont mesurées en octobre 2007 après une longue période de faible débits fluviaux (de $0,24 \pm 0,01$ en amont à $0,12 \pm 0,02$ $\mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec en aval), et les concentrations les plus fortes sont mesurées en février 2007 et janvier 2008 en période de forts débits fluviaux (ex. janvier 2008 : de $0,53 \pm 0,18$ en amont à $0,16 \pm 0,01$ $\mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec en aval).

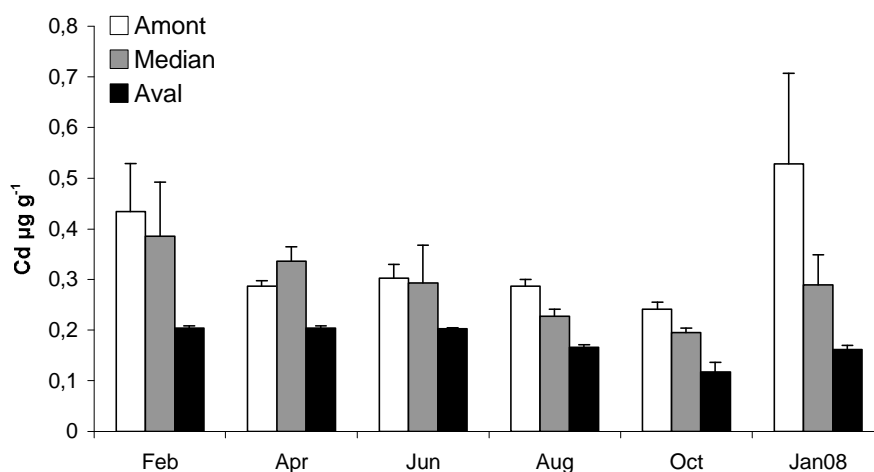


Fig. 4.12 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) des sédiments superficiels intertidaux.

Les concentrations en cuivre varient peu dans le temps et l'espace et s'établissent globalement autour de $15 \mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec (Fig. 4.13).

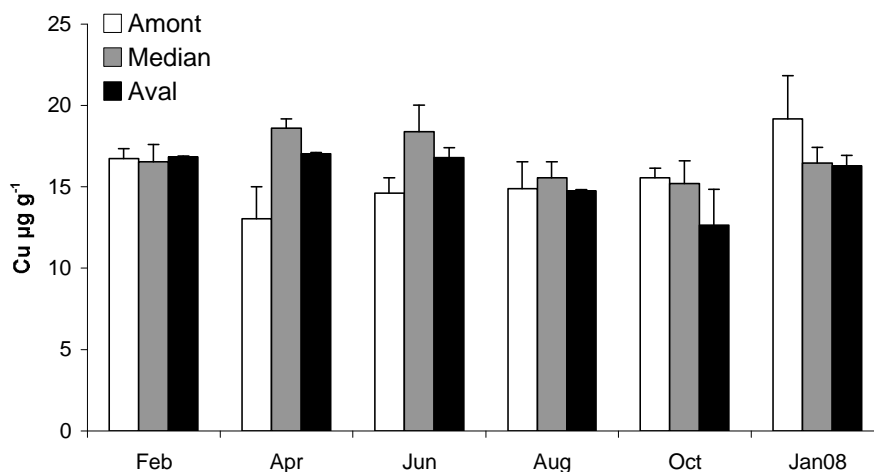


Fig. 4.13 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) des sédiments superficiels intertidaux.

Bien qu'aucune différence inter-sites n'ait été détectée pour le plomb, les concentrations de cet élément et celles du vanadium suivent des évolutions similaires dans le temps et l'espace (Fig. 4.14 et 4.15). Les concentrations en Pb les plus faibles sont mesurées en amont de l'estuaire où elles varient entre $31,5 \pm 4,1$ (avril) et $40,2 \pm 3,1$ $\mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec (octobre). Les concentrations les plus fortes sont atteintes dans le gradient de salinité (sites médian et aval) où elles varient entre $36,7 \pm 6,1$ et $48,6 \pm 5,4$ $\mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec. Ces différences spatiales semblent plus marquées en février, avril et juin qu'en août, octobre et janvier 2008.

De la même manière, les concentrations les plus faibles en vanadium sont mesurées en amont ($29,6 \pm 3,7$ $\mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec en février 2007) et les concentrations les plus fortes en aval de l'estuaire ($43,8 \pm 1,3$ $\mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec en février 2007).

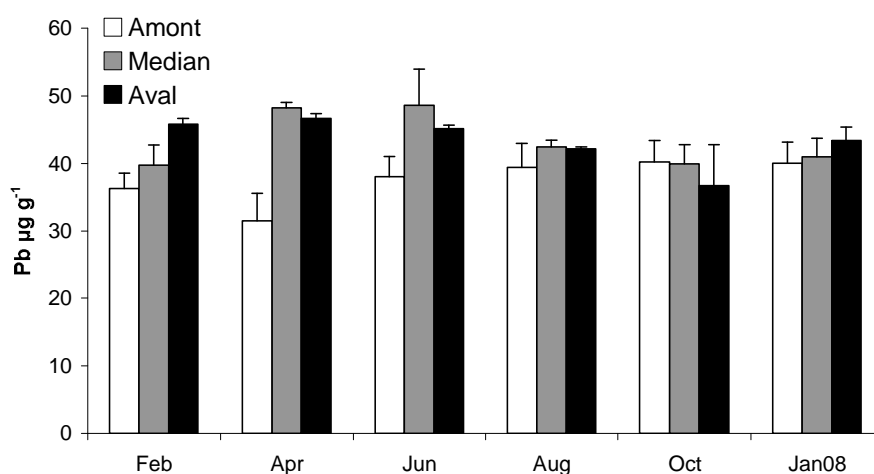


Fig. 4.14 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) des sédiments superficiels intertidaux.

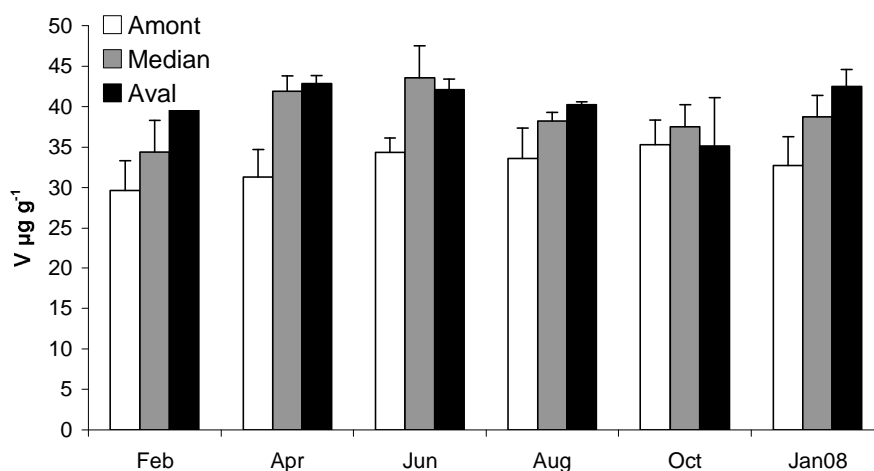


Fig. 4.15 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en V ($\mu\text{g g}^{-1}$) des sédiments superficiels intertidaux.

Concernant le zinc, ce sont encore une fois les sédiments prélevés en amont du système estuarien qui présentent la plupart du temps les concentrations les plus faibles (entre 121 ± 10 et $137 \pm 9 \mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec; Fig. 4.16). Toutefois il semble que pour cet élément, les valeurs maximales soient souvent obtenues au site médian (jusqu'à $165 \pm 18 \mu\text{g g}^{-1}$ séd. sec en juin 2007).

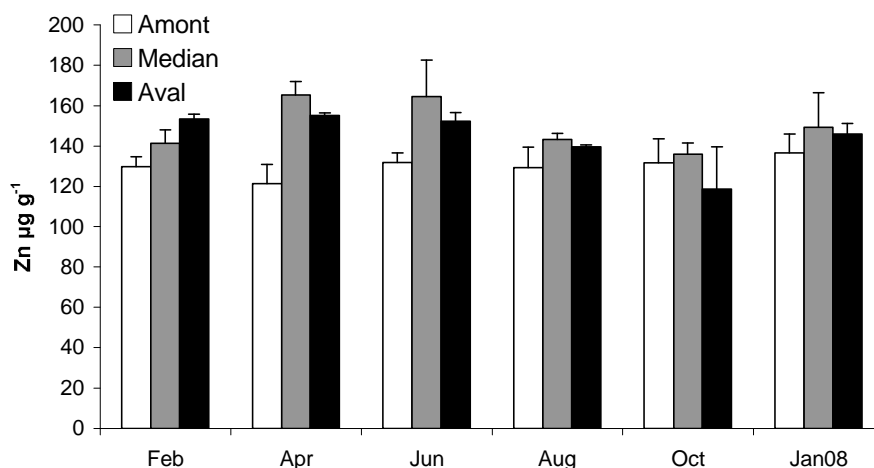


Fig. 4.16 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) des sédiments superficiels intertidaux.

3.2.2 Biodisponibilité des métaux vis-à-vis du microphytobenthos

3.2.2.1 Variations spatiales et temporelles des concentrations en métaux du biofilm microalgal

Les contraintes d'échantillonnage n'ont parfois pas permis de récolter des quantités suffisantes de microalgues benthiques pour permettre la formation d'un biofilm concentré en laboratoire et donc d'obtenir des quantités suffisantes de matériel pour analyse à certaines dates et certains sites. Ce déséquilibre entre les données collectées pour chacun des sites et le faible nombre d'échantillons n'a donc pas permis de tester statistiquement l'existence d'éventuelles variations spatiales ou temporelles des niveaux de concentration métallique du microphytobenthos. Néanmoins, une analyse graphique tenant compte des écarts-types respectifs permet de détecter raisonnablement l'existence de telles différences inter-sites ou inter-dates.

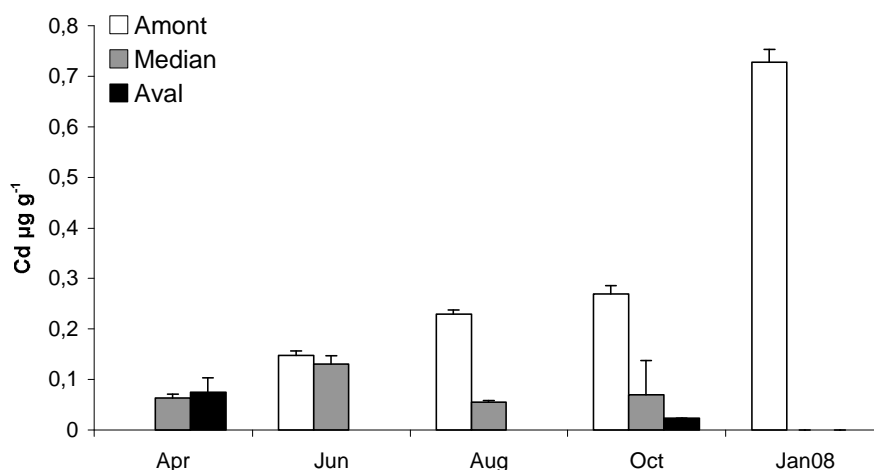


Fig. 4.17 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) du microphytobenthos.

Concernant le cadmium, les données obtenues semblent indiquer que les concentrations dans le biofilm microalgal ont globalement suivi les variations observées dans les sédiments superficiels (Fig. 4.17). Les concentrations maximales sont mesurées dans la zone intertidale d'eau douce (amont) où elles atteignent $0,73 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ de masse sèche (PS) en janvier 2008. Parmi les échantillons récoltés dans le gradient de salinité (médian, aval), les concentrations ont varié de $0,02 \pm 0,001$ en octobre à $0,15 \pm 0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ PS en juin.

Les concentrations en Cu sont également plus importantes à la station amont (de $10,6 \pm 2,4$ en octobre à $18,5 \pm 3,9 \mu\text{g g}^{-1}$ PS en juin). Les concentrations les plus faibles sont mesurées en aval de l'estuaire en octobre ($3,9 \mu\text{g g}^{-1} \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$ PS ; Fig. 4.18).

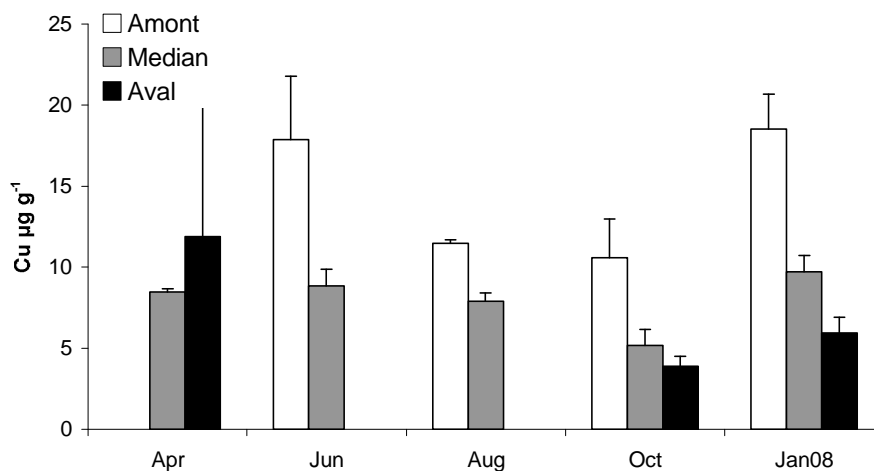


Fig. 4.18 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) du microphytobenthos.

En accord avec les résultats obtenus pour les sédiments superficiels, les concentrations en Pb et V du microphytobenthos suivent des dynamiques spatiales et temporelles similaires (Fig. 4.19 et 4.20):

- En amont, les concentrations maximales de ces éléments sont mesurées au printemps et en été (août : $16,3 \pm 0,5$ de Pb et $13,9 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$ PS de V) et les concentrations minimales sont atteintes en janvier 2008 ($4,1 \pm 0,2$ de Pb et $4,2 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ PS de V).
- Dans le gradient de salinité (médian, aval), les concentrations les plus élevées sont atteintes en octobre 2007 ($4,7 \pm 0,8$ de Pb et $3,4 \pm 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$ PS de V) et les concentrations les plus faibles en janvier 2008 ($0,9 \pm 0,1$ de Pb et $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ PS de V).

Finalement, concernant le Zn, les plus fortes variations spatiales sont observées en janvier 2008, mois au cours duquel les concentrations les plus fortes de l'année ont été mesurées en amont ($140 \pm 1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ PS) et les concentrations les plus faibles aux sites médian et aval ($11 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$ PS ; Fig. 4.21).

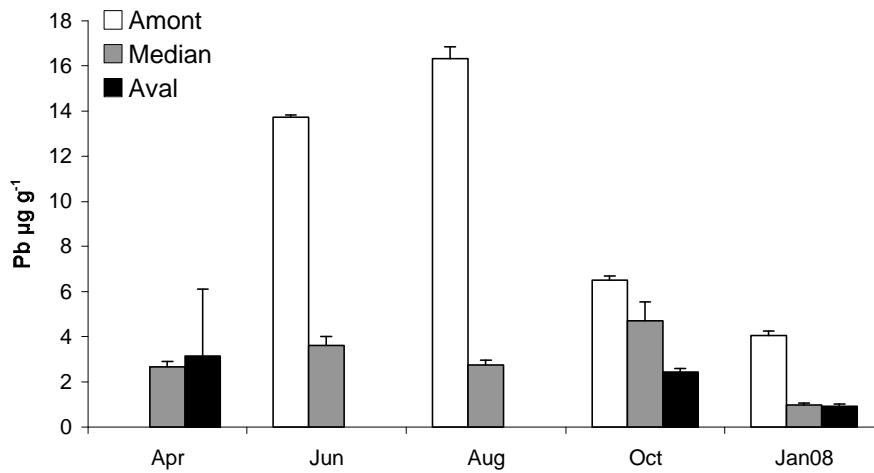


Fig. 4.19 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) du microphytobenthos.

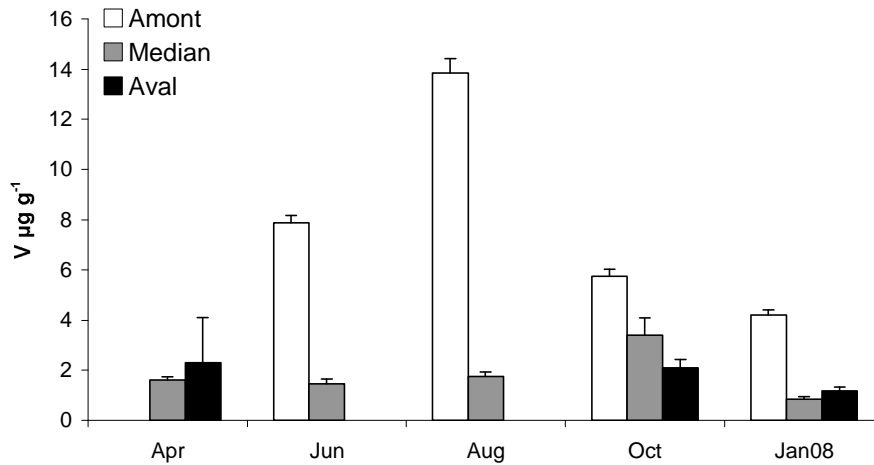


Fig. 4.20 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en V ($\mu\text{g g}^{-1}$) du microphytobenthos.

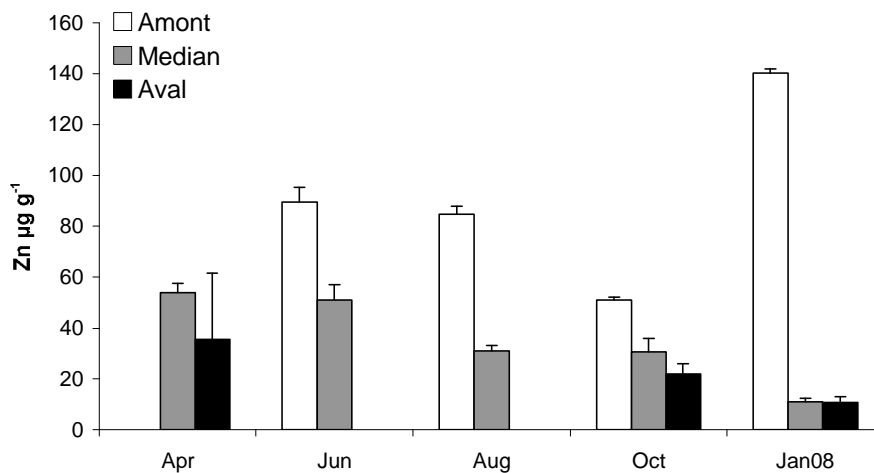


Fig. 4.21 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations en V ($\mu\text{g g}^{-1}$) du microphytobenthos.

3.2.2.2 Relations entre contamination du biotope sédimentaire et contamination des diatomées épipéliques

De manière générale, les facteurs de bioconcentration entre le sédiment et le compartiment microphytobenthique (Absil et van Scheppingen, 1996) sont très variables dans le temps et l'espace pour chacun des éléments métalliques considérés (Tab. 4.6). La très grande majorité des valeurs obtenues est inférieure à 1. Seules trois échantillons de microphytobenthos collectés dans la zone intertidale d'eau douce de l'estuaire présentent des concentrations métalliques massiques plus élevées que celles des sédiments (jusqu'à un facteur maximal d'1,38 pour le Cd en janvier 2008 ; Tab. 4.6).

Il semble néanmoins exister quelques différences importantes entre les facteurs de bioconcentration obtenus pour les 5 éléments considérés. Les valeurs les plus fortes à l'échelle annuelle sont obtenues pour le Cu et le Cd. Le Zn présente des facteurs de transfert intermédiaires. Le Pb et le V présentent les facteurs de transfert les plus faibles.

Tab. 4.6 Facteurs de bioconcentration du Cd, Cu, Pb, V et Zn du sédiment vers le microphytobenthos (BSCF: concentration métallique dans les diatomées/concentrations métalliques dans les sédiments).

| | Site | Avr | Juin | Août | Oct | Jan08 | Moy. Ann. |
|---------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| BSCF Cd | Amont | | 0,49 | 0,80 | 1,12 | 1,38 | 0,95 |
| | Médian | 0,19 | 0,44 | 0,24 | 0,36 | | 0,31 |
| | Aval | 0,36 | | | 0,19 | | 0,28 |
| | Moyenne | 0,28 | 0,47 | 0,52 | 0,56 | 1,38 | 0,56 |
| BSCF Cu | Amont | | 1,22 | 0,77 | 0,68 | 0,97 | 0,91 |
| | Médian | 0,45 | 0,48 | 0,51 | 0,34 | 0,59 | 0,47 |
| | Aval | 0,70 | | | 0,31 | 0,36 | 0,46 |
| | Moyenne | 0,58 | 0,85 | 0,64 | 0,44 | 0,64 | 0,61 |
| BSCF Pb | Amont | | 0,36 | 0,41 | 0,16 | 0,10 | 0,26 |
| | Médian | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,12 | 0,02 | 0,07 |
| | Aval | 0,07 | | | 0,07 | 0,02 | 0,05 |
| | Moyenne | 0,06 | 0,22 | 0,24 | 0,12 | 0,05 | 0,13 |
| BSCF V | Amont | | 0,23 | 0,41 | 0,16 | 0,13 | 0,23 |
| | Médian | 0,04 | 0,03 | 0,05 | 0,09 | 0,02 | 0,05 |
| | Aval | 0,05 | | | 0,06 | 0,03 | 0,05 |
| | Moyenne | 0,05 | 0,13 | 0,23 | 0,10 | 0,06 | 0,11 |
| BSCF Zn | Amont | | 0,68 | 0,66 | 0,39 | 1,03 | 0,69 |
| | Médian | 0,33 | 0,31 | 0,22 | 0,23 | 0,07 | 0,23 |
| | Aval | 0,23 | | | 0,18 | 0,07 | 0,16 |
| | Moyenne | 0,28 | 0,49 | 0,44 | 0,27 | 0,39 | 0,37 |

Parmi les 5 éléments métalliques considérés, seul le Cd présente une corrélation significative entre ses concentrations mesurées dans les diatomées benthiques et celles mesurées dans les sédiments superficiels (corrélation de rang de Spearman, $R^2 = 0,72$, $p < 0,01$). Aucune relation claire n'est observable pour les 4 autres métaux (Fig. 4.22).

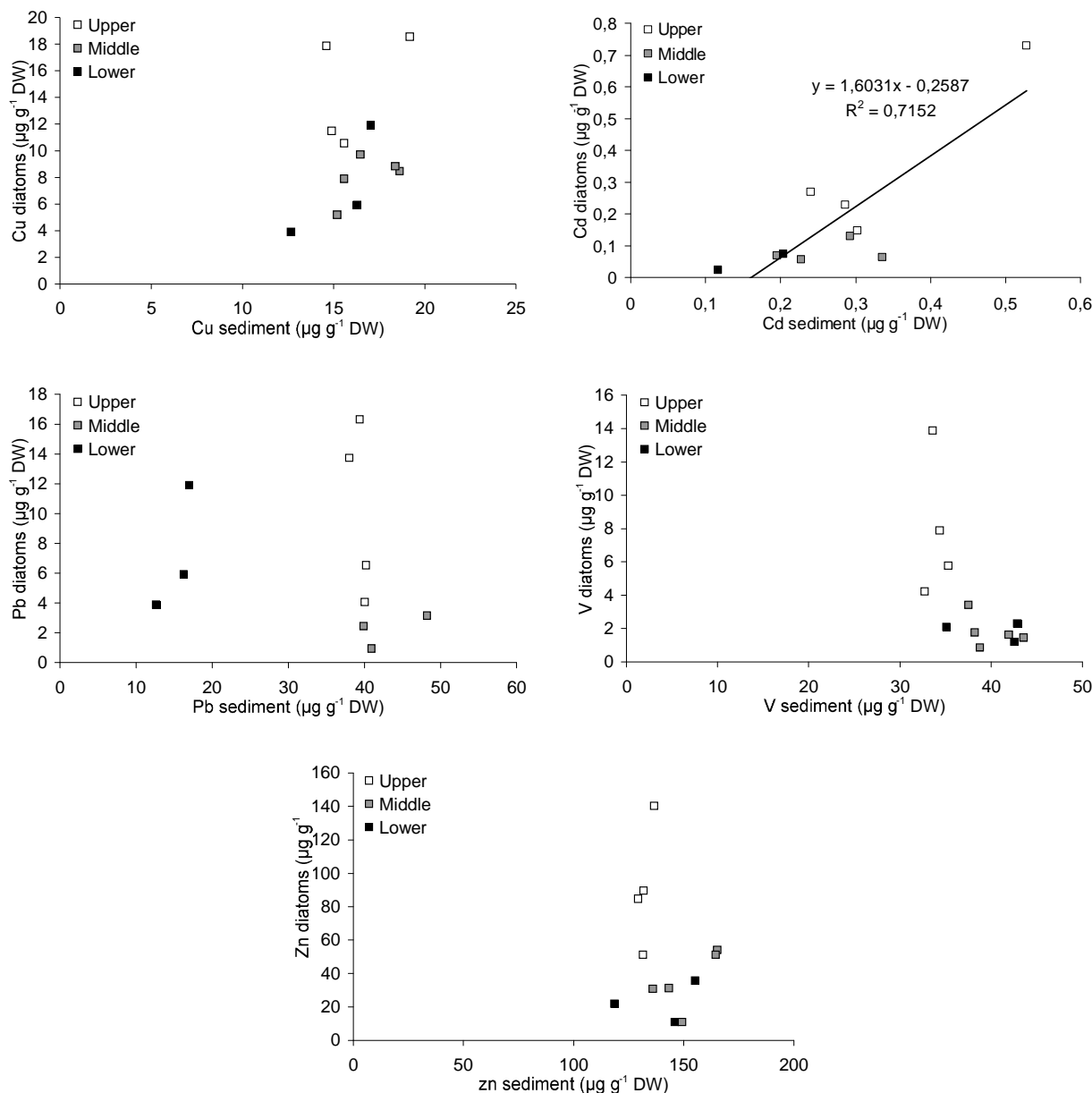


Fig. 4.22 Concentrations massiques ($\mu\text{g g}^{-1}$) en Cd, Cu, Pb, V et Zn dans le microphytobenthos (« diatomés ») en fonction des concentrations mesurées dans les sédiments superficiels. L'équation de droite de régression linéaire est présentée pour les corrélations significatives (Cd uniquement, $p=0,002$).

3.3 Eléments trace métalliques associés aux taxons planctoniques et suprabenthiques

3.3.1 Concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn mesurées dans les différents taxons zooplanctoniques et suprabenthiques

Les concentrations moyennes en Cd, Cu, Pb, V et Zn mesurées dans les différents organismes planctoniques et suprabenthiques de l'estuaire sont synthétisées dans la table 4.7 pour 3 masses d'eau correspondant aux zones oligo, méso et polyhaline et pour 3 « saisons » telles que caractérisées aux chapitres 1 et 2 (hiver, printemps et été-automne). Ces concentrations seront examinées en comparaison à celles mesurées dans d'autres estuaires nord-européens sous diverses influences anthropiques dans la section 4 de ce chapitre puis discutées en intégrant les informations environnementales et trophiques acquises dans les chapitres 1 et 2. Afin d'éviter toute redondance dans la présentation détaillée de ces résultats, seules les grandes tendances seront ici commentées.

Le seston de taille comprise entre 80 et 250 μm , principalement composé de débris végétaux, présente les concentrations métalliques les plus élevées des échantillons collectés dans la colonne d'eau de l'estuaire pour chacun des éléments considérés: de 0,68 à 1,84 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS de Cd, de 57 à 207 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS de Cu, de 18,6 à 61,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS de Pb, de 24,4 à 54,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS de V et de 177 à 1493 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS de Zn.

Les diatomées planctoniques collectées au printemps 2007 (bidulphinae) présentent des concentrations en Cd relativement homogènes le long du gradient de salinité (0,1 à 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS). Leurs concentrations en Cu, Pb, V et Zn sont plus variables spatialement avec des valeurs maximales atteintes en zone mésohaline pour le Zn (118 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS contre 60 et 38 en zones oligo et polyhaline), en zone oligohaline pour le Cu (37,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS contre 7,6 et 4,1 vers l'aval), et en zone polyhaline pour le Pb et le V qui augmentent d'un facteur 4 de l'amont vers l'aval (de 1,1 à 3,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Pb ; de 0,9 à 4,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le V).

Concernant la faune, d'importantes différences inter-spécifiques sont observées. Considérant uniquement la matière vivante (tripton exclu), les copépodes présentent de manière générale les concentrations les plus fortes en Cd (jusqu'à 2,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS au printemps en zone oligohaline), en Pb (de 2,1 à 18,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS), en V et en Zn (de 1,1 à 21,5 et de 143 à 1894 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS, respectivement). Les concentrations les plus fortes en Cu sont mesurées chez les malacostracés: de 69 à 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour les amphipodes collectés en zone oligohaline et polyhaline et jusqu'à environ 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour les décapodes (*Palaemon longirostris* principalement) collectés tout au long du gradient de salinité. Finalement, les cladocères

dominants en amont de l'estuaire (*Daphnia* spp.) présentent également des concentrations parmi les plus élevées pour le Pb et le V (jusqu'à 14,5 et 12,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS, respectivement). Les mysidacés et les gobies du genre *Pomatochistus* présentent globalement des concentrations intermédiaires à faibles comparativement aux autres taxons analysés. Toutefois, quelques valeurs exceptionnellement élevées sont observables localement pour certains éléments. Par exemple, *Mesopodopsis slabberi* voit ses concentrations en Cd et Pb augmentées d'un facteur 4 à 5 en hiver en aval de l'estuaire alors que ses concentrations en Cu et V restent relativement stables et que ses concentrations en Zn diminuent même sensiblement.

3.3.2 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb, V et Zn) mesurées dans les copépodes de l'estuaire de la Charente

L'étude des variations spatiales et temporelles des niveaux de contamination métallique du compartiment zooplanctonique a été réalisée au travers des copépodes (Fig. 4.23) pour lesquels la stratégie adoptée a permis de récolter un nombre suffisant d'échantillons couvrant des situations environnementales variées pour les masses d'eau oligo et mésohaline. Les densités de copépodes rencontrées sur le terrain durant les 7 campagnes d'échantillonnages à vocation « analytique » n'ont malheureusement pas permis de récolter suffisamment de matière pour permettre le dosage des éléments métalliques en eau douce et en zone polyhaline.

Les concentrations métalliques mesurées dans les copépodes varient fortement dans le temps et l'espace (Fig. 4.23). Le nombre d'échantillons récoltés aux différentes dates et différentes stations ne permet pas de tester statistiquement l'existence d'éventuelles différences inter-sites ou inter-saisons. Néanmoins, les concentrations les plus fortes en Cd sont mesurées en juin et en août dans la zone oligohaline (salinités 0.5 et 5), tandis que les concentrations maximales en Pb, V et Zn sont atteintes en octobre en zone polyhaline. Les concentrations les plus faibles sont mesurées en hiver et au début de printemps (février et avril 2007, janvier 2008) pour le Pb, le V et le Zn. Cette dynamique saisonnière est moins évidente pour le Cd et le Cu pour lesquels les concentrations minimales sont toujours atteintes en avril 2007, mais qui présentent des concentrations hivernales du même ordre de grandeur que celles mesurées en été et automne.

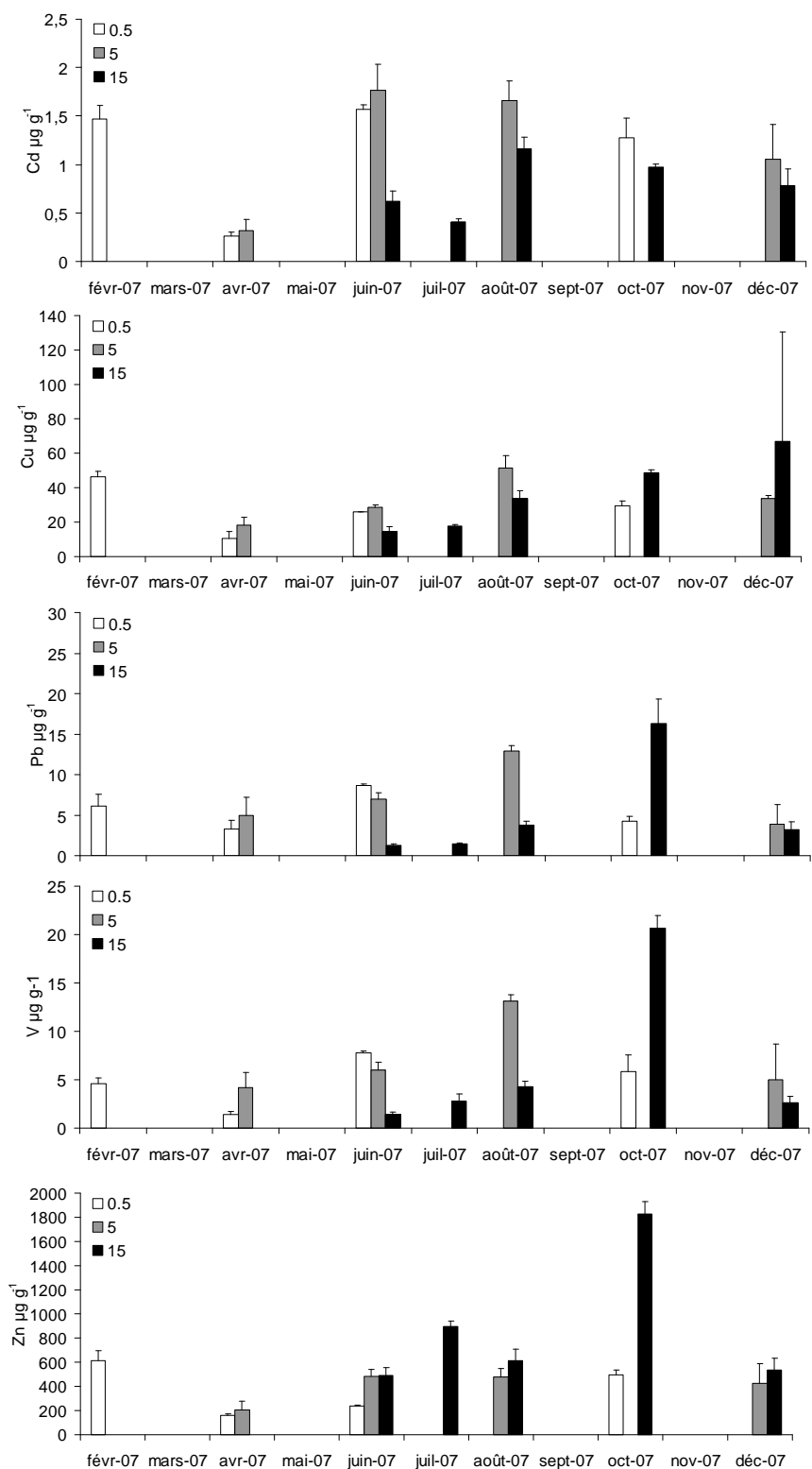


Fig. 4.23 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations métalliques des copépodes le long du gradient de salinité ($\mu\text{g g}^{-1}$ poids sec, moyennes \pm écart-types).

Tab. 4.7 Concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ de poids sec) mesurées dans les différents taxons zooplanctoniques et suprabenthiques collectés à différentes saisons dans les masses d'eau oligo, méso et polyhaline de l'estuaire de la Charente au cours de l'année 2007. Moyennes \pm écart-types, valeurs minimales et maximales, nombre d'échantillons analysés (n).

| Zone | Phylum | Espèce | Saison | n | [Cd] | [Cu] | [Pb] | [V] | [Zn] | | | | | |
|------------------------|-------------------------|---|--------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|---------------|----------------|----------------|---------------|----------------|-------------|---------|
| | | | | | Moy \pm E-T | Min-Max | Moy \pm E-T | Min-Max | Moy \pm E-T | | | | | |
| Oligohaline (0,5-5) | Actinopterygii | <i>Pomatochistus</i> spp. | E-A | 8 | 0,04 \pm 0,01 | 0,03-0,06 | 6,4 \pm 2,1 | 3,9-9,4 | 0,8 \pm 0,5 | 0,9 \pm 0,4 | 0,5-1,4 | 157 \pm 18 | 129-179 | |
| | | | H | 1 | <0,05 | 2,5 | 0,8 | | 0,8 | <0,9 | | 163 | | |
| | Amphipoda | <i>Gammarus</i> spp. | E-A | 3 | 0,19 \pm 0,01 | 0,18-0,2 | 90,2 \pm 20,7 | 71,5-100,1 | 1,5 \pm 0,6 | 1,9 \pm 0,8 | 1,5-2,5 | 73 \pm 4 | 70-75 | |
| | | | H | 3 | 0,35 \pm 0,07 | 0,3-0,4 | 69,7 \pm 0,6 | 69,1-70,3 | 0,8 \pm 0,1 | 1,3 \pm 0,1 | 1,1-1,4 | 67 \pm 3 | 65-70 | |
| | Copepoda | <i>Eurytemora affinis</i> | P | 18 | 1 \pm 0,74 | 0,18-2,06 | 21,6 \pm 7,4 | 6,3-30,4 | 6 \pm 2,1 | 2,1-8,8 | 1,1-8 | 296 \pm 150 | 143-561 | |
| | | | E-A | 12 | 1,47 \pm 0,29 | 1,1-2 | 40,4 \pm 12 | 26,7-61,6 | 8,6 \pm 4,5 | 3,4-14,1 | 3,7-13,6 | 489 \pm 54 | 415-572 | |
| | Cladocera | <i>Daphnia</i> spp. | H | 7 | 1,23 \pm 0,33 | 0,74-1,63 | 39,1 \pm 6,3 | 31,9-50 | 4,8 \pm 2,1 | 2,2-7,8 | 2,2-10,4 | 505 \pm 150 | 281-706 | |
| | | | P | 1 | 0,19 | 32,6 | 5,3 | | | <1,8 | | 153 | | |
| | Decapoda | <i>Palaemon longirostris</i> | H | 4 | 0,22 \pm 0,04 | 0,18-0,25 | 21 \pm 9,3 | 12,7-31,1 | 12,5 \pm 1,7 | 10,1 \pm 3,1 | 6,3-12,3 | 126 \pm 23 | 106-149 | |
| | | | E-A | 18 | 0,19 \pm 0,05 | 0,12-0,3 | 47,5 \pm 12,1 | 3,4-74,8 | 0,7 \pm 0,2 | 0,3-1,1 | 0,4-1 | 92 \pm 11 | 81-124 | |
| | | <i>Crangon crangon</i> | E-A | 3 | 0,49 \pm 0,07 | 0,3-0,58 | 33,6 \pm 3,7 | 28,6-36,8 | 1 \pm 1,1 | 0,5-2 | <0,9 | 83 \pm 4 | 79-85 | |
| | Mysidacea | <i>Mesopodopsis slabberi</i> | P | 6 | 0,06 \pm 0,04 | 0,03-0,1 | 8,8 \pm 5,8 | 3,4-15 | 1 \pm 0,6 | 0,4-1,7 | <2,4 | 110 \pm 24 | 86-140 | |
| | | H | 3 | <0,14 | <6,2 | | | 2,9 \pm 0,4 | 2,5-3,4 | <0,4 | 103 \pm 15 | 89-121 | | |
| | <i>Neomysis integer</i> | P | 6 | 0,15 \pm 0,07 | 0,02-0,25 | 22,7 \pm 3,4 | 19,4-26,1 | 1,2 \pm 1 | 0,2-2,3 | <0,5 | 141 \pm 58 | 72-196 | | |
| | | E-A | 7 | 0,06 \pm 0,02 | 0,05-0,1 | 21,4 \pm 3,2 | 16,6-26,3 | 1,2 \pm 0,5 | 0,7-1,9 | 1,1 \pm 0,8 | 0,6-2,7 | 111 \pm 17 | 90-131 | |
| Divers | | | H | 1 | <0,06 | 23,6 | 1,5 | | <1,3 | | 94 | | | |
| | | | P | 3 | 0,13 \pm 0,01 | 0,13-0,15 | 37,6 \pm 1,3 | 36,5-38,4 | 1,1 \pm 0,1 | 1-1,2 | 0,8-1 | 60 \pm 3 | 58-63 | |
| | | | E-A | 12 | 1,43 \pm 0,41 | 0,73-1,84 | 113,6 \pm 34,4 | 82,9-207,4 | 53,9 \pm 6,3 | 43,9-61,7 | 41-54,6 | 312 \pm 389 | 177-1493 | |
| | | | H | 6 | 0,85 \pm 0,41 | 0,68-1,62 | 89,1 \pm 21,2 | 57,2-110,3 | 21,3 \pm 2,2 | 18,6-23,9 | 24,4-27,6 | 223 \pm 14 | 205-240 | |
| Mesohaline (15) | Actinopterygii | <i>Pomatochistus</i> spp. | E-A | 6 | 0,05 \pm 0,02 | 0,03-0,08 | 4,2 \pm 1,3 | 2,9-5,5 | 0,5 \pm 0,1 | <0,4 | 0,3-0,8 | 1,49 \pm 5 | 144-157 | |
| | Copepoda | <i>E. affinis</i> + <i>Acartia</i> spp. | P | 6 | 0,62 \pm 0,11 | 0,45-0,73 | 14,6 \pm 2,7 | 11,1-17,1 | 1,3 \pm 0,2 | 1,4 \pm 0,2 | 1,1-1,7 | 490 \pm 70 | 364-538 | |
| | | <i>E. affinis</i> + <i>Acartia</i> spp. | E-A | 9 | 1,1 \pm 0,14 | 0,93-1,25 | 38,7 \pm 8 | 27,9-50,1 | 8 \pm 6,7 | 3,2-18,5 | 3,4-21,5 | 1015 \pm 640 | 493-1894 | |
| | | <i>Eurytemora affinis</i> | H | 4 | 0,79 \pm 0,17 | 0,62-0,95 | 67 \pm 41,5 | 18,3-160 | 3,2 \pm 1 | 1,9-4,2 | 1,8-3,3 | 535 \pm 87 | 413-649 | |
| | Decapoda | <i>Palaemon longirostris</i> | E-A | 22 | 0,23 \pm 0,07 | 0,11-0,37 | 52,7 \pm 15,7 | 24,8-71,7 | 0,9 \pm 0,6 | 0,2-2,6 | 0,4-1,3 | 85 \pm 19 | 69-143 | |
| | | | H | 3 | 0,24 \pm 0,05 | 0,2-0,27 | 80,3 \pm 4,7 | 73,6-84 | 0,3 \pm 0 | <0,4 | <0,4 | 93 \pm 2 | 91-95 | |
| | Hydrozoa | <i>Crangon crangon</i> | E-A | 2 | 0,15 | 0,06-0,23 | 30,3 | 21,6-39,1 | 0,4 | 0,2-0,5 | <0,6 | 100 | 78-122 | |
| | | méduse indéterminée | P | 1 | 0,2 | 2,1 | | | | 0,4 | | 63 | | |
| | Mysidacea | <i>Mesopodopsis slabberi</i> | P | 6 | 0,13-0,12 | 0,02-0,25 | 6,4 \pm 3,1 | 2,7-9,5 | 1 \pm 0,3 | 0,7-1,4 | 0,8-1 | 255 \pm 147 | 88-366 | |
| | | | E-A | 4 | 0,1 \pm 0,05 | 0,04-0,12 | 9,1 \pm 3 | 5,1-10,7 | 0,7 \pm 0,3 | 0,5-1,1 | <0,5 | 176 \pm 66 | 93-206 | |
| | | | H | 2 | 0,12 | 0,11-0,01 | 7,9 | 7,4-8,3 | 3,9 | 3,7-4,2 | 2,6 | 107 | 102-113 | |
| | | | E-A | 1 | 0,05 | 22 | 1,6 | | | 1 | | 165 | | |
| | Divers | <i>Neomysis integer</i> | P | 3 | 0,2 \pm 0,02 | 0,18-0,22 | 7,6 \pm 0,9 | 6,7-8,5 | 1,6 \pm 0,2 | 1,4-1,7 | 0,9 \pm 0,1 | 0,8-0,9 | 118 \pm 6 | 114-124 |
| | | Diatomées (bidulphinae) | | | | | | | | | | | | |

Tab. 4.7 (suite)

| Zone | Phylum | Espèce | Saison | n | [Cd] | [Cu] | [Pb] | [V] | [Zn] | | | | | |
|--------------------|----------------|-------------------------------|--------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|---------|--------|---------|
| | | | | | Moy±E-T | Min-Max | Moy ± E-T | Min-Max | Moy ± E-T | Min-Max | | | | |
| Polyhaline (25) | Actinopterygii | <i>Pomatoschistus</i> spp. | P | 14 | 0,03±0,01 | 0,02-0,04 | 4,5±1 | 2,6-6 | 1±0,5 | 0,5-1,8 | 0,7±0,1 | 0,6-0,7 | 101±25 | 65-138 |
| | | | E-A | 1 | 0,03 | | 2,2 | | 0,7 | | 0,4 | | | 109 |
| Amphipoda | Ctenophora | <i>Gammarus</i> spp. | P | 3 | 0,16±0,02 | 0,13-0,17 | 71,8±4,3 | 67,9-77,5 | 1,8±0,4 | 1,5-2,3 | 1,8±0,3 | 1,5-2,2 | 71±3 | 68-75 |
| | | | P | 1 | 0,05 | | <0,8 | | 0,4 | | <0,3 | | | 27 |
| Decapoda | | <i>Palaemon longirostris</i> | H | 3 | 0,08±0,08 | 0,04-0,15 | 1,1±0,3 | 1-1,4 | 0,1±0,1 | 0,1-0,2 | <0,3 | | 28±5 | 24-31 |
| | | | P | 1 | 0,08 | | 60,4 | | 0,3 | | <0,4 | | 88 | |
| Mysidacea | | <i>Mesopodopsis slabberi</i> | E-A | 4 | 0,17±0,11 | 0,11-0,31 | 65,2±4,8 | 59,1-72 | 0,4±0,4 | 0,1-0,9 | <0,4 | | 84±2 | 81-87 |
| | | | H | 12 | 0,12±0,01 | 0,1-0,15 | 9,7±10,4 | 53,8-81,5 | 1,5±1,7 | 0,6-6,6 | 0,8±0,4 | 0,4-1,8 | 85±9 | 73-98 |
| | | | P | 3 | 0,04 | | 8,3±0,2 | 8,1-8,6 | 2,2±0,1 | 2,2-2,3 | 0,8±0,1 | 0,8-0,9 | 80±2 | 79-82 |
| | | | E-A | 6 | 0,05±0,02 | 0,03-0,08 | 6,6±1,8 | 4,5-8,3 | 0,7±0,3 | 0,4-1,1 | 0,4±0 | 0,3-0,4 | 90±7 | 78-95 |
| Divers | | <i>Neomysis integer</i> | H | 1 | 0,39 | | 6,8 | | 22,1 | | 1,7 | | 79 | |
| | | | P | 3 | 0,04 | | 24,1±2,6 | 22,6-26,2 | 1,7±0,1 | 1,6-1,8 | <0,7 | | 116±14 | 108-127 |
| | | | P | 1 | <0,03 | | 17,2 | | 1 | | <0,6 | | 85 | |
| | | <i>Schistomysis kervillei</i> | P | 1 | | | | | | | | | | |
| | | Diatomées (bidulphinae) | P | 3 | 0,2±0,02 | 0,18-0,22 | 4,1±1 | 3-5,6 | 3,8±0,7 | 2,9-4,6 | 4,1±1,4 | 2,8-6,2 | 38-13 | 27-60 |

3.3.3 Influence de la composition spécifique sur les concentrations métalliques des copépodes

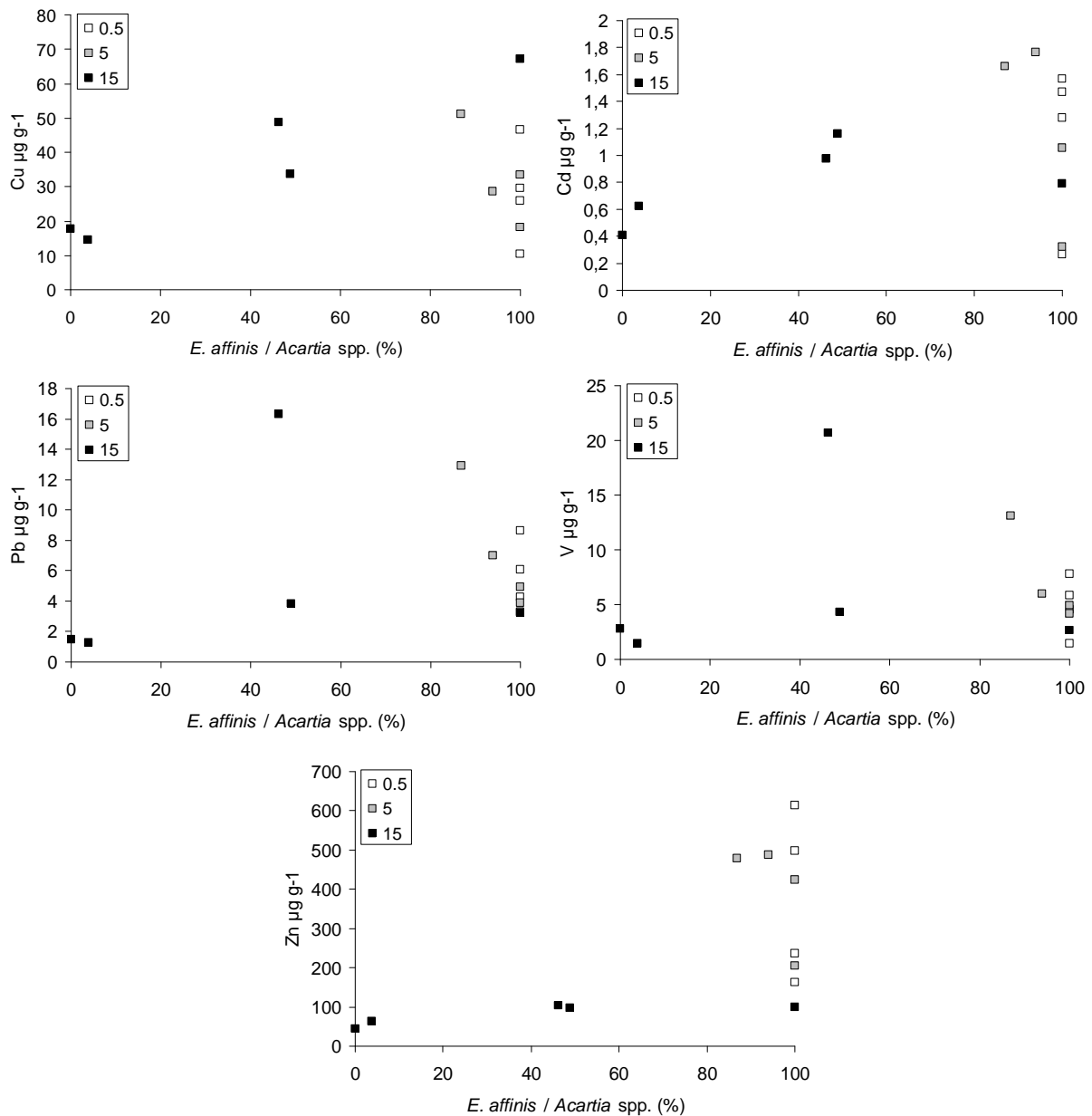


Fig. 4.24 Concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb, V et Zn) des copépodes en fonction des proportions respectives des deux taxons dominants dans les échantillons analysés (*Eurytemora affinis* vs *Acartia* spp.): <50%, échantillon dominé par *Acartia* spp.; >50% échantillon dominé par *Eurytemora affinis*.

Quel que soit l'élément considéré, aucune corrélation nette entre les niveaux de concentration métallique et les proportions respectives d'*Eurytemora affinis* et *Acartia* spp. ne semble se dessiner (test de corrélation de rang de Spearman, $p > 0,05$). Malgré le faible nombre d'échantillons présentant des proportions importantes d'*Acartia* spp. (2 exclusivement dominés par ce taxon, 2 présentant des proportions équivalentes d'*Acartia* spp. et d'*Eurytemora affinis*, 9

pour lesquels *E. affinis* représente plus de 90% des copépodes), quelques tendances peuvent tout de même être constatées (Fig. 4.24). Pour chacun des 5 éléments analysés, les échantillons dominés exclusivement par *Acartia* présentent toujours les concentrations métalliques les plus faibles ($< 20 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Cu, $< 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Cd, $< 2 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Pb, $< 5 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le V et $< 100 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Zn). Quand *E. affinis* domine ($>90\%$, échantillons couvrant des situations saisonnières et spatiales variées), d'importantes variations sont observées : les concentrations varient de 10 à $70 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Cu, de 0,3 à $1,8 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Cd, de 3 à $13 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Pb, de 1,5 à $14 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le V et de 100 à $650 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour le Zn. Finalement, pour les situations intermédiaires (proportions équivalentes d'*Acartia* spp. et d'*E. affinis*), 3 schémas semblent se dessiner : le Cu et le Cd présentent une réponse similaire à l'augmentation des proportions d'*E. affinis* (niveaux intermédiaires à élevés), de même que le Pb et le V (concentrations maximales atteignant respectivement 17 et $21 \mu\text{g g}^{-1}$ PS), les concentrations en Zn sont stables autour de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ PS.

3.4 Eléments trace métalliques associés aux compartiments biologiques benthiques (microphytobenthos, macroalgues et macrozoobenthos)

3.4.1 Concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn mesurées dans les différents taxons benthiques

Les concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn mesurées dans les différents taxons benthiques sont synthétisées dans la table 4.8. En zone intertidale d'eau douce, seuls des annélides polychètes de la famille des lumbricidae (organismes terrestres mais collectés dans sédiments des vasières intertidales immergées lors des crues ou forts coefficients de marée) et des algues filamenteuses formant temporairement un « tapis » végétal dense à la surface des vasières (vraisemblablement du genre *Vaucheria*) ont pu être collectés, respectivement en hiver et au printemps 2007. Les premiers présentent des concentrations en Cd et en Zn relativement élevées (proche de 1 et de $600 \mu\text{g g}^{-1}$ PS, respectivement). Les concentrations métalliques mesurées dans les algues filamenteuses atteignent des niveaux remarquablement élevés en Cd (jusqu'à $1,68 \mu\text{g g}^{-1}$ PS) et en Cu (jusqu'à $459 \mu\text{g g}^{-1}$ PS), mais surtout en Pb et V (respectivement $87,7 \pm 43,7$ et $26,2 \pm 2,3 \mu\text{g g}^{-1}$ PS). Pour ces deux éléments, ce sont les concentrations les plus fortes mesurées pour l'ensemble des compartiments biotiques et abiotiques analysés lors de cette étude. Seules les concentrations en V mesurées dans les détritux végétaux fins collectés dans la colonne d'eau apparaissent supérieures.

Tab. 4.8 Concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ de poids sec) mesurées dans les différents taxons zooplanctoniques et suprabenthiques collectés à différentes saisons dans les zones amont, médiane et aval de l'estuaire de la Charente au cours de l'année 2007. Moyennes \pm écart-types, valeurs minimales et maximales, nombre d'échantillons analysés (n).

| Zone | Phylum | Espèce | Saison | n | [Cd] | [Cu] | [Pb] | [V] | [Zn] | | | | | |
|----------------------------|---------------------|--|---------|----|-----------------|-----------|-------------------|-----------|-----------------|------------|----------------|-----------|-----------------|------------|
| | | | | | Moy \pm E-T | Min-Max | Moy \pm E-T | Min-Max | Moy \pm E-T | Min-Max | | | | |
| Amont (eau douce) | Chlorophyta | Microphytobenthos | P,E-A,H | 12 | 0,34 \pm 0,29 | 0,15-0,73 | 14,6 \pm 4,6 | 10,6-18,5 | 10,2 \pm 6,7 | 4,1-16,3 | 7,9 \pm 5,2 | 4,2-13,9 | 91,3 \pm 45,1 | 50,9-140,2 |
| | | Algue filamenteuse | P | 3 | 1,23 \pm 0,54 | 0,93-1,68 | 306,1 \pm 182 | 207,5-459 | 87,7 \pm 43,7 | 58,7-120,4 | 26,2-2,3 | 24,9-28 | 272 \pm 37 | 240-309 |
| | | Amelida oligochaeta | H | 3 | 0,9 \pm 0,45 | 0,53-1,16 | 15,4 \pm 2,7 | 12,3-18 | 8,8 \pm 2,1 | 7,3-10,8 | 3,8 \pm 0,9 | 2,5-4,5 | 621 \pm 177 | 512-788 |
| Median | Microphytobenthos | Microphytobenthos | P,E-A,H | 15 | 0,08 \pm 0,04 | 0,05-0,13 | 8 \pm 2 | 5,2-9,7 | 2,9 \pm 1,6 | 1,4-7 | 1,8 \pm 1,1 | 0,8-3,4 | 35,5 \pm 17,3 | 10,8-54 |
| | | Microphytobenthos | P,E-A,H | 9 | 0,05 \pm 0,02 | 0,02-0,07 | 7,2 \pm 3,6 | 3,9-11,9 | 2,2 \pm 1,3 | 0,9-3,1 | 1,8 \pm 0,7 | 1,2-2,3 | 22,7 \pm 11,9 | 10,8-35,5 |
| | | <i>Diopatra neapolitana</i> | H | 3 | 3,12 \pm 0,48 | 2,46-3,52 | 57,1 \pm 6,4 | 50,8-61,8 | 21,4 \pm 1,3 | 20,6-22,5 | 2,1 \pm 0,1 | 2,1-2,2 | 288 \pm 15 | 277-299 |
| Mollusca bivalvia | Annelida polychaeta | <i>Hediste diversicolor</i> | P | 5 | 0,24 \pm 0,05 | 0,2-0,31 | 18,3 \pm 4,2 | 14,6-24,1 | 14,8 \pm 2,6 | 12-17,8 | 12,4 \pm 1,6 | 10,5-14,1 | 229 \pm 51 | 182-297 |
| | | <i>Cerastoderma edule</i> | E-A | 6 | 0,12 \pm 0,01 | 0,11-0,13 | 17,8 \pm 2,2 | 14,5-20,9 | 2 \pm 0,8 | 0,9-2,8 | 1,8 \pm 1 | 0,5-2,9 | 174 \pm 40 | 134-218 |
| | | <i>Corbula gibba</i> | H | 3 | 0,11 \pm 0,01 | 0,1-0,12 | 19,6 \pm 1,9 | 18,2-20,9 | 1,7 \pm 0,5 | 1,2-2 | 1,7 \pm 0,6 | 1,1-2,1 | 143 \pm 6 | 138-151 |
| Aval (15-33 psu) | Crustacea | <i>Cerastoderma edule</i> | E-A | 3 | 0,29 \pm 0,02 | 0,27-0,31 | 6,6 \pm 0,4 | 6,1-7 | 3,3 \pm 0,3 | 3-3,6 | 3,8 \pm 0,3 | 3,5-4,1 | 97 \pm 5 | 94-102 |
| | | <i>Corbula gibba</i> | E-A | 1 | 0,71 | | 22,1 | | 3,2 | | 2,6 | | 112 | |
| | | <i>Crassostrea gigas</i> | H | 3 | 7,88 \pm 1,55 | 6,44-8,77 | 55,3 \pm 81,3 | 479-593,3 | 2,3 \pm 0,1 | 2,2-2,4 | 1,3 \pm 0 | 2,2-2,4 | 3985 \pm 483 | 3612-4292 |
| | | <i>Macoma balthica</i> | H | 12 | 0,24 \pm 0,03 | 0,21-0,28 | 27,5 \pm 3,2 | 21,9-32 | 11,5 \pm 1,6 | 9,3-15,6 | 10,5 \pm 1,5 | 8,9-14,3 | 413 \pm 40 | 352-478 |
| | | <i>Nucula nitidosa</i> | E-A | 3 | 0,57 \pm 0,05 | 0,52-0,63 | 199,7 \pm 23,4 | 170,4-222 | 19,3 \pm 3,6 | 16,4-21,4 | 10,1 \pm 3 | 8,4-12,5 | 150 \pm 19 | 133-176 |
| | | <i>Serobicularia plana</i> | P | 9 | 0,4 \pm 0,05 | 0,34-0,47 | 21,5 \pm 5,7 | 13,2-29,6 | 9,3 \pm 2,6 | 7,3-14,2 | 2,7 \pm 0,4 | 2,1-3,3 | 343 \pm 76 | 251-459 |
| | | <i>Spisula subtruncata</i> | E-A | 6 | 0,26 \pm 0,06 | 0,18-0,34 | 15,7 \pm 1,7 | 14,2-18,2 | 9,5 \pm 2,8 | 6,7-12,8 | 3,1 \pm 1,2 | 1,9-4,5 | 246 \pm 35 | 201-292 |
| | | <i>Idotea</i> sp. | H | 6 | 0,71 \pm 0,41 | 0,34-1,17 | 28,3 \pm 9,3 | 18-38 | 14,6 \pm 7,5 | 7,5-24,7 | 5,2 \pm 2,9 | 2,5-8,9 | 418 \pm 171 | 253-605 |
| | | <i>Carcinus maenas</i> (hepatopancreas) | E-A | 1 | 0,57 | | 16,6 | | 1,7 | | 1,3 | | 136 | |
| | | <i>Carcinus maenas</i> (muscle) | P | 2 | 0,1 | 0,07-0,13 | 39,1 | 26,5-51,7 | 2 | 1,4-2,7 | 2,5 | 1,9-3,2 | 70 | 59-82 |
| <i>Corophium volutator</i> | Crustacea | <i>Carcinus maenas</i> (hepatopancreas) | E-A | 5 | 0,56 \pm 0,38 | 0,17-1,17 | 163,5 \pm 117,2 | 31-351,5 | 0,5 \pm 0,3 | 0,3-1 | 1 \pm 0,7 | 0,4-2,3 | 179 \pm 45 | 123-235 |
| | | <i>Carcinus maenas</i> (muscle) | E-A | 5 | 0,17 \pm 0,03 | 0,15-0,21 | 75 \pm 11,3 | 58,9-90,2 | 0,2 \pm 0,1 | 0,1-0,2 | <0,4 | <0,4 | 258 \pm 26 | 217-286 |
| | | <i>Corophium volutator</i> | P | 2 | 0,34 | 0,3-0,37 | 58,7 | 58,2-59,3 | 2,3 | 2,1-2,4 | <2,3 | | 148 | 144-152 |

Aucun organisme macrozoobenthique n'a pu être collecté en quantité suffisante pour analyse dans la zone médiane de l'estuaire (entre des salinités de 15 et l'eau douce). En aval (salinité comprise entre 15 et 30), 2 espèces d'annélides polychètes, 7 espèces de mollusques bivalves et 3 de crustacés (1 isopode, 1 décapode et 1 amphipode) représentent l'essentiel des taxons macrozoobenthiques dominants les peuplements intertidaux et subtidaux à l'embouchure de la Charente. Parmi eux, *Hediste diversicolor* et *Scrobicularia plana* ont pu être collectés régulièrement en zone intertidale (station C d'échantillonnage des sédiments et du microphytobenthos) autorisant leur utilisation comme indicateurs des variations temporelles de contamination en lien avec le contexte environnemental saisonnier (Fig. 3.25).

En aval de l'estuaire, les huîtres *Crassostrea gigas* présentent les plus forts niveaux de concentration en Cd (de 6,44 à 8,77 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS), en Cu (autour de 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS) et Zn (près de 4000 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS). Ces concentrations en Cd sont 2 à 3 fois plus fortes que celles rencontrés chez le polychète *Diopatra neapolitana* (qui présente pourtant des concentrations qualifiables d'élèves : de 2,46 à 3,52 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS). Comparativement à d'autres mollusques bivalves, elles sont même de 10 (*Scrobicularia plana* en hiver : $0,71 \pm 0,41 \mu\text{g g}^{-1}$ PS) à 30 fois plus élevées (*Macoma balthica* en hiver: $0,24 \pm 0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ PS). Les concentrations en Cu mesurées dans les huîtres sont par exemple 2 à 30 fois plus fortes que celles mesurées dans *Nucula nitidosa* ou *Scrobicularia plana* respectivement. De la même manière, les concentrations en Zn des huîtres sont 10 à 30 fois plus élevées que celles mesurées dans d'autres mollusques bivalves.

Concernant le Pb, deux groupes de bivalves se distinguent: l'un par des concentrations relativement faibles (de 1,7 à 3,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS en moyenne, *Cerastoderma edule*, *Corbula gibba*, *Crassostrea gigas* et *Spisula subtruncata*), l'autre par des concentrations de 5 à 10 fois plus élevées (de 9,3 à 19,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS en moyenne, *Macoma Balthica*, *Nucula nitidosa* et *Scrobicularia plana*). Dans le cas du V, seuls *Macoma balthica* et *Nucula nitidosa* se distinguent par des concentrations relativement élevées (autour de 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS).

Signalons également les concentrations parfois fortes en Pb et V atteintes par les polychètes (de 10,5 à 22, 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS).

3.4.2 Variabilité spatiale et temporelle des concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb, V et Zn) mesurées dans deux taxons macrozoobenthiques indicateurs

D'importantes variations temporelles des niveaux de concentration métallique sont observées à la fois chez *Scrobicularia plana* et *Hediste diversicolor* (Fig. 4.25). Les concentrations mesurées en hiver ou en début de printemps (mars 2007, janvier 2008) sont généralement plus élevées que celles mesurées pendant les mois estivaux et automnaux. Cette tendance est particulièrement nette pour le Cd et le Cu. Concernant le Pb et le V, les concentrations les plus fortes sont mesurées en mars 2007 chez *S. plana* et en juin 2007 chez *H. diversicolor*. En dehors de ces 2 éléments au printemps, *H. diversicolor* présente globalement des concentrations métalliques plus faibles ou équivalentes à celles rencontrées chez *S. plana*.

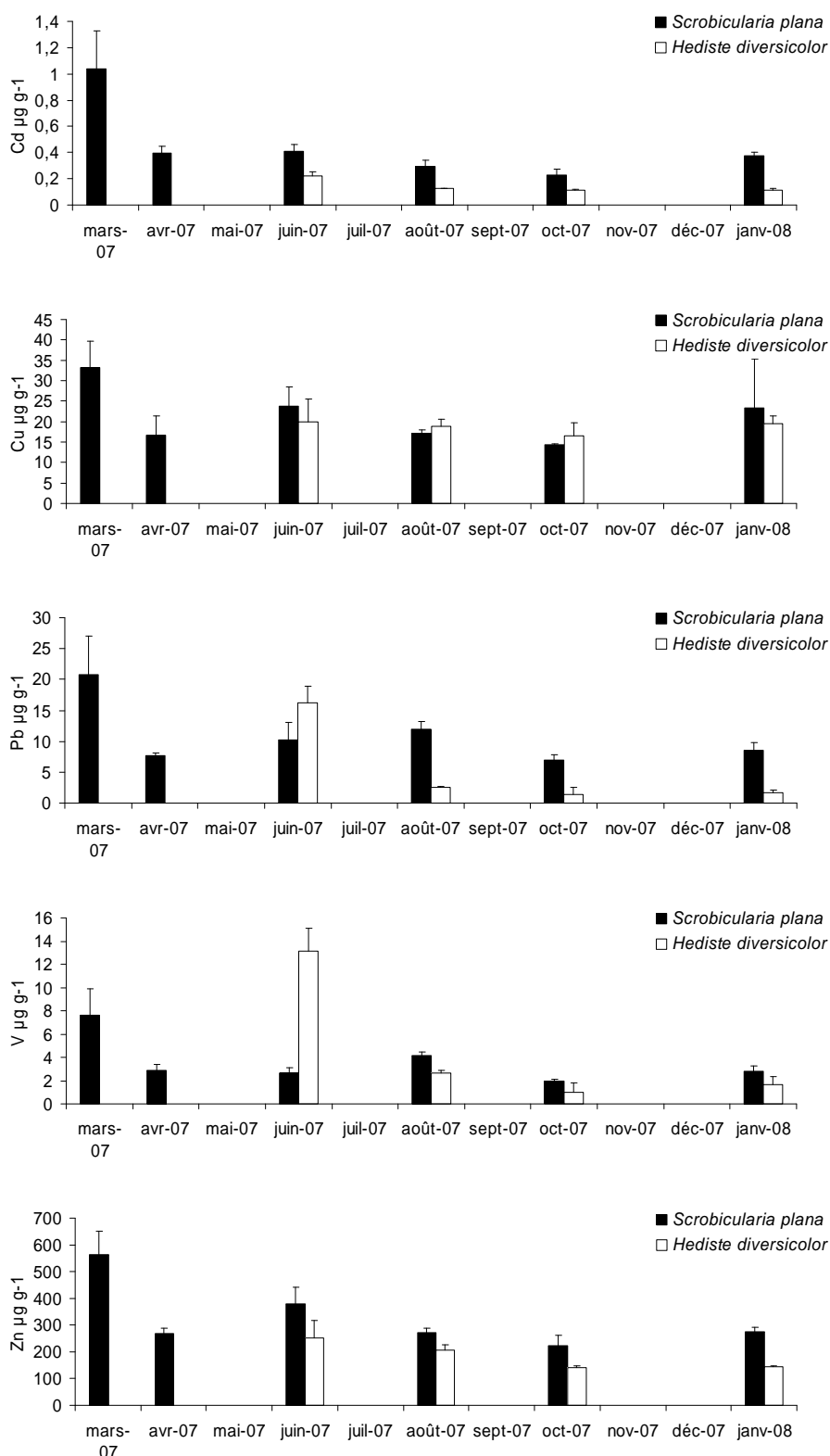


Fig. 4.25 Dynamique temporelle des concentrations métalliques de 2 taxons indicateurs macrozoobenthiques caractéristiques des vasières aval de l'estuaire (*Scrobicularia plana*, suspensivore-dépositivore ; *Hediste diversicolor*, omnivore).

3.5 Concentrations métalliques mesurées dans les poissons

3.5.1 Concentrations métalliques dans les muscles et foies de poissons

Muscles (Tab. 4.9)

Dans les muscles, les concentrations en Cd n'excèdent que rarement $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ PS, quelle que soit la zone de pêche et l'espèce considérée. Elles sont pour la plupart inférieures à la limite de quantification de $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ PS. Toutefois, quelques mulets (*Liza ramada*) et anguilles (*Anguilla anguilla*) prélevés dans l'estuaire aval présentent des concentrations musculaire en Cd nettement plus élevées (jusqu'à $0,14 \mu\text{g g}^{-1}$ PS dans le premier cas et $0,78 \mu\text{g g}^{-1}$ PS dans le second). Les concentrations en Cd dans le muscle étant souvent trop faibles pour être quantifiées, il n'est pas possible de tester l'existence d'éventuelles différences liées à l'écologie, la zone de pêche ou le type trophique. Ces facteurs ont donc été testés à partir des données de concentrations dans le foie. Seuls les catadromes (CA) semblent présenter des concentrations en Cd plus élevées que les résidents estuariens (ER, test de Kruskal-Wallis et comparaisons multiples, $p < 0,05$).

De la même manière, les concentrations en V sont, pour chacune des espèces analysées, inférieures à $1 \mu\text{g g}^{-1}$ PS et souvent inférieures à la limite de quantification. Les plus fortes concentrations dans le muscle ont été mesurées chez un mulot prélevé en aval de l'estuaire ($0,85 \mu\text{g g}^{-1}$ PS).

Les concentrations en Cu varient en moyenne de $1,2 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour la brème (*Abramis brama*, eau douce) ou le maigre (*Argyrosomus regius*, estuaire aval) à $7,5 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour les syngnathes (*syngnathus rostellatus*) prélevés en aval. Signalons tout de même quelques valeurs relativement élevées mesurées ponctuellement pour quelques bars (*Dicentrarchus labrax*) et mulets (*Liza ramada*) : jusqu'à $12,5$ et $10,4 \mu\text{g g}^{-1}$ PS respectivement. Il existe des différences significatives de concentration musculaire en Cu liées à la zone de pêche (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,001$: Amont > Aval et Médian), au type trophique (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,001$: HC > IF ; OV > IF et IS), et à la guildes écologique (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,001$: FW > MA et MJ).

Les concentrations en Pb mesurées dans les muscles de poissons apparaissent relativement variables d'une espèce à l'autre: de $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ PS environ pour les bars et maigres collectés en aval à près de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ PS en moyenne pour les petits planctonophages de cette même zone (*Aphia minuta*, *Engraulis encrasicolus*, *Syngnathus rostellatus*). Pour une même espèce, une forte variabilité inter-individuelle est parfois également observée, par

Tab. 4.9 Concentrations métalliques mesurées dans les muscles dorsaux de quelques espèces de poissons collectées dans différentes zones de l'estuaire de la Charente ($\mu\text{g g}^{-1}$ de poids sec). Moyennes \pm écart-types, (valeurs minimales et maximales), nombre d'échantillons analysés (n).

| Zone | Espèce | Guilde | n | Cd | Cu | Pb | V | Zn |
|--------|--------------------------------|--------|----|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Amont | <i>Abramis brama</i> | FW-CS | 1 | <0,02 | 1,2 | 0,08 | <0,33 | 30,9 |
| | <i>Ameiurus melas</i> | FW-HC | 5 | <0,02 | 2,8 \pm 0,5 (2,2-3,3) | 0,06 \pm 0,04 (0,03-0,1) | <0,33 | 52,9 \pm 11,8 (35,8-60,9) |
| | <i>Anguilla anguilla</i> | CA-CS | 2 | 0,02 (0,01-0,02) | 2,5 (2-2,9) | 0,08 (0,04-0,11) | <0,27 | 99,7 (97,7-101,8) |
| | <i>Carassius carassius</i> | FW-OV | 12 | <0,02 | 2,9 \pm 1,1 (1,5-5) | 0,12 \pm 0,09 (0,04-0,32) | <0,33 | 38,9 \pm 12,7 (22,1-67) |
| | <i>Cyprinus carpio</i> | FW-OV | 2 | 0,03 | 2,3 (1,8-2,8) | 0,09 (0,05-0,13) | <0,33 | 95,4 (82,5-108,2) |
| | <i>Liza ramada</i> | CA-HC | 5 | <0,02 | 3,9 \pm 2,1 (1,2-6,1) | 0,11 \pm 0,12 (0,02-0,26) | <0,5 | 52 \pm 32,8 (21,4-97,1) |
| Median | <i>Gasterosteus aculeatus</i> | CA-IF | 4 | <0,03 | 5,6 \pm 0,6 (5,1-6,5) | 0,36 \pm 0,09 (0,26-0,55) | <0,6 | 177,6 \pm 19,4 (156,8-196,3) |
| | <i>Ameiurus melas</i> | FW-HC | 1 | <0,01 | 4,3 | 0,07 | <0,28 | 48,8 |
| | <i>Anguilla anguilla</i> | CA-CS | 5 | 0,03 \pm 0,02 (0,02-0,06) | 1,9 \pm 0,3 (1,5-2,2) | 0,05 \pm 0,01 (0,03-0,06) | <0,33 | 78,9 \pm 13,7 (62,1-90,7) |
| | <i>Liza ramada</i> | CA-HC | 2 | <0,02 | 3,9 (1,9-5,9) | 0,06 (0,03-0,08) | <0,33 | 45,8 (38,7-52,9) |
| | <i>Pomatochistus microps</i> | ER-IS | 2 | <0,02 | 2,5 | 0,15 (0,1-0,2) | <0,34 | 32,1 (31,2-33) |
| | <i>Solea solea</i> | MJ-IS | 28 | 0,03 \pm 0,01 (0,02-0,05) | 2,6 \pm 1,2 (0,9-10,8) | 0,1 \pm 0,08 (0,03-0,42) | <0,33 | 29,2 \pm 5,5 (18,6-41) |
| Aval | <i>Anguilla anguilla</i> | CA-CS | 9 | 0,19 \pm 0,18 (0,02-0,78) | 1,9 \pm 0,5 (1,4-3,1) | 0,04 \pm 0,01 (0,03-0,06) | <0,33 | 95,2 \pm 15,7 (74,3-118,4) |
| | <i>Aphia minuta</i> | ER-PS | 4 | <0,03 | 2,7 \pm 1,7 (1,1-4,1) | 0,88 \pm 0,7 (0,28-1,83) | <0,6 | 82,3 \pm 17,6 (58,9-100,8) |
| | <i>Argyrosomus regius</i> | MA-IF | 4 | <0,02 | 1,2 \pm 0,2 (1,1-1,4) | 0,03 \pm 0,01 (0,02-0,04) | <0,33 | 20,2 \pm 0,7 (19,3-20,7) |
| | <i>Dicentrarchus labrax</i> | MJ-IF | 5 | <0,02 | 4,9 \pm 4,9 (1,3-12,5) | 0,03 \pm 0,01 (0,02-0,04) | <0,4 | 39,8 \pm 17 (19,5-66,8) |
| | <i>Dicentrarchus punctatus</i> | MJ-IF | 2 | <0,02 | 1,8 (1,4-2,2) | 0,04 (0,03-0,04) | <0,33 | 45,8 (32,8-58,9) |
| | <i>Engraulis encrasicolus</i> | MS-PS | 2 | <0,03 | 5,6 (4,7-6,5) | 0,62 (0,4-0,84) | <0,6 | 93,2 (90,3-96,2) |
| | <i>Liza ramada</i> | CA-HC | 13 | <0,02 (<0,02-0,14) | 6,2 \pm 2,7 (1,4-10,4) | 0,26 \pm 0,2 (0,03-0,73) | 0,59 \pm 0,19 (<0,33-0,85) | 79,9 \pm 30,9 (27,1-141,4) |
| | <i>Solea solea</i> | MJ-IS | 11 | <0,02 | 2,2 \pm 1,1 (1,1-3,8) | 0,11 \pm 0,06 (0,03-0,33) | <0,33 | 28,9 \pm 5,1 (22,14-35,5) |
| | <i>Syngnathus rostellatus</i> | ER-IS | 2 | 0,04 (<0,02-0,06) | 7,5 (3,8-11,4) | 0,82 (0,61-1,03) | <1 | 209,6 (155,4-263,8) |

exemple pour les espèces benthiques et démersales: de 0,03 à 0,42 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS chez la sole (*Solea solea*) et de 0,03 à 0,73 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS chez le mullet. Des différences significatives de concentration musculaire en Pb ont été trouvées entre zones de pêche (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,01$: Amont et Médian > Aval), types trophiques (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,001$: OV et IS > IF), et guildes écologiques (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,001$: FW > CA et MA ; ER > MA).

Les concentrations en Zn varient de 20,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS en moyenne chez le maigre (chez qui elles apparaissent relativement homogènes d'un individu à l'autre) à près de 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS chez le syngnathe (*Syngnathus rostellatus*) ou l'épinoche (*Gasterosteus aculeatus*). Notons également certaines espèces pour lesquelles les concentrations en Zn dans le muscle approchent ou dépassent les 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS : la carpe (*Cyprinus carpio*), l'anguille (quelle que soit sa zone de pêche), les mullets (notamment en aval) et les petits planctonophages (*Aphia minuta* et *Engraulis encrasicolus*). Des différences significatives de concentration musculaire en Zn ont été trouvées entre types trophiques (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,001$: CS et OV > IF et IS), et entre guildes écologiques (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,001$: FW et CA > MA et MJ).

Foie (Tab. 4.10)

De manière générale, les concentrations métalliques mesurées dans les foies sont beaucoup plus élevées que celles ayant été mesurées dans les muscles dorsaux (Tab. 4.9 et 4.10).

En moyenne, les foies sont de 2 (*Pomatochistus* spp., *Anguilla anguilla* de l'estuaire moyen) à 130 fois (mulets de l'estuaire aval) plus concentrés en Cd que les muscles. Les concentrations varient ainsi de 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS chez *Pomatochistus* spp. à plus de 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS chez certains carassins (*Carrasius carassius*), certaines anguilles ou soles. Dans l'estuaire moyen et aval, certains mullets voient leur concentration en Cd dans le foie atteindre plusieurs $\mu\text{g g}^{-1}$ PS (jusqu'à 7,34 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS en aval de l'estuaire).

De la même manière, les plus faibles différences de concentration en Cu entre les foies et les muscles ont été observées chez *Pomatochistus* spp. (pour cette espèce, ce sont même les tissus musculaires qui apparaissent plus concentrés en Cu) et les plus fortes ont été observées chez les mullets pêchés dans l'estuaire aval ($[\text{Cu}]_{\text{foie}}/[\text{Cu}]_{\text{muscle}} = 243$). *Pomatochistus* spp. mis à part (2 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS), les concentrations en Cu dans les foies de poissons varient ainsi de 13 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS en moyenne pour le maigre à près de 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS chez certains mullets collectés

dans l'estuaire moyen (jusqu'à plus de 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS). Signalons que certaines soles et bars francs dépassent également les 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS de Cu dans le foie.

Tab. 4.10 Concentrations métalliques mesurées dans les foies de quelques espèces de poissons collectées dans différentes zones de l'estuaire de la Charente ($\mu\text{g g}^{-1}$ de poids sec). Moyennes \pm écart-types, (valeurs minimales et maximales), nombre d'échantillons analysés (n).

| Zone | Espèce | Guilde | n | Cd | Cu | Pb | V | Zn |
|--------|--------------------------------|--------|---|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Amont | <i>Abramis brama</i> | FW-CS | 1 | 0,18 | 35,5 | 0,26 | <0,74 | 131,1 |
| | <i>Ameiurus melas</i> | FW-HC | 5 | 0,08 \pm 0,04 (0,04-0,13) | 19,7 \pm 4,4 (15,3-24,4) | 0,11 \pm 0,05 (0,05-0,14) | <(0,54-2,85) | 104,8 \pm 11 (89,9-119,6) |
| | <i>Anguilla anguilla</i> | CA-CS | 2 | 0,72 (0,65-0,78) | 29,6 (22,8-36,4) | 0,87 (0,81-0,92) | 1,63 (1,44-1,82) | 151,3 (140,2-162,5) |
| | <i>Carassius carassius</i> | FW-OV | 7 | 0,33 \pm 0,48 (0,04-1,32) | 35,3 \pm 16,1 (17,2-65,9) | 1,41 \pm 1,55 (0,05-3,65) | <(0,34-1,02) | 82,2 \pm 14,4 (62,7-102,9) |
| | <i>Cyprinus carpio</i> | FW-OV | 2 | 0,54 (0,31-0,77) | 138,6 (41,9-235,3) | 0,61 (0,22-0,99) | 0,59 (0,38-0,81) | 696,1 (657,4-734,8) |
| | <i>Liza ramada</i> | CA-HC | 3 | 0,34 \pm 0,59 (0,08-0,87) | 234,8 \pm 260 (110,1-462,9) | 0,44 \pm 0,08 (0,36-0,52) | <(1,27-3,18) | (160,6-80,7) (21,4-97,1) |
| Median | <i>Anguilla anguilla</i> | CA-CS | 5 | 0,55 \pm 0,37 (0,1-1,15) | 54,3 \pm 19,6 (31,6-85,2) | 1,01 \pm 0,69 (0,65-2,1) | <(0,36-2,18) | 171,7 \pm 30,39 (62,1-217,2) |
| | <i>Liza ramada</i> | CA-HC | 3 | 2,55 (0,72-4,38) | 946,9 \pm 1257,2 (371,5-2075,8) | 0,68 \pm 0,04 (0,65-0,72) | <(2,36-22,38) | 153,6 \pm 41,2 (124,5-182,8) |
| | <i>Pomatochistus microps</i> | ER-IS | 3 | 0,03 \pm 0,02 (0,02-0,05) | 2 \pm 0,4 (1,7-2,4) | 0,16 \pm 0,08 (0,08-0,24) | <0,32 | 27,9 \pm 2,1 (25,4-29,9) |
| | <i>Solea solea</i> | MJ-IS | 7 | 0,53 \pm 0,63 (0,1-1,82) | 199,2 \pm 90,6 (93,3-332,5) | 0,47 \pm 0,39 (0,17-1,12) | <(0,54-2,07) | 140,3 \pm 112,6 (80,8-376,2) |
| Aval | <i>Anguilla anguilla</i> | CA-CS | 9 | 0,31 \pm 0,35 (0,06-1,14) | 65,8 \pm 60,1 (33,7-212,5) | 0,85 \pm 0,29 (0,41-1,69) | 1,08 \pm 0,54 (0,6-1,71) | 163,5 \pm 14,9 (135,5-181,4) |
| | <i>Argyrosomus regius</i> | MA-IF | 3 | 0,18 \pm 0,1 (0,08-0,28) | 13,2 \pm 3,6 (11,3-16,2) | 0,1 \pm 0,03 (0,06-0,13) | <0,34 | 107,8 \pm 9,2 (102,8-116,3) |
| | <i>Dicentrarchus labrax</i> | MJ-IF | 3 | 0,16 \pm 0,05 (0,13-0,2) | 226,9 \pm 165,3 (56,5-392,2) | 0,14 \pm 0,06 (0,09-0,17) | <0,63 | 168,1 \pm 80,2 (106,1-218,9) |
| | <i>Dicentrarchus punctatus</i> | MJ-IF | 2 | 0,36 (0,19-0,53) | 33,7 (9,6-57,7) | 0,38 (0,17-0,58) | <0,29 | 154 (140,5-167,6) |
| | <i>Liza ramada</i> | CA-HC | 4 | 2,32 \pm 3,89 (0,22-7,34) | 551,7 \pm 412,3 (259,7-1054) | 1,07 \pm 0,5 (0,67-1,62) | 15,23 \pm 13,87 (1,22-29,1) | 187,9 \pm 24,1 (160,3-207,2) |
| | <i>Solea solea</i> | MJ-IS | 4 | 0,13 (0,05-0,21) | 106 \pm 160,2 (34,2-249,3) | 0,49 \pm 0,34 (0,14-1,29) | <0,57 | 109,2 \pm 12,7 (92,5-120,1) |

En moyenne, les ratios $[Pb]_{\text{foie}}/[Pb]_{\text{muscle}}$ s'établissent entre 3 et 10 pour la plupart des espèces considérées. Néanmoins, les foies de mulets et d'anguilles collectés dans l'estuaire aval sont respectivement 12 et 20 fois plus concentrés en Pb en moyenne que les muscles de ces mêmes individus. Comme pour les autres éléments, les anguilles, les mulets et les soles présentent les plus fortes concentrations en Pb dans le foie (concentrations parfois supérieures à $1 \mu\text{g g}^{-1}$ PS). Signalons toutefois en eau douce les concentrations fortes mesurées dans les foies de certains carassins (jusqu'à $3,65 \mu\text{g g}^{-1}$ PS).

Concernant le V, un grand nombre d'échantillons présentent des concentrations dans le foie inférieures aux limites de quantification ($< 1 \mu\text{g g}^{-1}$ PS), avec toutefois quelque notables exceptions chez l'anguille et le poisson chat (jusqu'à $2-3 \mu\text{g g}^{-1}$ PS), mais surtout chez les mulets prélevés dans l'estuaire moyen et aval (jusqu'à 22 et $29 \mu\text{g g}^{-1}$ PS respectivement).

Enfin, les foies des différents taxons analysés sont 2 à 7 fois plus concentrés en Zn que les muscles de ces mêmes taxons et présentent des niveaux de concentration relativement homogènes d'une espèce à l'autre (généralement entre 100 et $200 \mu\text{g g}^{-1}$ PS). Notons toutefois les faibles concentrations mesurées dans les foies de *Pomatochistus* spp. ($< 30 \mu\text{g g}^{-1}$ PS), et les concentrations relativement élevées mesurées dans les foies des carpes ($> 600 \mu\text{g g}^{-1}$ PS).

De manière générale, pour les individus dont les concentrations métalliques ont pu à la fois être mesurées dans les muscles et le foie, seules le Zn et le Pb ont présenté des corrélations significatives entre leurs concentrations dans chacun des deux types de tissus (test de corrélation de rang de Spearman : $n = 51$, $p = 0,78$ (Cd), $p = 0,44$ (Cu), $p < 0,001$ (Pb), $p < 0,001$ (Zn)).

3.5.2 Influence de la taille sur les concentrations métalliques des muscles de la sole et du mullet

Deux espèces pour lesquelles le nombre d'échantillons disponibles apparaissait suffisant pour tester l'existence d'un éventuel effet taille ont été sélectionnés pour cette analyse: la sole commune (*Solea solea*) et le mullet porc (*Liza ramada*). Les concentrations en Cd et V dans les muscles étant pour la plupart inférieures à la limite de quantification, seuls le Cu, le Pb, le Zn et le mercure (Hg, cf. tab. 4.11, section 2.6) sont ici étudiés.

Chez le mullet (Fig. 4.26), les concentrations en Cu, Pb et Zn sont significativement plus élevées dans les muscles des petits individus (taille < 10 cm) que dans ceux des grands individus (taille > 30 cm; test de Mann-Whitney, $n_{<10} = 16$, $n_{>10} = 4$, $p < 0,01$). Malgré l'absence de différence significative dans le cas du mercure pour lequel seuls 2 individus de taille inférieure à 10 cm ont pu être analysés (test de Mann-Whitney, $n_{<10} = 2$, $n_{>10} = 4$, $p = 0,397$), une nette tendance à l'augmentation des concentrations en Hg avec la taille semble se dégager.

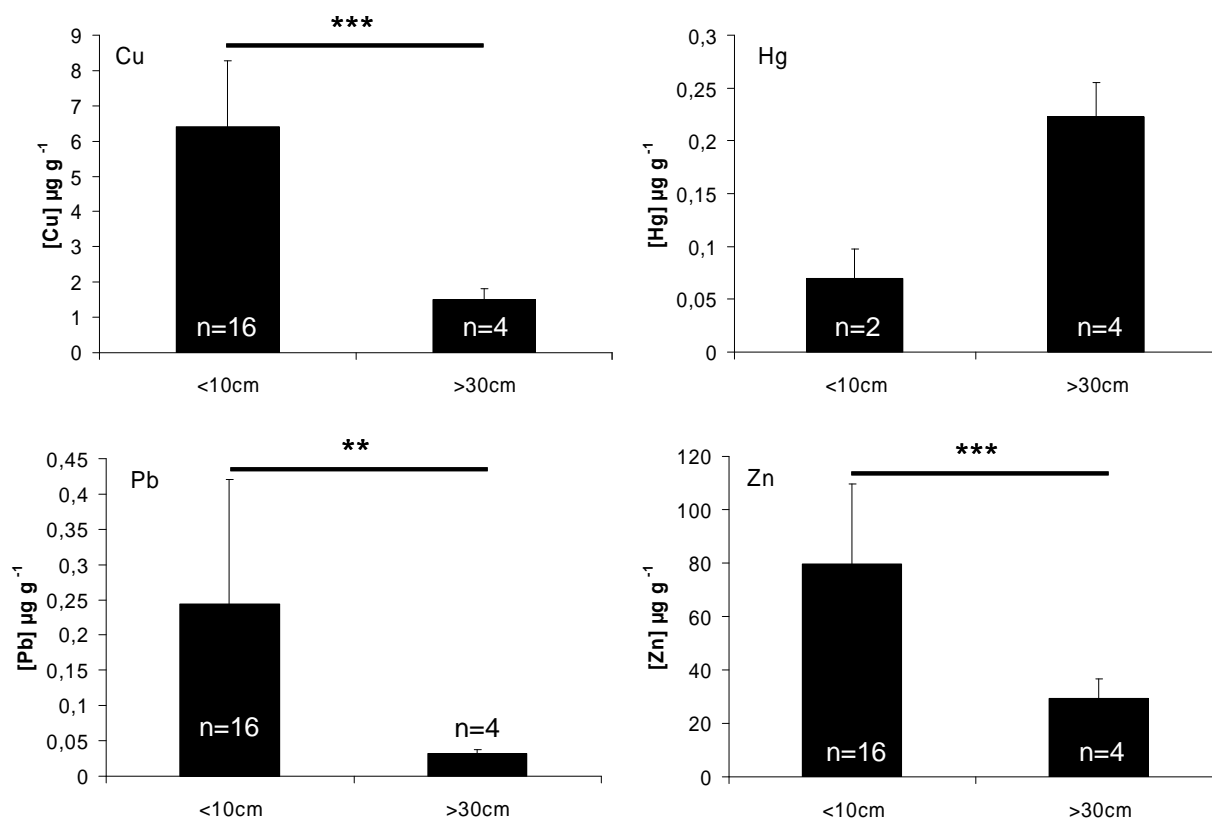


Fig. 4.26 Concentrations métalliques dans les muscles de mullet (*Liza ramada*, Cu, Pb, Zn et Hg total) pour différentes classes de taille. Les barres horizontales indiquent les différences significatives : ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$.

Trois groupes de soles ont été distingués selon leur taille et la saison à laquelle elles ont été pêchées (Fig. 4.27): soles collectées en été-automne de taille inférieure à 12 cm (SA < 12), soles collectées en été-automne de taille supérieure à 12 cm (SA > 12) et soles collectées en hiver de taille supérieure à 12 cm (W > 12). Ne disposant pas d'un nombre suffisant d'individus récoltés régulièrement durant la période d'exploitation de l'estuaire par les juvéniles de soles, il n'a pas été possible d'estimer une taille moyenne pour la cohorte G0 par analyse modale. Une taille de 12 cm a donc été choisie comme limite arbitraire distinguant les juvéniles de l'année (G0) des générations précédentes (Laffargue *et al.*, 2007). Aucune différence significative n'a été trouvée entre les concentrations en Pb mesurées dans les muscles des individus de chacun des trois groupes (test de Kruskal-Wallis, $p = 0,133$). Concernant le Cu et le Zn, le groupe « SA<12 » présente des concentrations plus élevées que les deux groupes de soles de taille supérieure à 12 cm (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,01$ et $p < 0,05$, respectivement). Enfin, un schéma inverse est observé pour le mercure : les soles de taille supérieure à 12 cm présentent les concentrations les plus élevées (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,01$).

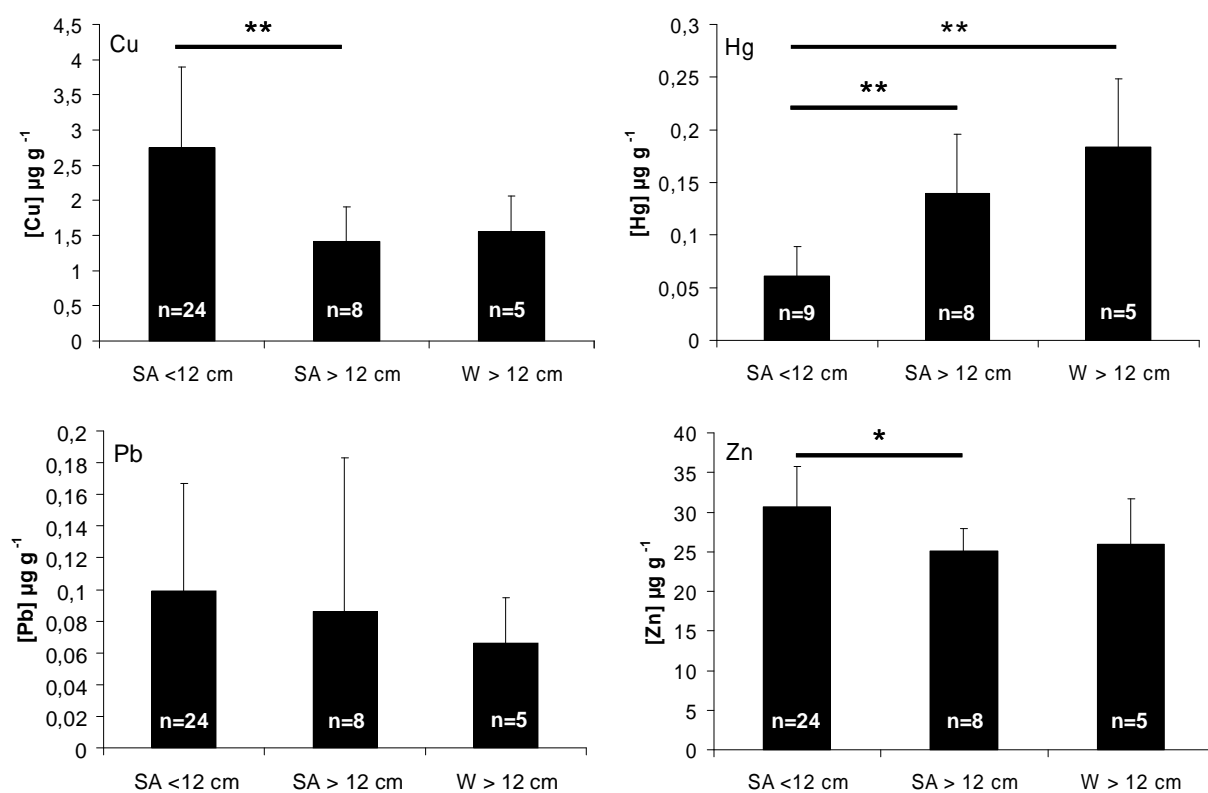


Fig. 4.27 Concentrations métalliques dans les muscles de soles (*Solea solea*, Cu, Pb, Zn et Hg total) pour différentes classes de taille (générations) en été-automne (SA) et hiver (W). Les barres horizontales indiquent les différences significatives : * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$.

3.6 Cas du mercure total (Hg), données préliminaires

Les concentrations en mercure total (Hg) ainsi que les compositions isotopiques en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et azote ($\delta^{15}\text{N}$) des principaux taxons du réseau trophique de l'estuaire de la Charente sont synthétisées en table 4.11. En dehors de quelques taxons (signalés dans le tableau 4.11), l'ensemble des échantillons analysés ont été collectés à la même période (été-automne, période identifiée comme relativement stable d'un point de vue environnemental, voir chapitre 2 et 3) afin de proposer une vision globale de la contamination en mercure des compartiments biologiques de l'estuaire tout en limitant les sources de variation potentiellement imputables aux conditions environnementales et aux apports ponctuels de Hg à l'estuaire.

Les producteurs primaires (diatomées planctoniques et microphytobenthos) présentent globalement les concentrations les plus faibles en Hg (0,024 à 0,034 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS, respectivement). Toutefois, le cténaire *Pleurobrachia pileus* présente également des concentrations extrêmement faibles (0,005 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS) malgré une valeur de $\delta^{15}\text{N}$ relativement élevée (14,2 ‰). Ce taxon n'a donc pas été pris en compte dans la corrélation présentée en figure 4.28. Une situation inverse est observée pour le seston de taille comprise entre 80 et 200 μm , majoritairement composé de débris végétaux, qui présente des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ parmi les plus basses mesurées, mais des concentrations en Hg élevées (0,66 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS).

Concernant les invertébrés planctoniques (*P. pileus* exclu) et suprabenthiques, les concentrations en Hg sont pour la plupart inférieures à 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS (de 0,027 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour les juvéniles de *M. slabberi* à 0,099 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour les copépodes calanoïdes). Néanmoins, les crevettes blanches (*Palaemon longirostris*) présentent des concentrations en Hg très variables et parfois fortes selon les lots analysés : de 0,085 à 1,319 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS.

Les consommateurs benthiques présentent de manière générale des concentrations en mercure plus élevées d'un ordre de grandeur par comparaison aux consommateurs planctoniques et suprabenthiques. Ces concentrations s'établissent ainsi entre 0,106 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS (*Cerastoderma edule*) et 0,733 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS en moyenne (*Diopatra neapolitana*) avec toutefois des valeurs supérieures à 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour les lombrics prélevés en haut de vasière intertidale dans l'estuaire amont (jusqu'à 1,57 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS).

L'ichtyofaune présente d'importantes variations inter-spécifiques de concentration en mercure. Indépendamment de la zone de pêche, les soles, les mulets et *Pomatochistus* spp. présentent les concentrations musculaires en Hg les plus faibles (de 0,1 à 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS en moyenne). A l'inverse, des concentrations parfois supérieures à 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS ont été mesurées

chez certaines anguilles et carpes collectées en amont de l'estuaire et chez un bar moucheté (*Dicentrarchus punctatus*) prélevé en estuaire aval. Aucune différence significative de concentration en Hg entre les zones de pêche, types trophiques et guildes écologiques n'a été détectée (test de Kruskal-Wallis, $p > 0,05$).

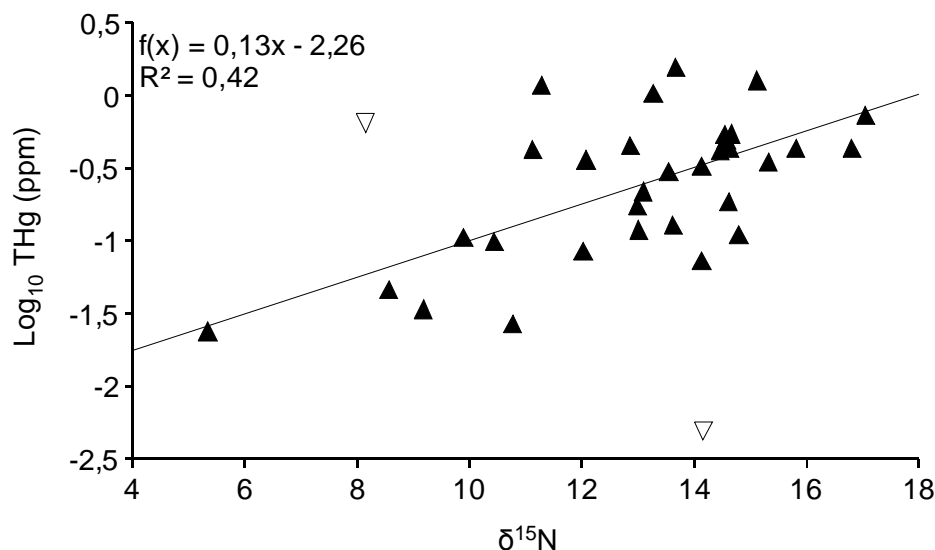


Fig. 4.28 Concentrations en mercure total dans les différents compartiments du réseau trophique (Log_{10} THg) en fonction de leur composition isotopique en azote ($\delta^{15}\text{N}$, utilisé comme estimateur du niveau trophique relatif sous l'hypothèse d'une ligne de base isotopique spatialement et temporellement stable). Deux échantillons "extrêmes" (détritus végétaux et cténaires, triangles inverses blancs) ont été exclus du jeu de données avant analyse de corrélation (cf texte).

Après transformation logarithmique (Log_{10} [Hg]), les données moyennes de concentration en mercure pour chacun des taxons analysés ont été représentées en fonction de du $\delta^{15}\text{N}$ moyen (Fig. 4.28). Au sein du réseau trophique de l'estuaire de la Charente, les concentrations en mercure total augmentent de façon exponentielle avec les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ (corrélation de Spearman, $R = 0,65$, $p < 0,001$).

Deux exceptions notables sont cependant mises en évidence : les cténaires qui présentent de faibles concentrations en Hg malgré des $\delta^{15}\text{N}$ relativement élevés, et le seston de taille comprise entre 80 et 200 μm (détritus végétaux majoritairement) pour lequel les concentrations en Hg mesurées sont proches de $0,66 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour un $\delta^{15}\text{N}$ moyen de 8,2 ‰ (Fig. 4.28).

Tab. 4.11 (suite)

| Phylum | Taxon | Guilde (eco)trophique | n | Hg | $\delta^{13}\text{C}$ | $\delta^{15}\text{N}$ |
|-------------|--------------------------------|-----------------------|----|-------------|-----------------------|-----------------------|
| | <i>Anguilla anguilla</i> | CA-CS | 5 | 0,548±0,096 | 0,444-0,681 | 14,7±0,8 |
| | <i>Liza ramada</i> | CA-HC | 2 | 0,175±0,120 | 0,095-0,261 | 12,9±1,3 |
| | <i>Pomatoschistus microps</i> | ER-IS | 3 | 0,187±0,017 | 0,173-0,196 | 14,6±0,2 |
| | <i>Solea solea</i> | MJ-IS | 15 | 0,112±0,059 | 0,050-0,289 | 14,8±0,5 |
| Aval | <i>Anguilla anguilla</i> | CA-CS | 9 | 0,422±0,161 | 0,227-0,772 | 14,5±0,8 |
| | <i>Argyrosomus regius</i> | MA-IF | 4 | 0,303±0,052 | 0,255-0,354 | 13,5±0,3 |
| | <i>Dicentrarchus labrax</i> | MJ-IF | 2 | 0,435±0,219 | 0,281-0,585 | 15,8±0,6 |
| | <i>Dicentrarchus punctatus</i> | MJ-IF | 1 | 1,284 | -16 | 15,1 |
| | <i>Liza ramada</i> | CA-HC | 2 | 0,232±0,016 | 0,221-0,243 | 13,1±1,5 |
| | <i>Solea solea</i> | MJ-IS | 7 | 0,131±0,065 | 0,064-0,249 | 13,6±1,1 |

* Echantillons prélevés en mars 2007: effet crue important sur les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ (respectivement: appauvrissement et enrichissement), interprétation en termes de niveaux trophiques soumise à caution. Autres échantillons prélevés en été-automne.

** Carassins prélevés en hiver, tous les autres échantillons prélevés en été-automne.

3.7 Approche couplée « isotopes stables / éléments trace métalliques » chez les poissons – traceurs éco-trophiques ?

Seuls le Zn et le Pb présentent des corrélations significatives entre leurs concentrations dans le muscle et dans le foie (*cf* section 2.5). Le nombre d'échantillons pour lesquels à la fois la composition isotopique des muscles et les concentrations métalliques dans le foie ont été analysées ne dépassant pas 51 individus, les relations entre guildes éco-trophiques, zone de pêche et imprégnation métallique ont été explorées à partir des concentrations métalliques musculaires.

Par ailleurs, le nombre d'échantillons de muscle de poissons étant limité pour l'analyse du mercure, il a été choisi d'effectuer une première Analyse en Composantes Principales (ACP) sur la matrice de données complète (Cd, Cu, Pb et Zn) afin de ne pas dégrader dans un premier temps le jeu de données (fig. 4.29). Une seconde ACP a donc ensuite été réalisée sur la matrice de données réduite incluant les concentrations en Hg (Fig. 4.30).

ACP 1 (Fig. 4.29)

Dans le premier cas, les trois premières composantes contribuent à expliquer 74% de la variabilité totale des données (composante 1, 32% ; composante 2, 26% ; composante 3, 16%). Le Cu, le Pb et le Zn sont les principales variables contribuant à la formation de la première composante (dans sa partie négative, contributions respectives de 29, 27 et 35% à la formation de l'axe). La seconde composante est principalement formée à partir des variables $\delta^{15}\text{N}$ pour sa partie négative (45%) et $\delta^{13}\text{C}$ pour sa partie positive (45%). Le Cd, bien que faiblement représenté par les axes 1 et 2, contribue à 88% à la formation de l'axe 3. La première composante reflète ainsi de manière synthétique les niveaux de concentration métallique alors que la seconde composante reflète à la fois les sources de matière organique exploitée ($\delta^{13}\text{C}$) et le niveau trophique relatif ($\delta^{15}\text{N}$).

Alors que les 4 éléments métalliques analysés dans les muscles de poissons apparaissent tous plus ou moins corrélés entre eux (corrélation de Spearman, R^2 variant de 0,26 à 0,55, p values < 0,01), de même que la composition isotopique en azote et en carbone ($R^2 = 0,48$, $p < 0,001$), aucune relation significative n'a pu être mise en évidence entre les éléments métalliques et les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ ou $\delta^{15}\text{N}$ (à l'exception cependant du Zn qui semble présenter des concentrations plus élevées dans les muscles de poissons aux plus faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$: $R^2 = 0,27$, $p < 0,01$).

Chacun des groupes définis *a priori* (par guildes écologiques, trophiques ou zone de pêche) présente une très forte variabilité vis-à-vis des 6 variables analysées comme l'indique la large dispersion intra-groupe des individus (Fig. 4.29). Les omnivores (OV) et carnivores divers (CS, IS, IF) présentent toutefois des dispersions moindres (notamment sur la seconde composante, donc vis-à-vis des variables « trophiques ») et sont majoritairement regroupés au barycentre de l'analyse (Fig. 4.29 A). Quelque soit la variable de classement considérée (Fig. 4.29 A, B et C), la variabilité intra-groupe reste largement supérieure à la variabilité inter-groupes et induit donc un recouvrement important des nuages de dispersion des individus affectés *a priori* aux différentes guildes. L'axe 2 (composante trophique) permet toutefois de discriminer les poissons d'eau douce (FW) des catadromes (CA), résidents estuariens (ER) et espèces marines (MA, MS et MJ). De la même façon, un gradient se distingue le long de cette deuxième composante depuis les espèces collectées en amont ($\delta^{15}\text{N}$ élevés et $\delta^{13}\text{C}$ faibles) vers les espèces collectées en aval ($\delta^{15}\text{N}$ plus faibles et $\delta^{13}\text{C}$ plus élevés).

La composante « métallique » (axe 1) apparaît beaucoup moins discriminante, chacun des groupes prédéfinis réunissant des espèces ou individus aux niveaux de concentration métallique variables (grande dispersion le long de l'axe 1). Notons toutefois que les espèces marines dont les juvéniles effectuent des migrations régulières en estuaire (MJ : bars et soles) apparaissent peu dispersés et majoritairement représentés dans la partie positive de l'axe 1, en accord avec leur niveaux de concentrations métalliques modérés à faibles par comparaison aux autres espèces.

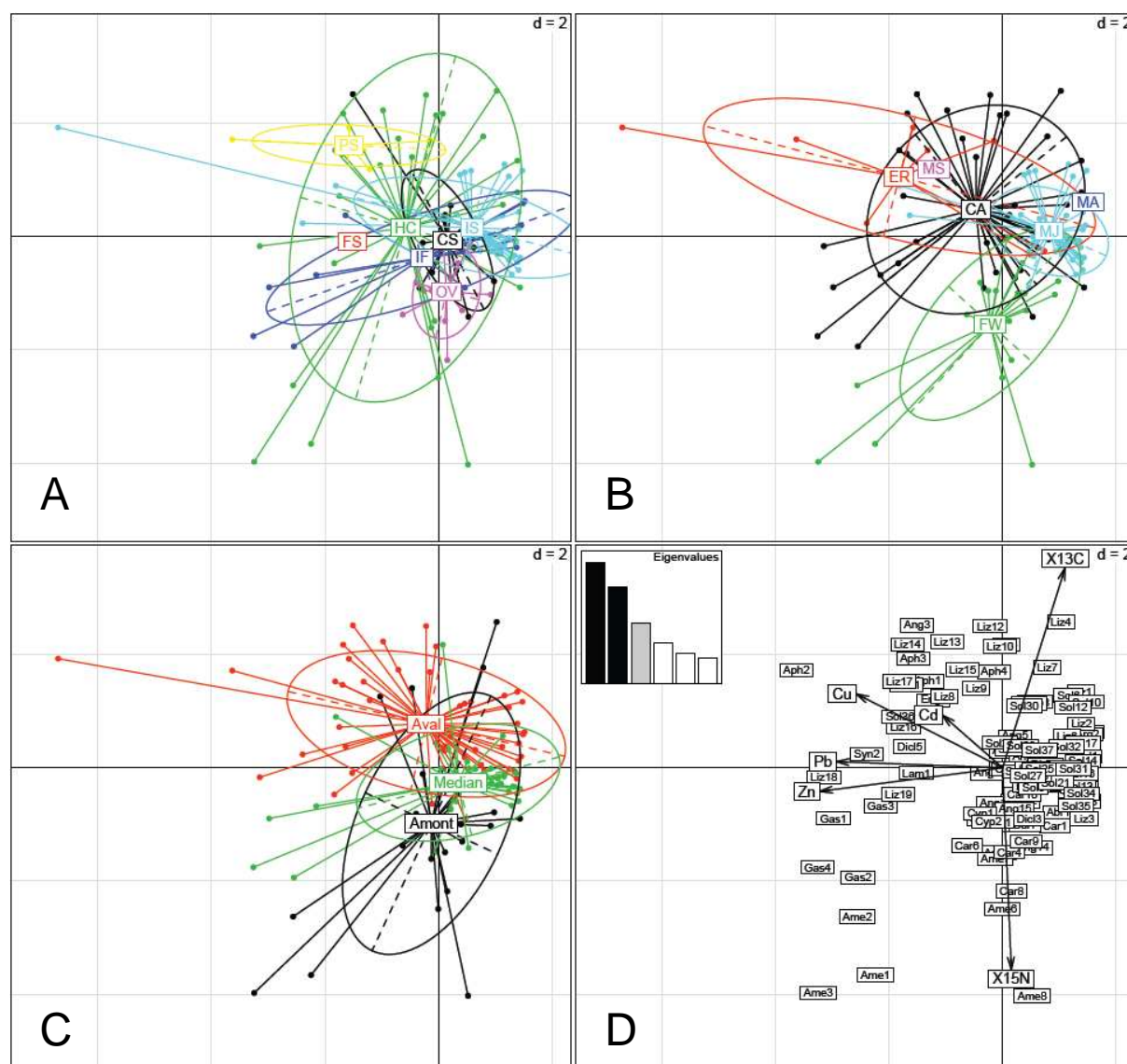


Fig. 4.29 Projection des variables ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cd, Cu, Pb, Zn) et des individus (poissons échantillonnés) sur le premier plan de l'Analyse en Composante Principale (ACP) réalisée sur la matrice de données de concentrations métalliques et de composition isotopique des muscles de poissons. De gauche à droite et de haut en bas : représentation par guildes trophiques (A), par guildes écologiques (B), par zone de pêche (C), et par espèces (D) avec histogramme des valeurs propres (en noir et gris, composantes conservées pour l'analyse). Les codes « trophiques » et « écologiques » ont été définis en table 3.1, les individus analysés sont identifiés par les 3 premières lettre du nom de genre et un numéro d'échantillon. Axe horizontal : composante 1 (32%) ; Axe vertical : composante 2 (26%).

ACP 2 (Fig. 4.30)

Les deux premières composantes de la seconde ACP (incluant le mercure) expliquent 48% de la variabilité totale des données (Fig. 4.30). Les axes 1 et 2 contribuent ainsi à expliquer respectivement 27% et 21% de cette variabilité totale. La composition isotopique en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) contribue à 42% à la formation de la première composante (partie négative), le Hg, le Cu et le Zn contribuant ensuite à sa formation à hauteur de 23, 20 et 17% respectivement. Les variables contribuant le plus à la construction de la seconde composante sont, par ordre décroissant : le Zn (41%), le Pb (31%) et le Hg (28%).

L'ajout du Hg dans cette seconde analyse conduit à une réduction globale de la dispersion intra-groupe pour chacune des variables de classement déterminées *a priori* (guildes écologiques, trophiques ou zone de pêche). Néanmoins, les principales variables permettant la discrimination des différents groupes semblent une nouvelle fois être le $\delta^{13}\text{C}$ et dans une moindre mesure le $\delta^{15}\text{N}$. De la partie négative de l'axe 1 à sa partie positive, se distinguent les zones de pêche « aval », « médian » et « amont ». Les espèces d'origine marine (MA, MJ), résidentes estuariennes et catadromes (ER, CA) et enfin dulcicoles (FW) se succèdent donc logiquement le long d'un gradient de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ décroissantes. Les quelques anguilles plus fortement concentrées en Zn et Hg contribuent à étendre le nuage de points des espèces catadromes vers la partie négative de la seconde composante, les distinguant ainsi des espèces marines (MA et MJ : bars, maigres et surtout soles) dont les muscles présentent des concentrations plus faibles pour ces éléments.

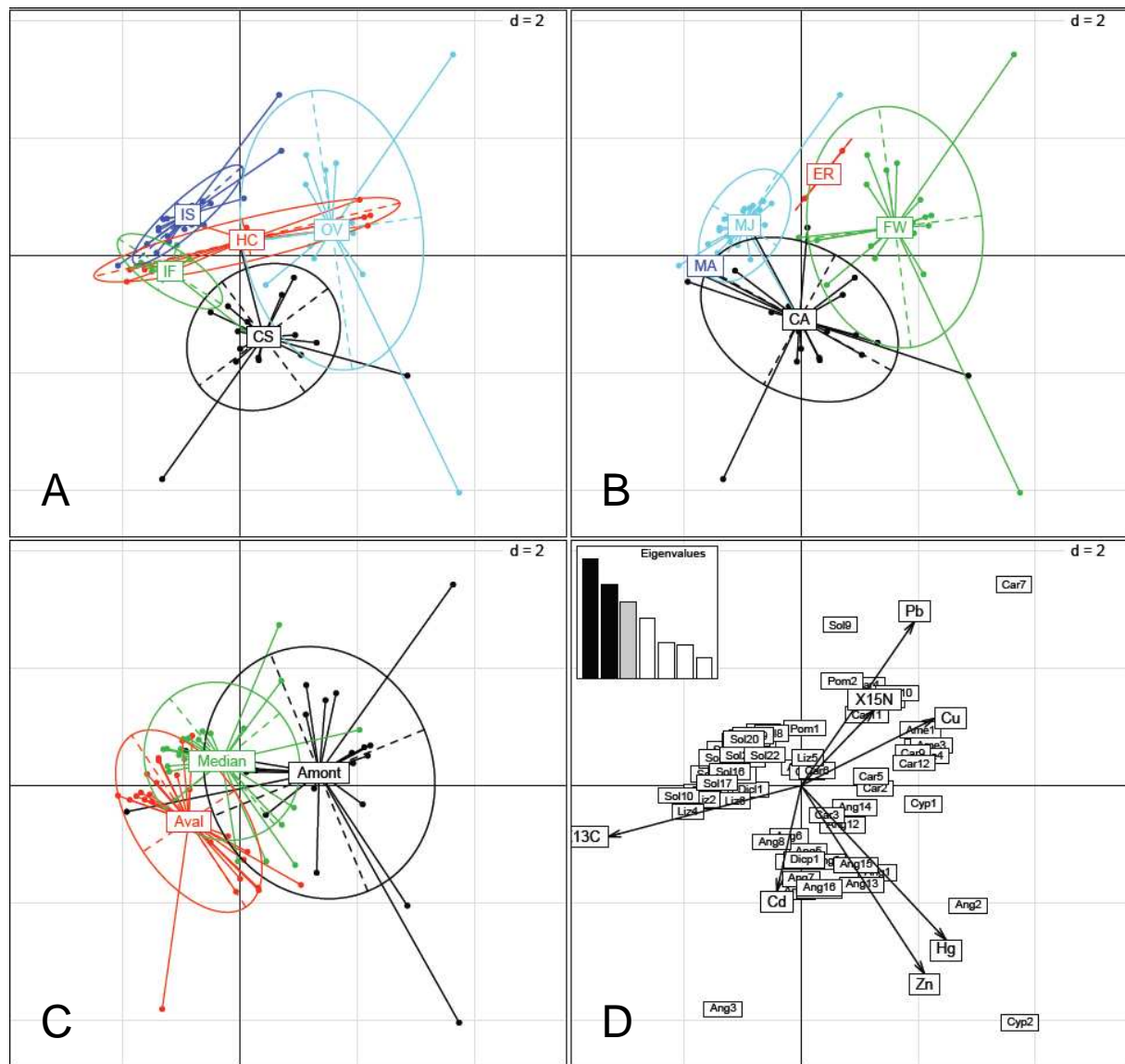


Fig. 4.30 Projection des variables ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cd, Cu, Pb, Zn et Hg total) et des individus (poissons échantillonnés) sur le premier plan de l'Analyse en Composante Principale (ACP) réalisée sur la matrice de données de concentrations métalliques et de composition isotopique des muscles de poissons. De gauche à droite et de haut en bas : représentation par guildes trophiques (A), par guildes écologiques (B), par zone de pêche (C), et par espèces (D) avec histogramme des valeurs propres (en noir et gris, composantes conservées pour l'analyse). Les codes « trophiques » et « écologiques » ont été définis en table 3.1, les individus analysés sont identifiés par les 3 premières lettre du nom de genre et un numéro d'échantillon. Axe horizontal : composante 1 (27%) ; Axe vertical : composante 2 (21%).

4 Discussion

4.1 Compartiment benthique: microphytobenthos et biotope sédimentaire

4.1.1 Représentativité des résultats – concentrations métalliques du biotope sédimentaire

Parce que les concentrations métalliques des sédiments sont grandement dépendantes de la variabilité naturelle de la composition minéralogique, biogénique et de la granulométrie de ces sédiments, différentes méthodes de normalisation ont été préconisées dans le cadre de suivis spatio-temporels à large échelle. En effet, les particules fines, notamment les argiles (<2 µm) sont connues pour être associées à de plus fortes concentrations métalliques, notamment parce que la surface d'échange et donc les sites de fixation potentiels sont plus importants, mais aussi par la présence de ligands organiques ou d'oxydes Fe-Mn à forte capacité d'adsorption (Kersten et Smedes, 2002). Dans de tels cas, il est préconisé d'utiliser une double approche de normalisation, en ne dosant les éléments considérés que sur une fraction granulométrique homogène d'un échantillon à l'autre (généralement <63 µm), et en normalisant ensuite les résultats par un co-facteur géochimique pour les minéraux argileux ou la matière organique (Al, Li...). Il semble toutefois qu'à notre échelle d'étude (estuaire interne de la Charente), l'homogénéité spatiale et temporelle de la distribution de taille de particules du sédiment autorise dans une certaine mesure la comparaison directe des niveaux de concentration métallique des sédiments collectés en différents sites pendant un an (Kersten et Smedes, 2002), comme cela a déjà été effectué précédemment pour des sédiments de l'estuaire de Bilbao (Landajo *et al.*, 2004).

Par ailleurs, les concentrations métalliques mesurées dans les sédiments superficiels intègrent une part des quantités de métaux associés aux microalgues benthiques. En effet, alors qu'il est relativement aisé d'extraire et purifier ces microalgues avant analyse en utilisant leurs propriétés migratrices (cf. Matériel et Méthodes), il est difficile, voire impossible d'obtenir des échantillons de sédiment exempts de toute composante biotique. Or les caractéristiques biogéniques des sédiments (dont la teneur en matière organique, ou plus précisément dans notre cas, les quantités de microphytobenthos) peuvent influencer sur les concentrations métalliques mesurées (Kersten et Smedes, 2002). Néanmoins, notre protocole d'extraction a permis de calculer la proportion massique du microphytobenthos dans les échantillons de sédiment analysés. Celle-ci n'excède jamais 0,25 % de la masse de l'échantillon. Les concentrations mesurées dans les diatomées benthiques étant du même

ordre de grandeur, voire plus faibles que celles mesurées dans les sédiments « totaux » (Tab. 4.7), on peut donc considérer comme négligeable leur influence sur les résultats obtenus pour ces sédiments.

Malgré l'homogénéité relative des caractéristiques granulométriques des 3 stations, le Cd, le V et le Zn présentent des différences spatiales significatives de concentration dans les sédiments superficiels. Les concentrations en Cd sont notamment plus élevées en amont du système dans la zone intertidale d'eau douce. Or, cet élément est connu pour son comportement non conservatif en estuaire. Les gradients physicochimiques intenses (salinité, pH, MES, O₂ dissous) participent au contrôle de la partition entre phase dissoute et particulaire. Plusieurs phénomènes ont été proposés pour expliquer la mobilisation du Cd à partir de la phase particulaire et s'accordent avec la diminution des concentrations observées dans les sédiments superficiels de l'amont vers l'aval de l'estuaire : *i.* complexation du Cd avec les chlorures de l'eau de mer (chlorocomplexes de Cd, solubles dans l'eau salée), *ii.* changements des conditions d'oxydo-réduction entre l'eau douce (potentiellement anoxique, métaux sous forme de sulfures insolubles) et l'eau salée (plus oxygénée, oxydation, donc solubilisation), *iii.* absorption des éléments métalliques par le phytoplancton en eau douce et relargage rapide à la mort des cellules dans le gradient de salinité (Chiffoleau *et al.*, 1994; Kraepiel *et al.*, 1997, Gonzalez *et al.*, 1999; Chiffoleau *et al.*, 2001). Si l'on fait abstraction des phénomènes de diagénèse précoce pouvant grandement influencer la distribution des éléments trace métalliques (par exemple en eau douce, le Cd, le Cu et le V peuvent dans les vases fluides être relargués dans l'eau interstitielle à partir de la matière organique ou précipiter avec les sulphides dans les sédiments consolidés ; Audry *et al.*, 2006), il semble que dans l'estuaire de la Charente, où l'hydrodynamisme est fort, la couche superficielle de sédiment soit en constant échange avec les MES de la colonne d'eau et reflète donc bien leur concentration en Cd. Les concentrations mesurées dans les particules en suspension le long du gradient de salinité (entre 0,2 et 0,6 µg g⁻¹) sont par ailleurs du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les sédiments superficiels de l'estuaire (de 0,13 à 0,55 µg g⁻¹) et du bassin de Marennes-Oléron (de 0,21 à 0,41 µg g⁻¹, Gonzalez *et al.*, 1991). Étonnamment, l'augmentation de ces concentrations dans les sédiments en période de forts débits semble mieux refléter l'apport et le dépôt plus important de particules originaires du système continental, plus concentrées en Cd, que la dynamique temporelle de concentration des MES.

Pour les autres éléments, y compris ceux pour lesquels des différences spatiales significatives ont été démontrées à l'échelle annuelle, il est plus difficile de caractériser un schéma général d'évolution spatio-saisonnière des concentrations dans les sédiments

superficiels. Remarquons néanmoins les comportements très similaires du V et du Pb. Ce dernier présente une très forte affinité pour la matière particulaire, même s'il est difficile d'identifier un comportement systématique pour cet élément en milieu estuarien (coprécipitation possible avec les oxydes de fer et de manganèse ou désorption dans le bouchon vaseux lors de la minéralisation de la matière organique, Cossa *et al.*, 1993). Il a la réputation de rester solidement lié aux particules sédimentaires même si encore une fois, la part associée à la matrice organique ou aux oxydes de fer et de manganèse est susceptible de repasser en solution dans l'eau lors des phénomènes de diagénèse précoce (Cossa *et al.*, 1993).

De manière générale, les concentrations métalliques mesurées en Charente dans les sédiments superficiels sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en 1989 par Gonzalez (1991) dans le bassin de Marennes-Oléron, mais elles sont beaucoup plus faibles que celles mesurées par exemple dans l'Escaut (jusqu'à 10 fois plus fortes, Du Laing *et al.*, 2002) ou l'estuaire de Bilbao (jusqu'à 100 fois plus fortes, Landajo *et al.*, 2004), deux estuaires sous forte contrainte anthropique.

4.1.2 Concentrations métalliques dans le compartiment microphytobenthique, lien avec la contamination du biotope sédimentaire.

Les biomasses microphytobenthiques mesurées sur les vasières intertidales de l'estuaire de la Charente sont globalement équivalentes à celles mesurées plus en aval dans le bassin de Marennes-Oléron (jusqu'à des valeurs proches de 200 mg Chl *a* m⁻², Blanchard *et al.*, 1998, 2002) et sont donc du même ordre de grandeur voire supérieures à celles mesurées dans d'autres zones estuariennes et côtières (Colijn, 1987 ; McIntyre *et al.*, 1996).

À notre connaissance, peu d'études ont documenté les niveaux de concentration métallique des diatomées épipéliques se développant dans les couches superficielles des vasières intertidales estuariennes. Nous avons pourtant démontré dans le chapitre précédent que cette production primaire benthique pouvait contribuer notablement au fonctionnement trophique du système, y compris vis-à-vis des chaînes trophiques pélagiques (*a fortiori* dans des estuaires aussi turbides que la Charente où la production primaire planctonique est limitée). Il apparaît donc important de déterminer leur capacité de bioaccumulation des éléments trace métalliques, car elles constituent une source possible d'exposition par voie trophique pour les consommateurs de premier ordre (*M. slabberi*, espèce fourrage pour de nombreuses espèces de poissons ; bivalves filtreurs exploités ou non).

Ces microalgues benthiques présentent, comme tous les organismes de petite taille, des surfaces d'échange importantes avec le milieu environnant, donc des capacités potentiellement élevées d'adsorption des éléments métalliques. La sécrétion d'exopolysaccharides (EPS) à fort pouvoir chélatant renforce également leur potentialité d'adsorption des métaux. Enfin, contrairement aux organismes hétérotrophes aquatiques pour qui l'incorporation des métaux peut se réaliser à la fois par la voie directe (métaux dissous) et la voie trophique (métaux particulaires), les autotrophes n'absorbent par définition les éléments métalliques que par voie dissoute.

Les concentrations en Cd sont plus élevées dans le microphytobenthos de la zone intertidale d'eau douce que dans les échantillons collectés en estuaire moyen ou aval, comme cela a été précédemment observé dans l'Escaut par Absil et van Scheppingen (1996). Ces observations sont donc en bon accord avec les résultats obtenus dans les sédiments superficiels. Ceci est d'ailleurs confirmé en Charente par la relation significative liant les concentrations en Cd dans ces deux compartiments (Fig. 4.22, section 3.2.2.2), relation qui n'a pas été démontré dans l'Escaut (Absil et van Scheppingen, 1996). L'association Cd-diatomées benthiques pourrait donc résulter des mêmes phénomènes que ceux régissant les variations de concentration en Cd dans le biotope sédimentaire, et serait donc ainsi principalement issue de phénomènes d'adsorption. Les facteurs de bioconcentration proche de 1 en moyenne en zone intertidale d'eau douce semblent aller dans le sens d'un équilibre relatif entre capacités d'adsorption des particules sédimentaires et des diatomées.

En dehors du Cd, aucun élément métallique n'a présenté de relation significative entre ses concentrations dans le microphytobenthos et dans les sédiments superficiels. Ces résultats contrastent avec les observations faites dans l'Escaut, où des relations presque linéaires ont été obtenues pour le Zn et le Pb, mais pas pour le Cd (Absil et van Scheppingen, 1996). De telles différences de comportement entre les deux systèmes estuariens pourraient être imputées à la faible gamme de concentrations mesurée dans les sédiments de Charente par rapport à ceux de l'Escaut. Dans cet estuaire, le gradient de salinité est en effet fortement associé à un intense gradient de contamination des sédiments (par exemple : de 0,06 à 7,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ pour le Cd, de 2,8 à 116 $\mu\text{g g}^{-1}$ pour le Pb, de 1,2 à 96,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ pour le Cu et de 10 à 430 $\mu\text{g g}^{-1}$ pour le Zn ; Absil et van Scheppingen, 1996). L'absence de relation claire entre les concentrations de certains éléments dans les sédiments et le microphytobenthos pourrait aussi être le résultat de leur durée de vie courte, ne permettant pas une forte bioaccumulation.

On ne peut toutefois pas écarter pour certains éléments la possibilité d'une contamination par absorption (incorporation intra-cellulaire) à partir de l'eau interstitielle qui,

pour les organismes autotrophes benthiques, devrait être considérée comme le milieu de vie et la source de nutriments (la production du microphytobenthos se réalise en effet lors des exondations diurnes). Sous cette hypothèse, les relations linéaires observées pour certains éléments (Cd uniquement dans le cas présent) pourraient laisser penser que ceux-ci sont effectivement bioaccumulés dans les microalgues, mais pas régulés. De plus amples études restent à envisager afin d'évaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations métalliques dans l'eau interstitielle et de caractériser en détail les liens entre phénomènes biogéochimiques (diagénétiques) responsables de la partition dissous-particulaire dans la couche sédimentaire et le transfert des métaux vers le microphytobenthos. Il convient également de ne pas négliger l'éventuelle importance de la composition taxonomique sur les niveaux de concentrations mesurées dans les assemblages microphytobenthiques. Quelques observations préliminaires en microscopie optique ont en effet permis de constater qu'en zone intertidale d'eau douce, les assemblages de diatomées étaient au moins temporairement remplacés par un biofilm largement dominé par les euglènes et des turbellariés non identifiés à zoochlorelles symbiontes.

Tab. 4.5 Concentrations métalliques ($\mu\text{g g}^{-1}$ PS) mesurées dans le microphytobenthos dans quelques estuaires et zones côtières européennes

| Site (année) | Cd | Cu | Hg | Pb | V | Zn | Références |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------------------------------|
| Escaut (1989) | 0,43±0,26 | 32±15 | 0,11±0,05 | | | 89±37 | Stronckhorst <i>et al.</i> (1994) |
| Escaut (1991) | 0,1-2 | 3-29 | | 0,5-24,4 | | 20-200 | Absil & van Scheppingen (1996) |
| Seine (2001) | 1,28±0,77 | 52,1±21,7 | | 14,5±11,6 | 10,2±11,5 | 193±61 | Fichet D. (données non publiées) |
| Baie de l'Aiguillon (2003) | 0,79±0,19 | 34,3±20,1 | | 7±2,4 | | | Fichet D. (données non publiées) |
| Baie de La Rochelle (2003) | 0,65±0,12 | 22,5±5,3 | | 5,9±2,1 | | | Fichet D. (données non publiées) |
| Bassin de Marennes-Oléron (2003) | 2,09±0,94 | 20,8±4,4 | | 22±11,6 | | | Fichet D. (données non publiées) |

Malgré des concentrations métalliques faibles dans les sédiments superficiels de la Charente par comparaison avec l'Escaut, les concentrations mesurées dans les diatomées épipéliques sont du même ordre de grandeur dans les deux systèmes estuariens (Tab. 4.12). Plusieurs hypothèses sont alors envisageables :

- i. Les concentrations métalliques mesurées dans les diatomées ne sont pas la résultante d'une absorption des formes dissoutes des éléments trace étudiés, mais plutôt d'une adsorption, éventuellement favorisée par les sécrétions exopolysaccharidiques. Les concentrations métalliques similaires entre les deux systèmes reflètent alors des

- capacités similaires d'adsorption (communautés microphytobenthiques équivalentes, mêmes surfaces d'échange disponibles).
- ii. L'absorption est effective, mais les diatomées épipéliques disposent de capacités à réguler leur concentration intracellulaire.
 - iii. L'absorption est effective, mais la durée de vie courte des diatomées microphytobenthiques ne permet pas une accumulation forte des éléments métalliques et ne reflètent donc pas la contamination du biotope sédimentaire.
 - iv. Enfin, il est possible que les concentrations mesurées dans les sédiments des deux estuaires ne reflètent pas réellement la part biodisponible des métaux étudiés. Comme proposé plus tôt, des mesures complémentaires dans les eaux interstitielles sont alors à envisager.

4.1.3 Quantités de métaux associées au compartiment microphytobenthique

Les quantités moyennes de métaux associées au microphytobenthos ($\mu\text{g m}^{-2}$) sont présentées en table 4.13. Celles-ci diffèrent significativement selon les métaux considérés (test de Friedman, $p < 0,001$) qui peuvent ainsi être classés par ordre croissant de quantité fixée par le biofilm microalgal : $\text{Cd} < \text{V} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Zn}$.

De manière générale, les quantités de métaux associées au microphytobenthos sont significativement plus importantes en amont qu'aux sites médian et aval où elles apparaissent relativement homogènes (test de Kruskal-Wallis, $p < 0,01$). Ces différences inter-sites varient d'un facteur 3,6 en moyenne pour le cuivre à un facteur d'environ 7,8 pour le plomb.

Tab. 4.6 Quantités de métaux ($\mu\text{g m}^{-2}$, moyennes annuelles \pm écart-type) fixés par le microphytobenthos sur les vasières intertidales des zones amont (Le Mung), médiane (Soubise) et aval (St-Laurent de la Prée) de l'estuaire de la Charente.

| | Cd | Cu | Pb | V | Zn |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Amont | 14,3 \pm 9,5 | 1002 \pm 824 | 703 \pm 645 | 448 \pm 356 | 5383 \pm 4110 |
| Médian | 2,1 \pm 2,1 | 213 \pm 146 | 94 \pm 131 | 63 \pm 96 | 1018 \pm 868 |
| Aval | 2,3 | 275 \pm 229 | 90 \pm 79 | 71 \pm 60 | 937 \pm 802 |
| Moyenne | 6,3\pm7 | 497\pm439 | 296\pm353 | 195\pm220 | 2446\pm2544 |

Considérant :

- les valeurs moyennes de ces quantités de métaux associées au microphytobenthos (tous sites, toutes dates confondues ; Tab.4.13)
- une valeur de productivité moyenne du microphytobenthos estimée à 80 pour les vasières intertidales du bassin de Marennes-Oléron (productivité = P/B = production / biomasse ; Pigeot, 2001 et références citées par l'auteur).
- que le microphytobenthos se développe majoritairement dans la zone de balancement des marées moyennes (coefficient de 70)
- que cette zone couvre une surface estimée à 2,4 km² de Port-des-Barques à St-Savinien (Com. Pers. J-Y Stanisière, Ifremer L'Houmeau, 2009; en prenant comme référence une côte locale de 1,72 m à marée basse et 5,12 m à marée haute).

Il est alors possible de produire une première estimation des quantités Q (g) de métaux fixés à un instant donné par le microphytobenthos le long du linéaire estuarien ainsi qu'une estimation des flux annuels F (kg an⁻¹) d'éléments métalliques transitant par ce compartiment microphytobenthique ($F = Q \times P/B$).

Les quantités moyennes de métaux fixés par le microphytobenthos en Charente sont ainsi estimables à (par ordre décroissant d'importance):

5871 g de Zn > 1193 g de Cu > 710 g de Pb > 468 g de V et 15 g de Cd

Ce qui donne les flux suivants à l'échelle annuelle:

470 kg Zn an⁻¹ ; 95 kg Cu an⁻¹ ; 57 kg Pb an⁻¹ ; 37 kg V an⁻¹ et 1,2 kg Cd an⁻¹

Il est bien évident que ces estimations sont susceptibles de varier grandement et demandent à être affinées. Il sera par exemple nécessaire d'envisager un échantillonnage plus fin le long du continuum estuarien, et d'étendre les estimations de biomasses microalgales à une comparaison inter-rives. Dans sa partie estuarienne, la Charente est en effet un fleuve tortueux présentant de nombreux méandres qui sont susceptibles de modifier les conditions d'exposition à la lumière du soleil, donc la production microphytobenthique. Néanmoins, il est intéressant de comparer ces flux transitant dans le compartiment microphytobenthique aux apports à l'estuaire d'éléments trace particuliers ou dissous issus du système fluvial.

Rappelons par exemple que ces flux entrant de Cd sont de l'ordre de 38 à 98 kg pour les formes associées aux particules et de 24 kg pour les formes dissoutes (Boutier *et al.*, 2000 ; cette étude). Les flux sortants estimés par Boutier (2000) sont par ailleurs du même ordre de grandeur que les flux entrants, même s'ils se réalisent quasi exclusivement sous forme dissoute suite à la mobilisation du Cd lors de son transit dans le gradient de salinité. Ainsi, même si le microphytobenthos ne fixe à un instant donné que des quantités négligeables de Cd, de 1 à 2 % des apports annuels de cet élément à l'estuaire transitent par ce compartiment. Or, les fortes productivités microphytobenthiques seraient principalement liées aux phénomènes engendrant des pertes de biomasses (export physique par remise en suspension, mais surtout broutage par les consommateurs de premier ordre, Blanchard *et al.*, 2006). Une partie des éléments traces métalliques au moins temporairement « piégés » dans les sédiments superficiels estuariens est donc fortement susceptible d'être remobilisée par le biais du microphytobenthos sous une forme biodisponible pour les consommateurs (voie trophique), et par suite d'être exportée vers le bassin de Marennes-Oléron : soit de façon directe par remise en suspension, soit de façon indirecte *via* les organismes effectuant des déplacements plus ou moins réguliers entre estuaire et zone côtière (*M. slabberi*, cf chapitre 3 ; mullets ; poissons carnivores prédateurs de mysidacés).

4.2 Métaux associés aux compartiments faunistiques de l'estuaire

Les concentrations en Cd, Cu, Pb, V et Zn ont été mesurées dans près de 40 taxons collectés dans l'estuaire de la Charente appartenant à 6 phyla: cnidaires, cténares, annélides, mollusques, arthropodes et poissons. Ces différents taxons correspondent à différents niveaux du réseau trophique estuarien et regroupent des modes de nutrition variés : suspensivores, dépositivores, herbivores sélectifs, omnivores, carnivores.

Une synthèse des concentrations métalliques mesurées dans une sélection d'organismes collectés dans d'autres systèmes estuariens européens est fournie en table 4.14. Le lecteur pourra s'y référer pour comparer les concentrations mesurées dans l'estuaire de la Charente dans ces mêmes taxons. Il est intéressant de rappeler qu'en ce qui concerne à la fois les métaux particuliers et les métaux dissous dans le gradient de salinité, la Charente présente des niveaux de concentrations relativement bas par comparaison aux grands estuaires anthropisés d'Europe. Tout du moins par rapport aux concentrations mesurées dans ces estuaires dans les années 90, c'est-à-dire avant ou pendant les premières phases de leur remédiation qui a conduit ces dernières décennies à une baisse généralisée des niveaux de contamination métallique : Tamise (Power *et al.*, 1999), Seine (Chiffolleau *et al.*, 2001), Escaut (Baeyens *et al.*, 2005). Prenons par exemple le cas du cadmium. Il a été montré dans cette étude (chapitre 4, section 3.1) que les concentrations particulières du Cd en eau douce étaient du même ordre de grandeur que celles mesurées en Seine ou Gironde, mais qu'elles étaient nettement plus faibles dans le gradient de salinité, là où les organismes analysés dans notre étude ont été collectés (résultats cohérents avec les conclusions de Boutier *et al.*, 2000). De la même manière, les concentrations maximales en Cd dissous mesurées dans le gradient de salinité de l'estuaire de la Charente (environ 0,5 nmol l⁻¹, Boutier *et al.*, 2000) sont globalement 2 à 4 fois plus faibles que celles mesurées en Seine ou en Gironde à la même époque (Chiffolleau *et al.*, 1994 ; Kraepiel *et al.*, 1997).

Tab. 4.14 Concentrations métalliques ($\mu\text{g g}^{-1}$ PS) mesurées dans une sélection d'organismes estuariens dans quelques estuaires et zones côtières européennes.

| Taxon | Site (année) | Cd | Cu | Pb | V | Zn | Références |
|------------------------------|---------------------------|-------------|------------|-----------|---------|----------|-------------------------------------|
| Copepoda | | | | | | | |
| | Seine (1992-1996) | 5,5±2,1 | 47±27 | 28±18 | | 480±190 | Miramand <i>et al.</i> (1998) |
| | Seine (1996-1999) | 0,13-1,4 | 17,2-134,7 | 8,5-48,8 | | 211-690 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Baie de Seine (1989-1990) | 1,5±0,63 | | | 0,7±0,1 | | Miramand <i>et al.</i> (1993) |
| | Loire (1977-1978) | 0,4-1,1 | 5,7-19,5 | 15,3-31,3 | | 225-288 | Amiard-Triquet <i>et al.</i> (1980) |
| | Gironde (1998-1999) | 3,3±2,7 | | | | | Miramand <i>et al.</i> (2001b) |
| Mysidacea | | | | | | | |
| <i>Mesopodopsis slabberi</i> | | | | | | | |
| | Seine (1996-1999) | 0,03-0,11 | 11,1-26,8 | 1-4,3 | | 71-93 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Loire (1977-1978) | 0,14±0,01 | 22,4±1,4 | 5,7±0,3 | | 62,8±7,9 | Amiard <i>et al.</i> (1980) |
| | Gironde (1998-1999) | 0,37±0,11 | | | | | Miramand <i>et al.</i> (2001b) |
| <i>Neomysis integer</i> | | | | | | | |
| | Seine (1996-1999) | 0,06-0,23 | 8,4-27,2 | 0,8-5,5 | | 21-86 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Loire (1977-1978) | 0,069±0,006 | 7,4±0,3 | 4,7±0,2 | | 47,8±10 | Amiard <i>et al.</i> (1980) |
| Decapoda | | | | | | | |
| <i>Crangon crangon</i> | | | | | | | |
| | Seine (1996-1999) | 0,03-0,14 | 25-81 | 0,4-0,9 | | 57-105 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Loire (1977-1978) | 0,103±0,003 | 22,4±1,4 | 2,5±0,1 | | 39±0,2 | Amiard <i>et al.</i> (1980) |
| | Gironde (1998-1999) | 2,34±0,99 | | | | | Miramand <i>et al.</i> (2001b) |
| <i>Palaemon longirostris</i> | | | | | | | |
| | Seine (1996-1999) | 0,05-0,23 | 32,3-103,3 | 0,3-1,1 | | 67-99 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Gironde (1998-1999) | 0,57±0,11 | | | | | Miramand <i>et al.</i> (2001b) |
| Bivalvia | | | | | | | |
| <i>Macoma balthica</i> | | | | | | | |
| | Severn | 3,9 | | | | | Bryan & Langston (1992) |
| | Seine (1996-1999) | 0,14-0,45 | 22,6-59,8 | 0,4-4,3 | | 273-691 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| <i>Cerastoderma edule</i> | | | | | | | |
| | Seine (1996-1999) | 0,37-1,51 | 4,2-22,9 | 0,1-3,6 | | 88-155 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Orwell (1992) | 0,36-0,98 | 10,6-25,8 | 0,95-9,99 | | 109-180 | Wright & Mason (1999) |
| | Stour (1992) | 0,65-0,94 | 4,14-19,6 | 0,52-2,21 | | 72,6-123 | Wright & Mason (1999) |
| Polychaeta | | | | | | | |
| <i>Hediste diversicolor</i> | | | | | | | |
| | Loire (1977-1978) | 0,1-0,27 | 9,4-21,2 | 1,6-5 | | 141-168 | Amiard-Triquet <i>et al.</i> (1980) |
| | Seine (1996-1999) | 0,1-0,18 | 14,6-19 | 0,3-1,3 | | 165-314 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Severn (1978) | 3,47±0,39 | 46,9±5,3 | 2,87±0,18 | | 250±9,9 | Langston <i>et al.</i> (2010) |
| | Severn (2005) | 0,43±0,05 | 59,7±9,18 | 1,75±0,17 | | 192±15,5 | Langston <i>et al.</i> (2010) |
| | Orwell (1992) | 0,16-1,23 | 6,61-91,7 | 0,31-9,81 | | 191-269 | Wright & Mason (1999) |
| | Stour (1992) | 0,49-1,26 | 14,4-38,7 | 0,42-10,1 | | 119-255 | Wright & Mason (1999) |
| Poissons (muscles) | | | | | | | |
| <i>Pomatochistus spp.</i> | | | | | | | |
| | Loire (1977-1978) | 0,044±0,008 | 1,2±0,1 | 0,36±0,1 | | 58±3,9 | Amiard <i>et al.</i> (1982) |
| | Seine (1996-1999) | 0,01-0,07 | 1,1-4 | 0,2-1 | | 72-156 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Gironde (1998-1999) | 0,13±0,03 | | | | | Miramand <i>et al.</i> (2001b) |
| <i>Dicentrarchus labrax</i> | | | | | | | |
| | Seine (1996-1999) | 0,016-0,29 | 2,7-4,3 | 0,15-0,26 | | 61-79 | Miramand <i>et al.</i> (2001a) |
| | Gironde (2001) | <0,02 | 0,25±0,02 | | | 3,2±0,2 | Durrieu <i>et al.</i> (2005) |
| <i>Anguilla anguilla</i> | | | | | | | |
| | Gironde (2001) | <0,02 | 0,15±0,02 | | | 10,2±1 | Durrieu <i>et al.</i> (2005) |
| | Mersey (1991-1992) | <0,14 | 1,06±0,58 | | | 25,7±5,6 | Collings <i>et al.</i> (1996) |

Tab. 4.14 (suite)

| Taxon | | | | | | |
|--------------------|-----------|-----------|----|---|---------|------------------------------|
| Site (année) | Cd | Cu | Pb | V | Zn | Références |
| <i>Liza ramada</i> | | | | | | |
| Gironde (2001) | <0,07 | 0,34±0,05 | | | 4,2±0,5 | Durrieu <i>et al.</i> (2005) |
| <i>Solea solea</i> | | | | | | |
| Gironde (2001) | 0,01±0,01 | 1,4±0,3 | | | 26±5 | Durrieu <i>et al.</i> (2005) |

4.3.1 Biodisponibilité des métaux vis-à-vis des invertébrés estuariens (plancton, suprabenthos, benthos).

De manière générale, les concentrations métalliques mesurées dans les différents taxons collectés en Charente varient dans des gammes de valeurs similaires à celles mesurées pour les mêmes organismes dans les autres systèmes estuariens européens (Tab. 4.14). Notons toutefois que les organismes planctoniques et suprabenthiques collectés en Gironde présentent des concentrations moyennes 3 (copépodes, mysidacés, *Palaemon longirostris*) à 10 fois (*Crangon crangon*) plus élevées que les mêmes taxons collectés en estuaire de la Charente, en accord avec les niveaux de contamination plus élevés du biotope (cf. section 4.3 de ce chapitre). De la même manière, les concentrations en Cd mesurées dans quelques espèces benthiques de l'estuaire de la Charente apparaissent nettement plus faibles que celles mesurées dans l'estuaire du Severn (cas de *Macoma balthica* ou d'*Hediste diversicolor*, Bryan et Langston, 1992 ; Langston *et al.*, 2010). Ceci confirme l'influence anthropique moindre exercée sur la Charente et son bassin versant peu industrialisé. Il faut néanmoins signaler les concentrations élevées mesurées dans quelques organismes benthiques et notamment chez l'annélide polychète carnivore *Diopatra neapolitana* et l'huître creuse *Crassostrea gigas*. Pour cette dernière, les concentrations mesurées (environ 8 µg g⁻¹ PS) dépassent largement les teneurs maximales fixées par les institutions européennes pour les denrées alimentaires (1 mg kg⁻¹ de poids à l'état frais, soit environ 5 µg g⁻¹ de poids sec, Règlement (CE) n° 1881/2006 de la Commission européenne, JO L 364 du 20.12.2006). Ceci semble cohérent avec les observations du Réseau d'Observation de la Contamination Chimique (ROCCH, anciennement RNO) qui démontrait ces dernières années une tendance à l'augmentation des concentrations en Cd dans les huîtres à la station « Les Palles » qui est sous influence directe de la Charente (jusqu'à des valeurs équivalentes ou supérieures au seuil de 5 µg g⁻¹ PS). Signalons toutefois que les échantillons d'huîtres analysés dans notre étude ont été collectés en hiver, c'est-à-dire en dehors de la période de reproduction de cette espèce pendant laquelle la masse gonadique augmente fortement et peut entraîner une nette dilution

des concentrations métalliques massiques mesurées dans la totalité de l'organisme (Paez-Ozuna *et al.*, 1995).

Comme cela a déjà été observé en Seine par Miramand *et al.* (2001), les mollusques semblent ainsi présenter de plus importantes capacités de bioaccumulation du Cd par comparaison aux autres organismes. Bien que l'organotropisme n'ait pas été caractérisé dans la présente étude, la glande digestive est connue pour être un des organes de stockage privilégié des éléments traces chez les mollusques (voir par exemple Segar *et al.*, 1971). Une nette dichotomie se dessine toutefois entre les concentrations élevées mesurées chez l'huître, bivalve filibranche épigée, et celles plus faibles mesurées chez les eulamellibranches endogés (*Cerastoderma edule*, *Macoma balthica*, *Scrobicularia plana*), confirmant ainsi les résultats obtenus par Pigeot (2001) dans le bassin de Marennes-Oléron et par Baudrimont *et al.* (2003, 2005) via une expérience de transplantation dans les marais médocains. Ces résultats sont à mettre en relation à la fois avec le mode de vie des organismes considérés (faune épigée vs faune endogée, en contact direct avec le sédiment) et leur mode de nutrition (suspensivore strict vs dépositivore ou suspensivore-dépositivore). Ils reflètent bien les capacités élevées de filtration des huîtres qui contribuent à augmenter leur exposition aux contaminants dissous dans la colonne d'eau (Mouneyrac *et al.*, 1999 ; Ettajani *et al.*, 2001). De la même manière, les plus fortes concentrations en Cu et Zn de l'ensemble des organismes analysés dans cette étude ont été mesurées chez l'huître (jusqu'à près de 600 et 4000 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS, respectivement), qui atteint donc des niveaux jusqu'à 40 fois plus élevés que les autres bivalves. Ceci laisse une nouvelle fois penser que la voie directe pourrait être la voie de contamination privilégiée de ces éléments pour les huîtres.

Une situation inverse est observée pour les éléments traces à forte affinité pour le matériel particulaire (Pb et V). Ces éléments sont retrouvés à des concentrations 3 à 10 fois plus élevées dans les chairs de bivalves dépositivores ou suspensivores-dépositivores qui vivent en lien étroit avec le sédiment et filtrent des quantités d'eau plus réduites pour accéder à des sources trophiques plus concentrées comme le microphytobenthos (*Macoma balthica*, *Scrobicularia plana*, *Nucula nitidosa*). Ces résultats suggèrent une nouvelle fois que les modes de vie et de nutrition des organismes sont susceptibles d'influencer fortement leur exposition aux contaminants et sont en bon accord avec les conclusions de Miramand *et al.* (1999) et Pigeot (2001). Ces auteurs ont démontré par une approche écosystémique similaire que les espèces benthiques dépositivores ou suspensivores-dépositivores du bassin de Marennes-Oléron présentaient des concentrations en Pb systématiquement supérieures à la médiane, sans qu'une réelle influence liée à la position taxonomique n'ait été mise en évidence.

Remarquons également que pour ces éléments, les concentrations des annélides polychètes des vasières intertidales (*Hediste diversicolor*) et subtidales (*Diopatra neapolitana*) situées à l'embouchure de l'estuaire sont très largement supérieures à celles mesurées dans d'autres estuaires européens (de 5 à 50 fois plus élevées, Tab. 4.14). De la même manière, les copépodes collectés en zone oligo et mésohaline de l'estuaire de la Charente se placent, avec des concentrations atteignant $14 \mu\text{g g}^{-1}$ PS, parmi les plus contaminés en Pb et V d'Europe, y compris par rapport à la Loire qui est pourtant connue pour être le réceptacle d'importants apports anthropiques de Pb (Cossa *et al.*, 1993). Alors que les niveaux élevés rencontrés chez les annélides et bivalves dépositivores peuvent s'expliquer par leur mode de vie et de nutrition associé étroitement aux particules déposées, l'explication la plus probable pour les petits crustacés planctoniques (copépodes et cladocères) pourrait venir de phénomènes d'adsorption du Pb et du V dissous. De par leur taille réduite, ils présentent en effet un rapport surface d'échange/masse plus important et offrent donc une potentialité d'adsorption plus grande pour les éléments traces dissous à forte affinité particulaire. Cette hypothèse semble corroborée par les concentrations graduellement décroissantes mesurées dans les autres crustacés de taille plus importante (environ 1 à $2 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour les mysidacés et $0,2$ à $1 \mu\text{g g}^{-1}$ PS pour les crevettes).

Concernant le Cu, ce sont généralement les macrocrustacés (*Carcinus maenas*, *Palaemon longirostris*, *Crangon crangon*, *Gammarus* spp.) qui, en dehors des huîtres et des nucules, présentent les plus fortes concentrations, confirmant ainsi les résultats obtenus en Seine par Miramand *et al.* (2001). Cette propension plus forte des crustacés à concentrer le Cu est entre autres imputable au fait qu'ils l'utilisent comme hème pour leur pigment respiratoire. Les concentrations plus faibles mesurées toutefois chez les copépodes et mysidacés pourraient trouver une explication dans leur durée de vie plus courte, donc dans des temps d'exposition limités. On ne peut toutefois pas exclure l'existence de stratégies différentes de détoxification au sein d'un même groupe taxonomique. De manière générale, les concentrations en Cu mesurées dans les organismes benthiques, suprabenthiques et planctoniques de l'estuaire de la Charente sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en Seine ou en Loire (Tab. 4.13). Signalons également les très fortes concentrations mesurées chez *Nucula nitidosa*, qui, bien que 4 fois plus faibles que celles mesurées en Seine par Miramand *et al.* (2001) confirment le caractère hyperbioaccumulateur de ce prosobranch vis-à-vis du Cu.

Enfin, concernant le Zn, les concentrations mesurées dans les organismes collectés en Charente sont globalement du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les autres estuaires européens (Tab. 4.14). En dehors des huîtres, qui présentent de manière classique

des niveaux extrêmement élevés (jusqu'à plus de 4000 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS), la plupart des organismes présentent des concentrations moyennes inférieures à 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS. Notons toutefois les concentrations relativement élevées atteintes par les copépodes en zone mésohaline : jusqu'à près de 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS, soit 4 fois plus que celles mesurées en Seine (Miramand *et al.*, 2001).

Il est étonnant de constater que malgré d'importantes variations spatiales et temporelles des concentrations métalliques chez les copépodes et les deux organismes benthiques sélectionnés comme indicateurs dans cette étude (*Scrobicularia plana* et *Hediste diversicolor*), aucun schéma clair ne semble se dessiner et ne puisse être mis en relation avec les variations environnementales caractérisées aux chapitre 2 et 3. Néanmoins, il semble que les concentrations métalliques plus élevées mesurées en mars 2007 dans les scrobiculaires puissent trouver une explication dans les apports importants de matériel particulaire continental vraisemblablement déposé suite à la période de crue. D'après Lee *et al.* (2000), l'exposition aux métaux des organismes benthiques dépositores n'est en effet pas nécessairement contrôlée seulement par l'eau interstitielle dont les concentrations métalliques dépendent de l'équilibrage avec les sulfures volatiles (AVS) qui précipitent efficacement certains métaux. Elle intervient donc principalement par l'ingestion de particules contaminées et ne nécessite donc pas forcément une remobilisation sous forme dissoute.

Dans le cas des copépodes, ni les conditions environnementales (crue ou bloom phytoplanctonique concentré en Cd), ni la composition spécifique de l'assemblage ne semble réellement influencer les concentrations métalliques mesurées (bien qu'*Acartia* spp. semble présenter des concentrations plus basses pour les 5 éléments, la faible quantité de données disponibles limite pour l'instant toute généralisation). Les concentrations en Cd les plus élevées sont par exemple bien observées en juin pendant le bloom phytoplanctonique, mais pas dans la zone mésohaline où celui-ci s'est produit et où les concentrations maximales en Cd dissous sont d'ordinaire mesurées. Or, Connel et Sanders (1999) ont démontré expérimentalement que la principale voie de contamination en Cd pour *Eurytemora affinis* était bien la voie trophique. Par ailleurs, Twining et Fisher (2004) ont démontré que le transfert trophique de métaux (dont le Cd) à partir des protozoaires était souvent plus efficace que celui réalisé à partir des diatomées (efficacités d'assimilation plus élevées, à mettre en relation avec de plus grandes proportions de métaux dans le cytoplasme des protozoaires). Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette absence de relation entre les teneurs élevées en Cd des MES à forte teneur en chlorophylle *a* (soupçonnées d'être

majoritairement composées de flagellés, cf chapitre 3) et les concentrations relativement faible en Cd mesurées dans les copépodes :

- i. Ce bloom intra-estuarien a pu ne pas être consommé par les copépodes. Nous avons en effet démontré au chapitre 3 qu'à la même période se produisaient d'importants apports de diatomées (bidulphinae) présentant une signature isotopique marine, clairement distincte de celle obtenue pour les échantillons de MOP à forte teneur en Chl *a*. Or, les concentrations en Cd mesurées après purification de ces diatomées planctoniques (0,1 à 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS, proches de celles mesurées pour les diatomées benthiques) se sont avérées extrêmement basses comparées à celles de la MOP (1,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS), si ces diatomées ont été préférentiellement exploitées par les copépodes, il est normal qu'aucune hausse de leur concentration en Cd n'ait été détectée. Les outils isotopiques n'ont malheureusement pas permis de discriminer ces deux sources dans les copépodes. Une approche multi-traceurs complétée par l'analyse des acides gras aurait vraisemblablement été plus appropriée dans ce cas précis.
- ii. Les résultats de Connel et Sanders (1999), acquis par le biais d'expérimentations en laboratoire (conditions contrôlées) ne sont peut-être pas transposables à la réalité « terrain » du système estuarien. Toutefois, si la voie directe était privilégiée, nous aurions pu observer à l'inverse une baisse notable des concentrations en Cd dans les copépodes de la zone mésohaline en juin, en lien avec la probable chute des concentrations en Cd dissous causée par le bloom phytoplanctonique (Luoma *et al.*, 1998 ; Luengen *et al.*, 2007). Or ce n'est pas le cas.
- iii. Finalement, il est fort probable que la fréquence d'échantillonnage n'ait pas été suffisamment élevée pour permettre de détecter les conséquences de ce bloom à forte concentration en Cd sur des organismes à cycle de vie court (moins d'un mois) comme les copépodes. Les individus collectés en juin pendant ce bloom n'ont peut-être pas eu le temps d'être exposé suffisamment pour que cela soit détectable, ceux collectés en juillet sont vraisemblablement déjà issus d'une nouvelle génération, non exposée.

Ainsi, de nombreux facteurs sont susceptibles d'influencer l'efficacité avec laquelle les organismes aquatiques et en particulier les copépodes assimilent et éventuellement concentrent les éléments trace ingérés (Reinfelder et Fisher, 1991 ; Reinfelder *et al.*, 1998). Ces facteurs peuvent être environnementaux (*eg.* contrôle de la partition dissous/particulaire par les paramètres physico-chimiques du milieu), ou biologiques (durée de vie, taille, surface d'échange, stratégies de détoxification ; Amiard-Triquet et Amiard, 1998). Chez le genre

Acartia par exemple, Hook et Fisher (2001) ont montré que le Cd provenant de la voie trophique se retrouvait majoritairement dans les tissus internes alors que le Cd issu de la voie directe (dissous) était également réparti entre ces tissus internes et l'exosquelette.

Si ces résultats ne remettent pas totalement en cause l'utilisation potentielle des copépodes comme organismes bioindicateurs pour les zones amont du gradient de salinité où ils présentent des biomasses importantes, ils encouragent néanmoins à conduire des études complémentaires afin de clarifier les voies de contamination privilégiées, l'efficacité d'assimilation et le lien entre contamination du biotope (eau ou MES) et concentrations dans les copépodes. *A fortiori* pour des crustacés à cycle de vie et transit digestif court, pour lesquels une part importante des métaux adsorbés est éliminée à chaque mue et par la production de pelotes fécales (Fisher *et al.*, 1991, 2000). Ils représenteraient peut-être alors de bons indicateurs de la variabilité à court terme de la biodisponibilité des métaux en estuaire.

Il sera intéressant à l'avenir de conduire de nouvelles campagnes d'échantillonnage à haute fréquence pendant certaines périodes critiques du fonctionnement estuarien, notamment autour des périodes de crue et lors des efflorescences phytoplanctoniques intra-estuariennes. Une attention particulière devra être portée à ces dernières qui sont susceptibles de modifier grandement la biodisponibilité des éléments traces vis-à-vis des échelons trophiques supérieurs en participant au contrôle de leur distribution entre formes dissoutes et particulaires. L'absence de données relatives aux concentrations en éléments dissous dans la présente étude limite malheureusement fortement les interprétations qu'il est possible de faire des résultats obtenus. Comme suggéré par Dauvin (2008), de futures études devront impérativement impliquer des équipes pluridisciplinaires dans lesquelles sédimentologues, hydrodynamiciens, géochimistes et biologistes travailleront de concert pour apporter une réponse intégrée aux nombreux problèmes méthodologiques posés par la forte dynamique des écosystèmes estuariens. Il conviendrait à l'avenir de suivre au minimum les paramètres suivants avec un pas de temps fin (2 à 3 jours) pendant l'efflorescence phytoplanctonique et sa décomposition : concentrations en nutriments, concentrations en éléments traces métalliques particulaires et dissous, biomasses et diversité phytoplanctonique et concentrations métalliques dans les copépodes.

4.3.2 Approche écosystémique de la contamination métallique : bioamplification du mercure et utilisation des métaux comme traceurs éco-trophiques chez les poissons

De manière générale, de très fortes concentrations métalliques ont été mesurées dans le foie des poissons par rapport aux tissus musculaires (de 2 à 250 fois plus importantes selon les espèces et métaux considérés), confirmant ainsi les capacités de stockage importantes de cet organe vis-à-vis de la plupart des métaux et du Cd en particulier (Bustamante *et al.*, 2003 ; Usero *et al.*, 2003 ; Durrieu *et al.*, 2005). Par ailleurs, la très grande majorité des poissons analysés n'a pas présenté de concentrations musculaires en Cd et Hg dépassant les seuils réglementaires définis par la Commission européenne et l'OMS (respectivement 0,5 et 2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de poids sec, Règlement (CE) n° 1881/2006 de la Commission européenne, JO L 364 du 20.12.2006). Seule une carpe de grande taille (>50 cm) collectée dans la zone intertidale d'eau douce a atteint une concentration musculaire en Hg très légèrement supérieure à ce seuil (2,529 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS).

Pour chaque élément considéré, d'importantes variations inter et intra-spécifiques ont été caractérisées en section 3.5 de ce chapitre, rendant particulièrement délicate toute interprétation à l'échelle des guildes éco-trophiques, comme le soulignent la large dispersion intra-classe et les forts recouvrements inter-classes obtenus en analyse en composantes principales (ACP, Fig. 4.29 et 4.30). D'après les résultats de ces deux ACP, il apparaît par ailleurs clairement qu'aucun des éléments traces considéré ne présente de relation significative avec les rapports isotopiques du carbone ou de l'azote. Ainsi, ni l'origine de la matière organique exploitée par ces poissons ($\delta^{13}\text{C}$), ni leur niveau trophique relatif ($\delta^{15}\text{N}$) ne semble influencer de manière notable les concentrations métalliques mesurées dans les muscles. Remarquons d'ailleurs que les seuls groupes discriminés par ces deux ACP le sont principalement par le biais des traceurs isotopiques, sans qu'une réelle influence des concentrations métallique ne soit ressentie.

Malgré l'existence pour quelques éléments de différences significatives entre certaines zones de pêche, certaines guildes écologiques ou certaines guildes trophiques, il apparaît donc difficile de déterminer un schéma simple de contamination métallique à l'échelle des peuplements ichtyologiques. De la même manière, les concentrations métalliques musculaires, dont les concentrations en mercure, élément pourtant connu pour ses capacités à

être bioamplifié le long des chaînes trophiques (donc traceur potentiel du niveau trophique), ne permettent pas une discrimination effective des différentes guildes.

Comme pour les autres compartiments faunistiques estuariens, la bioaccumulation des métaux par les poissons, à la fois à l'échelle de l'organe ou de l'organisme, est contrôlée par une grande variété de facteurs que Durrieu *et al.* (2005) regroupent de manière synthétique en 3 grandes classes :

- i. les facteurs d'exposition (concentrations métalliques dans l'eau ou la nourriture ingérée, spéciation chimique et biodisponibilité de ces éléments)
- ii. les facteurs biotiques qui agissent à différents niveaux d'intégration, de la cellule à la population (accumulation et excrétion à l'échelle cellulaire, propriétés des barrières biologiques comme l'épithélium intestinal ou la peau, régime alimentaire, habitat préférentiel et comportement migratoire)
- iii. les facteurs abiotiques (physico-chimiques) qui contrôlent à la fois la spéciation chimique des métaux et leur accumulation dans les organismes en induisant des réponses physiologiques diverses (respiration, osmorégulation etc...).

Ainsi, le régime alimentaire et le mode de vie des poissons ne représentent qu'une partie des sources de variabilité capables d'influencer les niveaux de concentration métallique mesurés.

Néanmoins, quelques hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces variations importantes. L'âge des différents individus analysés, le cycle de vie des différentes espèces, et par voie de conséquence leur temps de résidence respectif en estuaire semblent particulièrement influant (Durrieu *et al.*, 2005). Ainsi, chez le mulot, de très nettes différences de concentrations métalliques musculaires ont été observées entre les deux classes de taille considérées (Fig. 4.26), les plus petits individus présentant des concentrations en Cu, Pb et Zn significativement plus élevées que les mulots de taille supérieure à 30cm. Alors que ces adultes effectuent des migrations saisonnières en mer pour la reproduction et sont donc susceptibles de se soustraire au moins temporairement aux sources de contamination estuariennes, les juvéniles restent en zone estuarienne jusqu'à maturation sexuelle. Pour ces éléments en partie régulés dans l'organisme, le séjour en mer pourrait expliquer les baisses de concentrations musculaires. De la même manière, les juvéniles de soles de l'année (G0, <12 cm, Laffargues *et al.*, 2007), qui ont gagné l'estuaire après leur phase de développement

larvaire et n'ont pas encore effectué de migration vers les zones côtières, présentent des concentrations significativement supérieures en Zn et Cu comparativement aux soles de taille > 12 cm issues des générations précédentes (Fig. 4.27).

Un schéma inverse est cependant observé pour les concentrations musculaires en Hg qui sont toujours plus élevées pour les classes de tailles supérieures, comme cela a déjà été observé dans d'autres systèmes (*eg.* en mer du Nord et dans l'Escaut, Baeyens *et al.*, 2003). Ceci confirme le caractère fortement cumulatif du mercure qui est un des seuls éléments avec le sélénium à présenter une réelle bioamplification dans les réseaux trophiques aquatiques (Jarman *et al.*, 1996 ; Locarnini et Presley, 1996 ; Francis *et al.*, 1998 ; Kehrig *et al.*, 2001 ; Gray, 2002), ceci dès les premiers niveaux (Kehrig *et al.*, 2009). Il semble que cela soit également le cas dans l'estuaire de la Charente où les concentrations moyennes en mercure total augmentent exponentiellement avec les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ (utilisées ici comme indicateur du niveau trophique relatif des organismes). Les poissons carnivores de grande taille, qui occupent donc les niveaux supérieurs du réseau trophique, présentent globalement les concentrations en Hg les plus élevées. Signalons néanmoins que cette relation significative n'a été obtenue qu'en considérant la gamme la plus large possible d'organismes, représentant des maillons trophiques variés, du producteur primaire au consommateur de second ou troisième ordre. Aucune relation claire entre les concentrations en mercure et les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ n'a par contre pu être mise en évidence en ne se focalisant que sur l'ichtyofaune et en tenant compte des signatures métalliques et isotopiques individuelles. Là encore, différents facteurs sont susceptibles d'induire une variabilité inter-spécifique et inter-individuelle importante. Bien qu'il ait été récemment démontré que les poissons estuariens étaient majoritairement spécialistes (Pasquaud *et al.*, 2010b), la plupart font preuve d'une grande adaptabilité aux changements d'abondances des proies. Or nous avons démontré au chapitre 3 que la ligne de base isotopique (c'est à dire la composition isotopique des producteurs primaires, qui conditionne la détermination des niveaux trophiques des consommateurs par le biais du $\delta^{15}\text{N}$), variait fortement d'une saison à l'autre et entre les chaînes trophiques benthiques et pélagiques. Ces fluctuations importantes de la ligne de base isotopique ont été soulignées par Gray (2002) et plus récemment par Jardine *et al.* (2006), comme l'une des sources d'incertitude les plus fortes dans l'utilisation des rapports isotopiques en écotoxicologie. De la même manière, il semble exister d'importantes différences de concentrations en mercure entre les invertébrés-proies issus des compartiments benthiques (concentrations globalement plus fortes) et pélagiques (concentrations plus faibles, Fig. 4.31).

De telles sources de variation sont impérativement à prendre en compte dans toute approche écosystémique de la contamination métallique, *a fortiori* dans des milieux aussi dynamiques que les estuaires. Elles encouragent à poursuivre les études fines de terrain visant à caractériser la variabilité spatiale et temporelle des flux trophiques estuariens, en particulier à la base des réseaux trophiques benthiques et pélagiques qui peuvent participer au contrôle de la biodisponibilité des contaminants et constituent des voies d'entrée vers les échelons trophiques supérieurs.

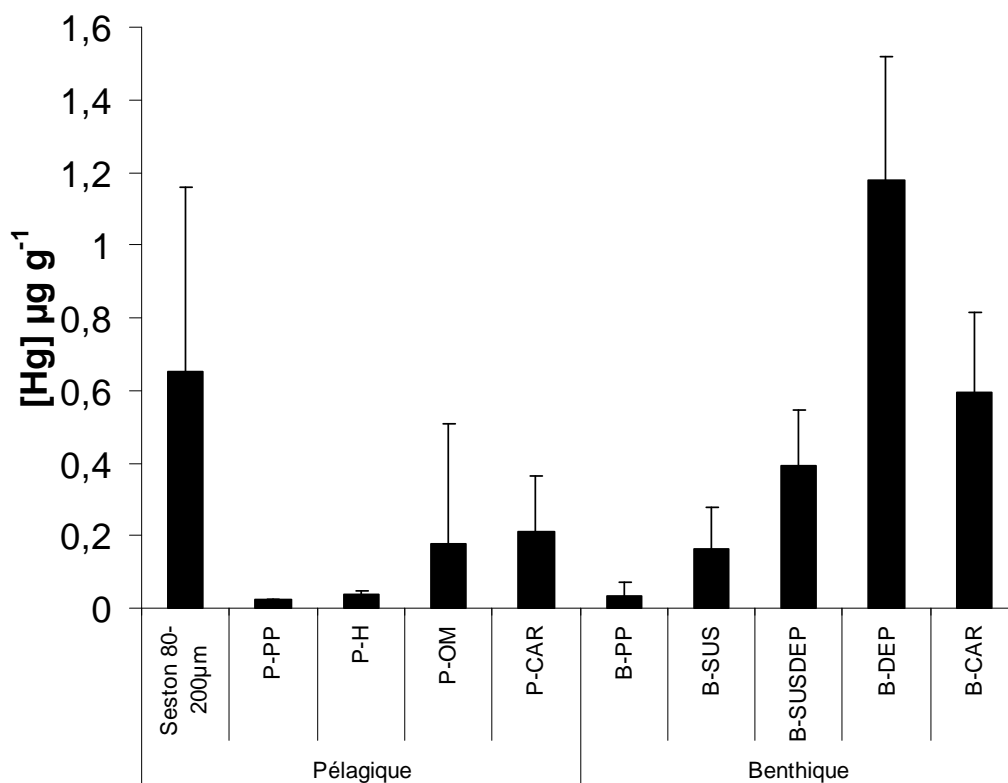


Fig. 4.31 Concentrations moyennes (\pm écart-type) du mercure total dans différents groupes trophiques (producteurs primaires et invertébrés) des composantes pélagiques (P) et benthiques (B) de l'estuaire de la Charente. PP (producteur primaire), H (herbivore), OM (omnivore), SUS (suspensivore), SUSDEP (suspensivore-dépositivore), DEP (dépositivore), CAR (carnivore).

5 Conclusion

Les concentrations en Cd, Cu, Pb, V, Zn et Hg ont été mesurées dans les MES, les sédiments superficiels, les principales sources primaires benthiques et pélagiques (microphytobenthos et phytoplancton) et dans près de 40 espèces de l'estuaire de la Charente. Malgré des niveaux de contamination du biotope (sédiments, MES, masses d'eau) relativement bas, les organismes prélevés en Charente présentent globalement des concentrations métalliques du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres grands estuaires européens sous forte contrainte anthropique (Seine, Gironde, Escaut). Signalons également le cas des huîtres collectées dans l'estuaire interne qui dépassent très largement les seuils réglementaires de concentration en Cd. Ce qui s'avère particulièrement préoccupant compte-tenu des épisodes sévères de mortalité estivale affectant l'ostréiculture dans le bassin de Marennes-Oléron.

Par ailleurs, la multiplicité des facteurs contrôlant la bioaccumulation des métaux dans les organismes (facteurs d'exposition, facteurs biotiques, facteurs abiotiques) ajoutée à la dynamique naturelle des écosystèmes estuariens rend délicate toute interprétation des niveaux de concentrations mesurées en lien avec la variabilité des paramètres environnementaux majeurs. L'absence d'information concernant les concentrations métalliques dans l'eau, pose également un problème majeur pour l'interprétation des résultats acquis sur la faune. Il conviendra de récolter l'ensemble de ces paramètres lors de prochaines études qui pourront se focaliser sur quelques périodes « clefs » du fonctionnement estuarien (crue et efflorescences phytoplanctoniques), mais avec une fréquence d'échantillonnage beaucoup plus élevée.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les estuaires sont des systèmes particulièrement dynamiques, généralement caractérisés par des apports importants de matière organique allochtone, une turbidité souvent élevée, et par conséquent une productivité primaire planctonique limitée. Zones de transition écologique par excellence, leur position à l'interface entre continents, atmosphère et océans leur confère la propriété de contrôler les flux de matière, d'organismes, d'énergie ou de contaminants entre ces différents compartiments. L'affrontement des eaux marines et fluviales conduit à la mise en place de gradients environnementaux forts dont la variabilité à différentes échelles temporelles est principalement contrôlée par les marées et les débits fluviaux. Le gradient de salinité participe par exemple à la structuration des communautés biologiques et conditionne en partie la spéciation des éléments traces métalliques et par suite, leur biodisponibilité.

L'estuaire de la Charente, pourtant première source d'apports d'eau douce au bassin de Marennes-Oléron qui est l'une des plus importantes zones ostréicoles de France, restait néanmoins relativement méconnu et jusqu'ici peu étudié en tant que système propre, ce qui a motivé ce travail de thèse. Ces caractéristiques géomorphologiques (sa faible bathymétrie et sa taille « raisonnable » facilitant la mise en œuvre des campagnes d'échantillonnage à l'échelle du continuum estuarien) en font pourtant un « site atelier » au grand potentiel, susceptible de présenter des caractéristiques structurelles et fonctionnelles comparables aux grands estuaires tempérés européens, mais également quelques spécificités notables.

Il a donc été choisi de mener une étude de terrain intégrée, basée sur une stratégie d'échantillonnage lagrangienne afin de permettre la caractérisation à l'échelle annuelle : (i) de la structure de communauté zooplanctonique de cet estuaire en lien avec la variabilité spatiale et temporelle des paramètres environnementaux majeurs, (ii) de l'origine de la matière organique particulaire et de son devenir dans le réseau trophique planctonique et (iii) de l'état de contamination par les métaux des compartiments biotiques de l'estuaire.

Caractérisation de la variabilité spatiale et temporelle des paramètres environnementaux et des assemblages zooplanctoniques

La stratégie d'échantillonnage **lagrangienne** (« par gammes de salinité ») adoptée a permis de se prémunir de certains défauts inhérents aux stratégies eulériennes qui nécessitent une couverture large de la zone d'étude pour obtenir des échantillons représentatifs de chaque

gamme de salinité dans des situations de marnage et de débits fluviaux contrastées. **Trois masses d'eau** distinctes ont été caractérisées à l'échelle annuelle le long du gradient de salinité ainsi que **quatre assemblages** zooplanctoniques. D'un point de vue environnemental et zooplanctonique, la Charente a pu être resituée par rapport aux grands estuaires tempérés nord européens :

- L'estuaire de la Charente présente une très nette zone de **turbidité** maximale, où les concentrations en matières en suspension atteignent des valeurs extrêmement élevées, comparables à celles mesurées en Gironde.
- Il se distingue cependant de celui-ci par l'occurrence d'une efflorescence printanière de phytoplancton en zone mésohaline et surtout par une contribution sensible de la **production primaire benthique** à la biomasse microalgale en suspension.
- Les assemblages zooplanctoniques se succédant le long du gradient de salinité sont globalement comparables à ceux rencontrés dans les autres estuaires : des assemblages paucispécifiques à *Eurytemora affinis* et *Neomysis integer* en zone oligohaline, et à *Acartia* spp. et *Mesopodopsis slabberi* en zone mésohaline jusqu'à la zone sous influence marine plus riche en espèces. La communauté est **structurée temporellement par les variations de température et de débits, et spatialement par la salinité et la concentration en MES.**
- Le bouchon vaseux agit comme une **barrière physique** qui contrôle la distribution longitudinale des espèces.

Ces caractéristiques nous ont amené à proposer un point de vue « zooplanctonique » sur les concepts de **frontières écologiques** appliqués aux estuaires. Bien qu'il soit délicat de conclure de manière définitive sur la nature de ces frontières écologiques sur la seule base des données actuelles récoltées en Charente, il semble que la succession d'assemblages rencontrés depuis les masses d'eau polyhalines jusqu'à proximité du bouchon vaseux présente des caractéristiques **écoclinales**, et que la zone de turbidité maximale qui constitue une rupture nette dans le continuum estuarien et où seules quelques espèces adaptées se développent en abondance soit qualifiable d'**écotone**. Ces caractéristiques semblent contraster avec le modèle de double écocline proposé par Attrill et Rundle (2002) pour le macrozoobenthos de la Tamise et pourraient être dépendantes à la fois du système considéré (qu'en est-il des estuaires peu turbides ?) et du modèle biologique étudié. Le débat semble surtout d'ordre épistémologique (il est d'ailleurs encore vif en écologie terrestre, pourtant à l'origine de ces concepts, voir par exemple Cadenosso *et al.*, 2003 et Yarrow et Marin, 2007) et démontre la

difficulté de transposer sans altération des concepts issus de l'écologie terrestre à des systèmes aussi dynamiques que les estuaires où les sources de variabilité sont multiples et interagissent fortement. Néanmoins, ces hypothèses méritent de plus amples considérations et la mise en œuvre de stratégies d'échantillonnages et d'analyse de données adaptées aux questions posées. S'il s'avérait à l'avenir possible de s'accorder sur une acceptation précise et cohérente des concepts de frontière écologique en estuaire, la communauté scientifique et les gestionnaires pourraient y gagner un cadre conceptuel, un outil théorique par le biais duquel appréhender les systèmes estuariens et les comparer les uns aux autres.

Tester et éventuellement valider ces hypothèses quant à la nature des frontières écologiques en estuaire constitue l'une des perspectives de recherche envisageables à la suite de ce travail de thèse. Il faudra disposer de données récoltées selon une grille spatiale fine incluant plusieurs stations en zone intertidale d'eau douce, d'une précision taxonomique suffisamment fine également, ou tout au moins homogène tout au long du continuum estuarien. C'est là l'un des principaux challenges : malgré l'intérêt de plus en plus vif de la communauté scientifique, la zone intertidale d'eau douce reste encore souvent une « boîte noire » au sein des écosystèmes estuariens. Il conviendra également d'étendre la démonstration à une comparaison inter-systèmes. Des contacts ont d'ores et déjà été établis et devraient permettre de tester ces hypothèses sur des jeux de données « zooplanctoniques » dans d'autres systèmes estuariens (Gironde, Escaut ?, Seine ?). À l'avenir, il sera également intéressant d'envisager pour un même système la comparaison de plusieurs compartiments faunistiques.

Il serait par ailleurs nécessaire d'envisager la mise en œuvre d'un plan de monitoring de la communauté zooplanctonique de l'estuaire et de quelques paramètres environnementaux majeurs. Ce type de suivi récurrent permettrait de caractériser l'évolution à long terme des peuplements zooplanctoniques et de détecter d'éventuels impacts anthropiques (David *et al.*, 2005)

Seule la variabilité saisonnière a été appréhendée ici, il conviendrait à l'avenir de s'intéresser aux autres échelles de variation (cycle tidal par exemple) et d'étendre l'étude à la distribution verticale des organismes zooplanctoniques (dans un estuaire peu profond et bien mélangé comme la Charente, les prélèvements réalisés en sub-surface sont-ils réellement représentatifs des populations ?)

Origine et devenir de la matière organique particulaire dans le réseau trophique planctonique

Les 5 organismes planctoniques ou suprabenthiques étudiés ont présenté d'intenses variations spatiales, temporelles, et inter-spécifiques de leur composition isotopique en carbone et azote. Parmi eux, 3 taxons ont été identifiés comme indicateurs de la zone oligohaline (le couple *Eurytemora affinis* / *Neomysis integer* et les cladocères du genre *Daphnia* spp.) et 2 comme indicateurs de la zone mésohaline de l'estuaire (le couple *Acartia* spp. / *Mesopodopsis slabberi*). Les variations spatiales de composition isotopiques sont à mettre en relation avec cette succession d'espèces qui apparaissent relativement sélectives pendant la période « stable » d'un point de vue environnemental (été-automne). Malgré la dominance quantitative des sources de matière organique d'origine détritique (particulièrement en amont du gradient de salinité), le réseau trophique de l'estuaire de la Charente semble être supporté par les sources primaires « fraîches » : phytoplancton d'eau douce (*Daphnia* spp.), estuarien ou marin (*Acartia* spp. et *E. affinis* en aval), et microphytobenthos (*M. slabberi*).

Cette sélectivité importante pose le problème de la disparition ou de la diminution éventuelle de l'une des sources. À quel point la résilience du système estuarien Charentais pourrait-elle en être affectée ? Si par exemple des travaux d'aménagement dans l'estuaire aval conduisaient à une réduction significative des surfaces de vasières intertidales et de la production primaire microphytobenthique (endiguements, chenalisation), verrait-on les spectres trophiques de *M. slabberi* et d'*Acartia* spp. se rapprocher et ces deux espèces entrer en compétition pour une même ressource (phytoplancton) ? Assurément, des travaux de modélisation du réseau trophique de l'estuaire permettraient de tester ce type de scénario. Il conviendra pour cela d'affiner nos estimations de biomasses, de les compléter par des mesures locales de production, et de consolider nos informations sur les régimes alimentaires de certaines espèces, par exemple grâce à des approches multi-traceurs (biomarqueurs lipidiques...). Ceci confirme l'importance considérable des approches « fonctionnelles » en parallèle ou complément de la caractérisation structurelle des écosystèmes estuariens. Comme préconisé par Elliott et Quintino (2007), l'étude et le développement d'indices de qualité basés sur le couple « structure x fonction » pourrait être l'une des clefs pour contourner le problème de l'Estuarine Quality Paradox qui rend délicate toute distinction entre variabilité « naturelle » du système et variabilité induite par l'homme.

Ces résultats ont par ailleurs permis d'apporter des éléments de réponse aux questions posées à l'issue du chapitre 2 :

- Effectivement, les relations trophiques et la qualité variable du pool de matière organique à disposition des consommateurs planctoniques contribuent très clairement à la structuration spatiale et temporelle de cette communauté. *Eurytemora affinis* semble par exemple capable d'adapter son régime alimentaire à la diminution de la disponibilité du phytoplancton dans la zone de turbidité maximale en passant graduellement à un régime plus carnivore, vraisemblablement orienté sur le microzooplancton. *N. integer* apparaît nettement comme un prédateur de copépodes. Une nette ségrégation trophique (dans le temps et l'espace) a été mise en évidence pour les 5 taxons étudiés. C'est cette succession spatio-temporelle d'espèces ou d'assemblages d'espèces qui semble conduire à une multiplicité de voies trophiques et à l'optimisation de l'exploitation du pool de matière organique.
- *Daphnia* spp., bien qu'identifié comme taxon indicateur de la zone de turbidité maximale ne semble pas capable d'exploiter la matière organique disponible localement. Ces résultats semblent apporter un argument supplémentaire (fonctionnel) en faveur de l'existence d'un écotone qui contrôlerait les flux d'organismes et de matière en amont du gradient de salinité.

Il conviendra prochainement d'étendre l'analyse conduite ici à partir de 5 taxons zooplanctoniques à l'ensemble des composantes du réseau trophique de l'estuaire (macrofaune benthique, ichtyofaune) de la Charente, afin d'en reconstruire l'architecture et de vérifier s'il est possible de généraliser ces conclusions à l'ensemble des consommateurs.

L'utilisation d'un deuxième type de traceur (spectres acides gras par exemple) en parallèle à l'analyse des isotopes stables permettrait par ailleurs de lever certaines ambiguïtés sur l'origine de sources qui peuvent parfois présenter des compositions isotopiques similaires. Dans l'idéal, il conviendrait même de réaliser des analyses des rapports isotopiques de certains acides gras, caractéristiques par exemple des diatomées ou des flagellés.

Etat de contamination de l'écosystème estuarien de la Charente

Malgré des niveaux de contamination du biotope (sédiments, MES, masses d'eau) relativement bas, les organismes prélevés en Charente présentent globalement des concentrations métalliques du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres grands estuaires européens sous forte contrainte anthropique (Seine, Gironde, Escaut).

Les informations ainsi récoltées, couplées aux données de biomasses zooplanctoniques acquises au cours de cette étude permettront dans un avenir proche d'estimer les quantités de métaux fixées par les taxons dominants dans l'estuaire de la Charente. Des travaux de modélisation du transport hydro-sédimentaire dans l'estuaire, initialement prévus pour être conduits en parallèle de ce travail de thèse, devraient être réalisés prochainement. Ils permettront à terme d'estimer les volumes des différentes masses d'eau pour des conditions hydrologiques et tidales variées et autoriseront alors une extrapolation du bilan quantitatif par mètre cube à la totalité de l'estuaire. Les valeurs locales de productivité des principaux taxons zooplanctoniques et suprabenthiques devront être déterminées saisonnièrement afin de permettre une estimation des flux de métaux transitant par ces compartiments biologiques. Une estimation préliminaire indique qu'en moyenne moins de 2 g de Cd, 10 g de Pb et de V, 100 g de Cu et 1 kg de Zn seraient fixés dans l'estuaire par les deux copépodes et les 2 mysidacés dominants (moyenne pondérée à l'année, pour un volume total d'estuaire estimé entre Port-des-Barques et St-Savinien à environ 31 millions de m³ d'eau à mi-marée de coefficient 70, Com. Pers. J-Y Stanisière).

Notre approche intégrée (chapitres 2 et 3, structure x fonction sous contrôle environnemental) nous a permis d'identifier les périodes clefs du fonctionnement de l'écosystème de la Charente. Toutefois, en l'absence de données concernant les métaux dissous, il nous a été difficile d'établir un lien clair entre les concentrations métalliques mesurées dans les compartiments biotiques, le régime alimentaire ou plus généralement l'écologie des espèces considérées et les variations des paramètres environnementaux principaux. Ce type d'approche écosystémique de terrain reste néanmoins tout à fait pertinent et indispensable à mettre en œuvre en parallèle d'éventuelles expérimentations en conditions contrôlées visant à déterminer les voies et mécanismes d'accumulation des métaux dans les organismes. Ces approches terrain nécessiteront impérativement l'accès à des données de concentrations métalliques dans l'eau (dissous) pour permettre une meilleure compréhension des mécanismes de transfert des métaux dans le (ou les) réseau(x) trophique(s) estuarien(s).

Ceci renforce la nécessité des études transdisciplinaires pour aborder des questions aussi complexes que celles des flux de contaminants, dans des systèmes aussi dynamiques que les estuaires. Hydrodynamiciens, géophysiciens, géochimistes, écotoxicologues et écologues doivent travailler de concert (et pas seulement en parallèle sur un même objet d'étude). C'est d'ailleurs l'objectif du programme VOTR-TRAM auquel j'ai le plaisir de participer, qui vise à coupler les études des processus biologiques, géochimiques et hydrologiques pour mieux comprendre les transferts de polluants métalliques en zone côtière. Nous devrions pouvoir y comparer l'importance respective des estuaires de la Charente et de la Gironde dans les apports de Cd au bassin de Marennes-Oléron, et plus précisément pour notre part, évaluer le rôle respectif des réseaux trophiques planctoniques et benthiques (microbenthiques) dans le transport et le transfert de Cd (notamment jusqu'aux huîtres).

Parmi les autres perspectives envisageables sur le plan de la contamination métallique (et du couplage « traçage trophique - contamination métallique »), citons également le cas du programme Défi Cd. Pour sa partie « biologique », ce programme consiste en partie en des transplantations pour des périodes de trois mois, d'huîtres issues d'un même lot génétique (dans lesquelles sont dosés plusieurs éléments métalliques) sur un réseau de stations couvrant les estuaires de la Gironde, de la Charente et le bassin de Marennes-Oléron. J'ai eu la liberté de déterminer la composition isotopique en carbone et azote d'échantillons de muscles sur ces mêmes huîtres. Les données sont en cours d'analyse et devraient nous permettre (si la voie trophique s'avère au moins temporairement importante pour la contamination des huîtres) de faire le lien entre exposition aux contaminants dans le milieu naturel, influence des paramètres environnementaux, sources trophiques, concentrations métalliques dans les huîtres et réponse de différents biomarqueurs d'exposition.

On pourra également envisager en Charente d'étendre nos analyses à d'autres types de contaminants comme les polluants organiques: pesticides, molécules pharmaceutiques et surtout Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) qui peuvent être d'origine océanique (dégazage) ou continentale, et pourraient donc également constituer de bons traceurs en écologie estuarienne. Le principal problème de ce type d'analyses restant toutefois leur coût temporel et financier.

Vers une gestion intégrée de l'estuaire de la Charente et de son bassin versant ?

La particularité des écosystèmes estuariens, leur position d'interface entre continents et océans, leur rôle d'exutoire des bassins versants, implique la sensibilisation d'acteurs parfois très éloignés de l'objet « estuaire » pour en envisager une gestion efficace. C'est ainsi l'ensemble du bassin versant qui doit être sensibilisé et l'ensemble des usagers qui doivent être concertés (jusqu'à la frange côtière sous influence directe de l'estuaire).

L'estuaire de la Charente et son bassin versant de taille « raisonnable », ainsi que sa zone d'influence littorale pourrait être envisagés comme zone atelier, permettant de faire travailler de concert autour d'un même objet des scientifiques issus de disciplines variées (sociologie, géographie écologie...), des acteurs, des gestionnaires... C'est en quelque sorte ce qui est mis en œuvre à l'échelle de l'estuaire de la Seine par le biais du Groupement d'Intérêt Public Seine-Aval : une structure partenariale permettant de développer les coopérations entre collectivités publiques et partenaires privés.

Les contacts établis avec l'EPTB Charente vont dans le sens d'une telle coopération entre gestionnaires, scientifiques et acteurs.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A -

- AASER, H. F., JEPPESEN, E. & SONDERGAARD, M. (1995). Seasonal dynamics of the mysid *Neomysis integer* and its predation on the copepod *Eurytemora affinis* in a shallow hypertrophic brackish lake. *Marine Ecology Progress Series* **127**, 47-56.
- ABRIL, G., NOGUEIRA, M., ETCHEBER, H., CABEÇADAS, G., LEMAIRE, E. & BROGUEIRA, M. J. (2002). Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **54**, 241-262.
- ABSIL, M. C. P. & VAN SCHEPPINGEN, Y. (1996). Concentrations of Selected Heavy Metals in Benthic Diatoms and Sediment in the Westerschelde Estuary. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **56**, 1008-1015.
- ADMIRAAL, W., TUBBING, G. M. J. & BREEBAART, L. (1995). Effects of phytoplankton on metal partitioning in the lower River Rhine. *Water Research* **29**, 941-946.
- ALLAN, J. D., KINSLEY, T. G. & JAMES, M. C. (1976). Densities and production of copepods in the Rhode river subestuary of Chesapeake Bay. *Chesapeake Science* **17**, 86-92.
- AMIARD, J., AMIARD-TRIQUET, C. & METAYER, C. (1982). Distribution de quelques métaux (Cd, Cu, Pb, Zn) chez les organismes vivants de l'estuaire de la Loire et des zones côtières adjacentes. *Bulletin des Sociétés Naturelles de l'Ouest de la France* **4**, 153-167.
- AMIARD, J. C., AMIARD-TRIQUET, C., METAYER, C., MARCHAND, J. & FERRE, R. (1980). Etude du transfert de Cd, Pb, Cu et Zn dans les chaînes trophiques neritiques et estuariennes-I. Etat dans l'estuaire interne de la Loire (France) au cours de l'été 1978. *Water Research* **14**, 665-673.
- AMIARD-TRIQUET, C. & AMIARD, J. C. (1998). Influence of ecological factors on accumulation of metal mixtures. In *Metal Metabolism in Aquatic Environments* (ed. W. J. Langston, Bebianno, M.J.), pp. 351-386. Chapman & Hall, London.
- AMIARD-TRIQUET, C., METAYER, C. & AMIARD, J. C. (1980). Etude du transfert de Cd, Pb, Cu et Zn dans les chaînes trophiques neritiques et estuariennes--II. Accumulation biologique chez les poissons planctonophages. *Water Research* **14**, 1327-1332.
- AMIARD-TRIQUET, C., METAYER, C. & AMIARD, J. C. (1984). Technical recommendations for studying the biogeochemical cycle of trace metals. *REV. INST. OCEANOGR. MED* **73**, 27-34.
- AMINOT, A. & KEROUEL, R. (2004). *Marine ecosystem hydrology: parameters and analysis*. Ifremer, Plouzané, France.
- ANONYMOUS. (1959). Symposium on the classification of brackish waters. Venice 8-14th. *Archivio di oceanografia Limnologia* **11**.
- ATRILL, M. J. & RUNDLE, S. D. (2002). Ecotone or Ecocline: Ecological Boundaries in Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **55**, 929-936.

- AUDRY, S., BLANC, G., SCHÄFER, J., CHAILLOU, G. & ROBERT, S. (2006). Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2264-2282.
- AUDRY, S., SCHÄFER, J., BLANC, G. & JOUANNEAU, J.-M. (2004). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* **132**, 413-426.
- AUGUET, J., MONTANIÉ, H., DELMAS, D., HARTMANN, H. & HUET, V. (2005). Dynamic of Virioplankton Abundance and Its Environmental Control in the Charente Estuary (France). *Microbial Ecology* **50**, 337-349.
- AUGUET, J., MONTANIÉ, H. & LEBARON, P. (2006). Structure of Virioplankton in the Charente Estuary (France): Transmission Electron Microscopy versus Pulsed Field Gel Electrophoresis. *Microbial Ecology* **51**, 197-208.
- AUGUET, J.-C. (2005). Les virus de l'estuaire de la Charente et du bassin de Marennes-Oléron: dynamiques spatio-temporelles et interactions avec les communautés bactériennes. Ph.D. thesis, Université de La Rochelle, 192pp.
- AZÉMAR, F. (2007). L'écologie du zooplancton de l'estuaire de l'Escaut (Belgique). Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.

- B -

- BAEYENS, W., LEERMAKERS, M., GIETER, M. D., NGUYEN, H. L., PARMENTIER, K., PANUTRAKUL, S. & ELSKENS, M. (2005). Overview of trace metal contamination in the Scheldt estuary and effect of regulatory measures. *Hydrobiologia* **540**, 141-154.
- BAEYENS, W., LEERMAKERS, M., PAPINA, T., SAPRYKIN, A., BRION, N., NOYEN, J., DE GIETER, M., ELSKENS, M. & GOEYENS, L. (2003). Bioconcentration and biomagnification of mercury and methylmercury in North Sea and Scheldt Estuary fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **45**, 498-508.
- BARETTA, J. W. & MALSCHAERT, J. F. P. (1988). Distribution and abundance of the zooplankton of the Ems estuary (North Sea). *Netherlands Journal of Sea Research* **22**, 69-81.
- BAUDRIMONT, M., SCHÄFER, J., MARIE, V., MAURY-BRACHET, R., BOSSY, C., BOUDOU, A. & BLANC, G. (2005). Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas*, *Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France). *Science of The Total Environment* **337**, 265-280.
- BAUDRIMONT, M., SCHÄFER, J., MARIE, V., MAURY-BRACHET, R., BOSSY, C., DURRIEU, G., PALVADEAU, A., MANEUX, E., BOUDOU, A. & BLANC, G. (2003). Cadmium contamination of three bivalve species (oysters, cockles and clams) in Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France) : Geochemical survey and metal bioaccumulation kinetics. *J. Phys. IV France* **107**, 135-138.
- BEAUGRAND, G., IBANEZ, F. & REID, P. C. (2000). Spatial, seasonal and long-term fluctuations of plankton in relation to hydroclimatic features in the English Channel, Celtic Sea and Bay of Biscay. *Marine Ecology Progress Series* **200**, 93-102.

- BENZECRI, J.-P. (1973). *L'analyse des données. Tome 2: L'Analyse des Correspondances*. Dunod, Paris.
- BLANC, G., LAPAQUELLERIE, Y., MAILLET, N. & ANSCHUTZ, P. (1999). A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia* **410**, 331-341.
- BLANCHARD, G. F., AGION, T., GUARINI, J.-M., HERLORY, O. & RICHARD, P. (2006). Analysis of the short-term dynamics of microphytobenthos biomass on intertidal mudflats. Functioning of microphytobenthos in estuaries. *Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences*, 85-97.
- BLANCHARD, G. F., GUARINI, J.-M., BACHER, C. & HUET, V. (1998). Contrôle de la dynamique à court terme du microphytobenthos intertidal par le cycle exondation-submersion. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series III - Sciences de la Vie* **321**, 501-508.
- BLANCHARD, G. F., SIMON-BOUHET, B. & GUARINI, A. M. (2002). Properties of the dynamics of intertidal microphytobenthic biomass. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **82**, 1027-1028.
- BODINEAU, L., THOUMELIN, G., BEGHIN, V. & WARTEL, M. (1998). Particulate organic matter composition in the Estuarine Turbidity Maxima (ETM) of the Seine River estuary. *Hydrobiologia* **374**, 281-295.
- BOEUF, C. F. (1949). Observations sur le milieu fluviomarain de la Charente en période d'été. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **229**, 1253-1255.
- BOUILLON, S., MOHAN, P. C., SREENIVAS, N. & DEHAIRS, F. (2000). Sources of suspended organic matter and selective feeding by zooplankton in an estuarine mangrove ecosystem as traced by stable isotopes. *Marine Ecology-Progress Series* **208**, 79-92.
- BOUTIER, B., CHIFFOLEAU, J. F., AUGER, D. & TRUQUET, I. (1993). Influence of the Loire River on Dissolved Lead and Cadmium Concentrations in Coastal Waters of Brittany. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **36**, 133-145.
- BOUTIER, B., CHIFFOLEAU, J.-F., GONZALEZ, J.-L., LAZURE, P., AUGER, D. & TRUQUET, I. (2000). Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France). *Oceanologica Acta* **23**, 745-757.
- BRY, C. & HOFACK, P. (2004). Le bassin versant de la Charente: une illustration des problèmes posés par la gestion de l'eau. *Courrier de l'environnement de l'INRA* **52**, 81-96.
- BRYAN, G. W. (1984). Pollution due to heavy metals and compounds. *Marine Ecology* **5**, 1290-1331.
- BRYAN, G. W. & LANGSTON, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution* **76**, 89-131.
- BULGER, A. J., HAYDEN, B. P., MONACO, M. E., NELSON, D. M. & McCORMICK-RAY, M. G. (1993). Biologically-Based Estuarine Salinity Zones Derived From a Multivariate Analysis. *Estuaries* **16**, 311-322.

BURDLOFF, D., GASPARINI, S., SAUTOUR, B., ETCHEBER, H. & CASTEL, J. (2000). Is the copepod egg production in a highly turbid estuary (the Gironde, France) a function of the biochemical composition of seston? *Aquatic Ecology* **34**, 165-175.

BUSTAMANTE, P., BOCHER, P., CHÉREL, Y., MIRAMAND, P. & CAURANT, F. (2003). Distribution of trace elements in the tissues of benthic and pelagic fish from the Kerguelen Islands. *The Science of The Total Environment* **313**, 25-39.

- C -

CADENASSO, M. L., PICKETT, S. T. A., WEATHERS, K. C. & JONES, C. G. (2003). A framework for a theory of ecological boundaries. *Bioscience* **53**, 750-758.

CAETANO, M., VALE, C. & FALCAO, M. (2006). Particulate metal distribution in Guadiana estuary punctuated by flood episodes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **70**, 109-116.

CAÏNI, F. (2009). Mesures des métaux lourds dans les retombées atmosphériques et dans l'air ambiant autour de la SAFT de Nersac. Campagne de mesures 2009, pp. 19. ATMO Poitou-Charentes, Perigny / La Rochelle.

CARACO, N. F., LAMPMAN, G., COLE, J. J., LIMBURG, K. E., PACE, M. L. & FISCHER, D. (1998). Microbial assimilation of DIN in a nitrogen rich estuary: implications for food quality and isotope studies. *Marine Ecology Progress Series* **167**, 59-71.

CASTEL, J. (1993). Long-term Distribution of Zooplankton in the Gironde Estuary and its Relation with River Flow and Suspended Matter. *Cahiers de Biologie Marine* **34**, 145-163.

CASTEL, J. & FEURTET, A. (1992). Fecundity and mortality rates of the copepod *Eurytemora affinis* in the Gironde estuary. In *25th Europ. Mar. Biol. Symp.*, pp. 143-149. Olsen & Olsen, Fredensborg, Denmark.

CHIFFOLEAU, J.-F., AUGER, D., CHARTIER, E., MICHEL, P., TRUQUET, I., FICHT, A., GONZALEZ, J.-L. & ROMANA, L.-A. (2001). Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine estuary (France). *Estuaries and Coasts* **24**, 1029-1040.

CHIFFOLEAU, J.-F., COSSA, D., AUGER, D. & TRUQUET, I. (1994). Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* **47**, 145-158.

CHIFFOLEAU, J.-F. C. (2001). La contamination métallique. Programme Scientifique Seine Aval, fascicule 8. *Editions IFREMER*, 39 p.

CHINNERY, F. E. & WILLIAMS, J. A. (2004). The influence of temperature and salinity on *Acartia* (Copepoda: Calanoida) nauplii survival. *Marine Biology* **145**, 733-738.

CIFUENTES, L. A., SHARP, J. H. & FOGEL, M. I. (1988). Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnology & Oceanography* **33**, 1102-1115.

CLOERN, D. J. (2001). Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Marine Ecology Progress Series* **210**, 223-253.

- CLOERN, J. E., CANUEL, E. A. & HARRIS, D. (2002). Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography* **47**, 713-729.
- COLE, J. J., CARACO, N. F. & PEIERLS, B. L. (1992). Can phytoplankton maintain a positive balance in a turbid, freshwater, tidal estuary? *Limnology and Oceanography* **37**, 1608-1617.
- COLIJN, F., ADMIRAAL, W., BARETTA, J. W. & RUARDIJ, P. (1987). Primary production in a turbid estuary, the Ems-Dollard: field and model studies. *Continental Shelf Research* **7**, 1405-1409.
- COLIJN, F. & DE JONGE, V. N. (1984). Primary production of microphytobenthos in the Ems-Dollard Estuary. *Marine Ecology Progress Series* **14**, 185-196.
- COLLIER, R. & EDMOND, J. (1984). The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Progress In Oceanography* **13**, 113-199.
- COLLINGS, S. E., JOHNSON, M. S. & LEAH, R. T. (1996). Metal contamination of angler-caught fish from the Mersey Estuary. *Marine Environmental Research* **41**, 281-297.
- COMANS, R. N. J. & VAN DIJK, C. P. J. (1988). Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature* **336**, 151-154.
- COMBE, J.-P., LAUNEAU, P., CARRÈRE, V., DESPAN, D., MÉLÉDER, V., BARILLÉ, L. & SOTIN, C. (2005). Mapping microphytobenthos biomass by non-linear inversion of visible-infrared hyperspectral images. *Remote Sensing of Environment* **98**, 371-387.
- CONNELL, D. B. & SANDERS, J. G. (1999). Variation in cadmium uptake by estuarine phytoplankton and transfer to the copepod *Eurytemora affinis*. *Marine Biology* **133**, 259-265.
- COSSA, D., ELBAZ-POULICHET, F., GNASSIA-BARELLI, M. & ROMÉO, M. (1993). *Le plomb en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie*, Brest, France.
- COSTANZA, R., D'ARGE, R., DE GROOT, R., FARBER, S., GRASSO, M., HANNON, B., LIMBURG, K., NAEEM, S., O'NEILL, R. V., PARUELO, J., RASKIN, R. G., SUTTON, P. & VAN DEN BELT, M. (1997). The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature* **387**, 253-260.
- COUCH, C. A. (1989). Carbon and nitrogen stable isotopes of meiobenthos and their food resources. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **28**, 433-441.
- CREOCEAN & SOGREAH. (1993). Etude sur l'envasement du port de Rochefort. Tome 1 Rapport d'étude: Dynamique sédimentaire générale et mesures de réduction de l'envasement des bassins portuaires. Conseil Général de la Charente Maritime.
- CULLEN, J. T., LANE, T. W., MOREL, F. M. M. & SHERRELL, R. M. (1999). Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO₂ concentration. *Nature* **402**, 165-167.

- D -

- DALTO, A. G., GRÉMARE, A., DINET, A. & FICHET, D. (2006). Muddy-bottom meiofauna responses to metal concentrations and organic enrichment in New Caledonia South-West Lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **67**, 629-644.
- DAUVIN, J.-C. (2008). Effects of heavy metal contamination on the macrobenthic fauna in estuaries: The case of the Seine estuary. *Marine Pollution Bulletin* **57**, 160-169.
- DAUVIN, J. C. (2007). Paradox of estuarine quality: Benthic indicators and indices, consensus or debate for the future. *Marine Pollution Bulletin* **55**, 271-281.
- DAUVIN, J.-C., THIEBAUT, E. & WANG, Z. (1998). Short-term changes in the mesozooplanktonic community in the Seine ROFI (Region of Freshwater Influence)(eastern English Channel). *J. Plankton Res.* **20**, 1145-1167.
- DAVID, V. (2006). Dynamique spatio-temporelle du zooplancton dans l'estuaire de la Gironde et implications au sein du réseau trophique planctonique. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 344 pp.
- DAVID, V., CHARDY, P. & SAUTOUR, B. (2006). Fitting a predator-prey model to zooplankton time-series data in the Gironde estuary (France): Ecological significance of the parameters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **67**, 605-617.
- DAVID, V., SAUTOUR, B. & CHARDY, P. (2007). Successful colonization of the calanoid copepod *Acartia tonsa* in the oligo-mesohaline area of the Gironde estuary (SW France) - Natural or anthropogenic forcing? *Estuarine Coastal and Shelf Science* **71**, 429-442.
- DAVID, V., SAUTOUR, B., CHARDY, P. & LECONTE, M. (2005). Long-term changes of the zooplankton variability in a turbid environment: The Gironde estuary (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **64**, 171-184.
- DAVID, V., SAUTOUR, B., GALOIS, R. & CHARDY, P. (2006). The paradox high zooplankton biomass-low vegetal particulate organic matter in high turbidity zones: What way for energy transfer? *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **333**, 202-218.
- DE JONGE, V., ELLIOTT, M. & ORIVE, E. (2002). Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication. *Hydrobiologia* **475-476**, 1-19.
- DE JONGE, V. N. & VON BEUSEKOM, J. E. E. (1992). Contribution of resuspended microphytobenthos to total phytoplankton in the Ems estuary and its possible role for grazers. *Netherlands Journal of Sea Research* **30**, 91-105.
- DECHAMBENOY, C., PONTIER, L., SIROU, F. & VOUVÉ, J. (1977). Apports de la thermographie infrarouge aéroportée à la connaissance de la dynamique superficielle des estuaires (système Charente-Seudre-anse de l'Aiguillon). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series D* **284**, 1269-1272.
- DEEGAN, L. A. & GARRITT, R. H. (1997). Evidence for spatial variability in estuarine food webs. *Marine Ecology-Progress Series* **147**, 31-47.

- DEVREKER, D., SOUISSI, S. & SEURONT, L. (2004). Development and mortality of the first naupliar stages of *Eurytemora affinis* (Copepoda, Calanoida) under different conditions of salinity and temperature. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **303**, 31-46.
- DRIRE_POITOU-CHARENTES. (2009). Prévention des pollutions et des risques industriels Poitou-Charentes. Bilan 2008 - Edition 2009, pp. 58. Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement Poitou-Charentes.
- DU LAING, G., BOGAERT, N., TACK, F. M. G., VERLOO, M. G. & HENDRICKX, F. (2002). Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (*Pirata piraticus*) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. *The Science of The Total Environment* **289**, 71-81.
- DUCROTOY, J. P. (2010). *La restauration écologique des estuaires*. Editions TEC & DOC, Lavoisier, Paris, France.
- DUFRENE, M. & LEGENDRE, P. (1997). Species assemblages and indicator species: the need for a flexible asymmetrical approach. *Ecological Monographs* **67**, 345-366.
- DURRIEU, G., MAURY-BRACHET, R., GIRARDIN, M., ROCHARD, E. & BOUDOU, A. (2005). Contamination by heavy metals (Cd, Zn, Cu, and Hg) of eight fish species in the Gironde estuary (France). *Estuaries* **28**, 581-591.
- DYER, K. R. (1997). *Estuaries: a physical introduction, 2nd edition*. John Wiley, London, 195 pp.

- E -

- ELLIOTT, M. (2003). Biological pollutants and biological pollution--an increasing cause for concern. *Marine Pollution Bulletin* **46**, 275-280.
- ELLIOTT, M. & DE JONGE, V. N. (2002). The management of nutrients and potential eutrophication in estuaries and other restricted water bodies. *Hydrobiologia* **475-476**, 513-524.
- ELLIOTT, M. & DEWAILLY, F. (1995). The structure and components of European estuarine fish assemblages. *Aquatic Ecology* **29**, 397-417.
- ELLIOTT, M. & DUCROTOY, J.-P. (1991). *Estuaries and coasts: spatial and temporal intercomparisons*, Fredensborg, Denmark, 390pp
- ELLIOTT, M. & HEMINGWAY, K. (2002). *Fishes in Estuaries*. Blackwell, London, 656pp.
- ELLIOTT, M. & McLUSKY, D. S. (2002). The Need for Definitions in Understanding Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **55**, 815-827.
- ELLIOTT, M. & QUINTINO, V. (2007). The Estuarine Quality Paradox, Environmental Homeostasis and the difficulty of detecting anthropogenic stress in naturally stressed areas. *Marine Pollution Bulletin* **54**, 640-645.
- ELLIOTT, M., WHITFIELD, A. K., POTTER, I. C., BLABER, S. J. M., CYRUS, D. P., NORDLIE, F. G. & HARRISON, T. D. (2007). The guild approach to categorizing estuarine fish assemblages: a global review, vol. 8, pp. 241-268.

- EPTB_CHARENTE. (2009). Projet de schéma d'aménagement et de gestion des eaux du bassin versant de la Charente. Dossier de saisine., pp. 44. EPTB Charente. Institution interdépartementale pour l'aménagement du fleuve Charente et de ses affluents.
- ETCHEBER, H., TAILLEZ, A., ABRIL, G., GARNIER, J., SERVAIS, P., MOATAR, F. & COMMARIEU, M.-V. (2007). Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. *Hydrobiologia* **588**, 245-259.
- ETTAJANI, H., BERTHET, B., AMIARD, J. C. & CHEVOLOT, L. (2001). Determination of cadmium partitioning in microalgae and oysters: contribution to the assessment of trophic transfer. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **40**, 209-221.
- F -
- FAIRBRIDGE, R. W. (1980). The estuary: its definition and geochemical role. In *Chemistry and geochemistry of estuaries* (ed. E. Olausson and I. Cato), pp. 1-35. John Wiley, New-York.
- FALKOWSKI, P. G. (1991). Species variability in the fractionation of ^{13}C and ^{12}C by marine phytoplankton. *Journal of Plankton Research* **13**, 21-28.
- FENCHEL, T. (1972). Aspects of decomposer food chains in marine benthos. *Verb. dt. Zool. Ges* **65**, 14-23.
- FICHEZ, R., DENNIS, P., FONTAINE, M., F. & JICKELLS, T., D. (1993). Isotopic and biochemical composition of particulate organic matter in a shallow water estuary (Great Ouse, North Sea, England). *Marine Chemistry* **43**, 263-276.
- FICHEZ, R., JICKELLS, T. D. & EDMUNDS, H. M. (1992). Algal blooms in high turbidity, a result of the conflicting consequences of turbulence on nutrient cycling in a shallow water estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **35**, 577-592.
- FISHER, N. S., NOLAN, C. V. & FOWLER, S. W. (1991). Assimilation of metals in marine copepods and its biogeochemical implications. *Marine Ecology Progress Series* **71**, 37-43.
- FISHER, N. S., STUPAKOFF, I., SANUDO-WILHELMY, S., WANG, W. X., TEYSSIE, J. L., FOWLER, S. W. & CRUSIUS, J. (2000). Trace metals in marine copepods: a field test of a bioaccumulation model coupled to laboratory uptake kinetics data. *Marine Ecology-Progress Series* **194**, 211-218.
- FOCKEDEY, N. & MEES, J. (1999). Feeding of the hyperbenthic mysid *Neomysis integer* in the maximum turbidity zone of the Elbe, Westerschelde and Gironde estuaries. *Journal of Marine Systems* **22**, 207-228.
- FONTUGNE, M. R., JOUANNEAU & J. M. (1987). Modulation of the particulate organic carbon flux to the ocean by a macrotidal estuary: evidence from measurements of carbon isotopes in organic matter from the Gironde system. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **24**, 377-387.

- FRANCE, R. L. & PETERS, R. H. (1997). Ecosystem differences in the trophic enrichment of ^{13}C in aquatic food webs. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **54**, 1255-1258.
- FRANCIS, D. R., JUDE, D. J. & BARRES, J. A. (1998). Mercury distribution in the biota of a Great Lakes estuary: Old Woman Creek, Ohio. *Journal of Great Lakes Research* **24**, 595-607.
- FRANKIGNOULLE, M., ABRIL, G., BORGES, A., BOURGE, I., CANON, C., DELILLE, B., LIBERT, E. & THÉATHE, J.-M. (1998). Carbon Dioxide Emission from European Estuaries. *Science* **282**, 434-436.
- FRONEMAN, P. W. (2001). Feeding ecology of the mysid, *Mesopodopsis wooldridgei*, in a temperate estuary along the eastern seaboard of South Africa. *Journal of Plankton Research* **23**, 999-1008.
- FRONTIER, S. (1972). Calcul de l'erreur sur un comptage de zooplancton. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **8**, 121-132.
- FRY, B. & SHERR, E. B. (1984). $\delta^{13}\text{C}$ measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contributions in Marine Science* **27**, 13-47.
- G -
- GALOIS, R., RICHARD, P. & FRICOURT, B. (1996). Seasonal variations in suspended particulate matter in the Marennes-Oleron Bay, France, using lipids as biomarkers. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **43**, 335-357.
- GARNAUD, S., LESUEUR, P., LESOURD, S., POUPINET, N. & BRUN-COTTAN, J.-C. (2002). Characterisation of seasonal lithological variations of the superficial sediment in the eastern part of the Bay of Seine: impact of floods Seine River (France). *Comptes Rendus Geosciences* **334**, 323-330.
- GARNIER, J., BILLEN, G., EVEN, S., ETCHEBER, H. & SERVAIS, P. (2008). Organic matter dynamics and budgets in the turbidity maximum zone of the Seine Estuary (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **77**, 150-162.
- GASPARINI, S. & CASTEL, J. (1997). Autotrophic and heterotrophic nanoplankton in the diet of the estuarine copepods *Eurytemora affinis* and *Acartia bifilosa*. *Journal of Plankton Research* **19**, 877-890.
- GASPARINI, S., CASTEL, J. & IRIGOIEN, X. (1999). Impact of suspended particulate matter on egg production of the estuarine copepod, *Eurytemora affinis*. *Journal of Marine Systems* **22**, 195-205.
- GEARING, J. N., GEARING, P. J., RUDNICK, D. T., REQUEJO, A. G. & HUTCHINS, M. J. (1984). Isotopic variability of organic carbon in a phytoplankton-based, temperate estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1089-1098.
- GENESSEAUX, M. (1956). Le milieu fluvio-marin de l'estuaire de la Charente. D.E.S thesis, Facultés des Sciences de Paris.
- GOLDBERG, E. D. (1995). Emerging problems in the coastal zone for the twenty-first century. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 152-158.

- GONZALEZ, J. L. (1999). *Le cadmium: Comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme Scientifique Seine Aval, fascicule 10*. Editions IFREMER.
- GONZALEZ, J. L., BOUTIER, B., CHIFFOLEAU, J. F., AUGER, D., NOEL, J. & TRUQUET, I. (1991). Distribution of Cd and Hg in the Bay of Marennes-Oleron. *Oceanologica Acta* **14**, 559-568.
- GONZALEZ, J. L., THOUVENIN, B., DANGE, C., CHIFFOLEAU, J. F. & BOUTIER, B. (2006). Role of Particle Sorption Properties in the Behavior and Speciation of Trace Metals in Macrotidal Estuaries: The Cadmium Example. In *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 5H *Estuaries*, pp. 265-301.
- GONZÁLEZ-DÁVILA, M. (1995). The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. *Marine Chemistry* **48**, 215-236.
- GOOSEN, N. K., KROMKAMP, J., PEENE, J., VAN RIJSWIJK, P. & VAN BREUGEL, P. (1999). Bacterial and phytoplankton production in the maximum turbidity zone of three European estuaries: the Elbe, Westerschelde and Gironde. *Journal of Marine Systems* **22**, 151-171.
- GOROKHOVA, E. & HANSSON, S. (1999). An experimental study on variations in stable carbon and nitrogen isotope fractionation during growth of *Mysis mixta* and *Neomysis integer*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **56**, 2203-2210.
- GOULLETQUER, P. & HERAL, M. (1997). Marine molluscan production trends in France: from fisheries to aquaculture in: Mackenzie Jr., C.L. et al. (1997). In *The history, present condition and future of the molluscan fisheries of North and Central America and Europe Volume 3, Europe*. NOAA Technical Report NMFS, 129, pp. 137-164.
- GRAY, J. S. (2002). Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin* **45**, 46-52.
- GREENWOOD, M. (2007). Nekton community change along estuarine salinity gradients: Can salinity zones be defined? *Estuaries and Coasts* **30**, 537-542.
- GROBBELAAR, J. U. (1985). Phytoplankton productivity in turbid waters, vol. 7, pp. 653-663.
- GROBBELAAR, J. U. (1985). Phytoplankton productivity in turbid waters. *Journal of Plankton Research* **7**, 653-663.
- H -
- HAMERLYNCK, O. & MEES, J. (1991). Temporal and spatial structure in the hyperbenthic community of a shallow coastal area and its relation to environmental variables. *Oceanologica Acta* **11**, 205-212.
- HATJE, V., BIRCH, G. F. & HILL, D. M. (2001). Spatial and Temporal Variability of Particulate Trace Metals in Port Jackson Estuary, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **53**, 63-77.

- HÉDOUIN, L., BUSTAMANTE, P., CHURLAUD, C., PRINGAULT, O., FICHEZ, R. & WARNAU, M. (2009). Trends in concentrations of selected metalloids and metals in two bivalves from the coral reefs in the SW lagoon of New Caledonia. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **72**, 372-381.
- HEINLE, D. R., USTACH, J. F. & FLEMER, D. A. (1977). Detritus as food for estuarine copepods. *Marine Biology* **40**, 341-353.
- HEIP, C. H. R., GOOSEN, N. K., HERMAN, P. M. J., KROMKAMP, J., MIDDELBURG, J. J. & SOETAERT, K. (1995). Production and consumption of biological particles in temperate tidal estuaries. In *Oceanography and Marine Biology - an Annual Review*, vol. 33. *Oceanography and Marine Biology*, pp. 1-149.
- HIR, P., FICHT, A., JACINTO, R., LESUEUR, P., DUPONT, J.-P., LAFITE, R., BRENON, I., THOUVENIN, B. & CUGIER, P. (2001). Fine sediment transport and accumulations at the mouth of the Seine estuary (France). *Estuaries and Coasts* **24**, 950-963.
- HOOK, S. E. & FISHER, N. S. (2001). Reproductive toxicity of metals in calanoid copepods. *Marine Biology* **138**, 1131-1140.
- HUMMEL, H., MOERLAND, G. & BAKKER, C. (1988). The concomitant existence of a typical coastal and a detritus food chain in the Westerschelde estuary. *Hydrobiological Bulletin* **22**, 35-41.

- I -

- IRIGOIEN, X. & CASTEL, J. (1995). Feeding rates and productivity of the copepod *Acartia bifilosa* in a highly turbid estuary; the Gironde (SW France). *Hydrobiologia* **311**, 115-125.
- IRIGOIEN, X. & CASTEL, J. (1997). Light Limitation and Distribution of Chlorophyll Pigments in a Highly Turbid Estuary: the Gironde (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **44**, 507-517.
- IRIGOIEN, X., CASTEL, J. & GASPARINI, S. (1996). Gut clearance rate as predictor of food limitation situations. Application to two estuarine copepods: *Acartia bifilosa* and *Eurytemora affinis*. *Marine Ecology Progress Series* **131**, 159-163.
- IRVINE, K., SNOOK, D. & MOSS, B. (1995). Life histories of *Neomysis integer*, and its copepod prey, *Eurytemora affinis*, in a eutrophic and brackish shallow lake. *Hydrobiologia* **304**, 59-76.

- J -

- JARDINE, T. D., KIDD, K. A. & FISK, A. T. (2006). Applications, considerations, and sources of uncertainty when using stable isotope analysis in ecotoxicology. *Environmental Science & Technology* **40**, 7501-7511.
- JARMAN, W. M., HOBSON, K. A., SYDEMAN, W. J., BACON, C. E. & MCLAREN, E. B. (1996). Influence of Trophic Position and Feeding Location on Contaminant Levels in the Gulf of the Farallones Food Web Revealed by Stable Isotope Analysis. *Environmental Science & Technology* **30**, 654-660.
- JASSBY, A. D., CLOERN, J. E. & POWELL, T. M. (1993). Organic-Carbon Sources and Sinks in San-Francisco Bay - Variability Induced by River Flow. *Marine Ecology-Progress Series* **95**, 39-54.

- JASSBY, A. D., KIMMERER, W. J., MONISMITH, S. G., ARMOR, C., CLOERN, J. E., POWELL, T. M., SCHUBEL, J. R. & VENDLINSKI, T. J. (1995). Isohaline Position as a Habitat Indicator for Estuarine Populations. *Ecological Applications* **5**, 272-289.
- JERLING, H. L. & WOOLDRIDGE, T. H. (1995). Feeding of two mysid species on plankton in a temperate South African estuary. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **188**, 243-259.
- JOUANNEAU, J. M., BOUTIER, B., CHIFFOLEAU, J. F., LATOUCHE, C. & PHILIPPS, I. (1990). Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: behaviour and flow. *Science of the Total Environment* **97/98**, 465-479.

- K -

- KEHRIG, H. A., PALERMO, E. F. A., SEIXAS, T. G., BRANCO, C. W. C., MOREIRA, I. & MALM, O. (2009). Trophic transfer of methylmercury and trace elements by tropical estuarine seston and plankton. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **85**, 36-44.
- KEHRIG, H. D. A., COSTA, M., MOREIRA, I. & MALM, O. (2001). Methylmercury and total mercury in estuarine organisms from Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research* **8**, 275-279.
- KERSTEN, M. & SMEDES, F. (2002). Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* **4**, 109-115.
- KIMMERER, W. J. (2002). Effects of freshwater flow on abundance of estuarine organisms: physical effects or trophic linkages? *Marine Ecology Progress Series* **243**, 39-55.
- KNAUER, G. A. & MARTIN, J. H. (1973). Seasonal variations of cadmium, copper, manganese, lead, and zinc in water and phytoplankton in Monterey Bay, California. *Limnology and Oceanography* **18**, 597-604.
- KOPCZYNSKA, E. E., GOEYENS, L., SEMENEH, M. & DEHAIRS, F. (1995). Phytoplankton composition and cell carbon distribution in Prydz Bay, Antarctica: relation to organic particulate matter and its $\delta^{13}\text{C}$ values. *Journal of Plankton Research* **17**, 685-707.
- KRAEPIEL, A. M. L., CHIFFOLEAU, J.-F., MARTIN, J.-M. & MOREL, F. M. M. (1997). Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1421-1436.
- KROMKAMP, J., PEENE, J., RIJSWIJK, P., SANDEE, A. & GOOSEN, N. (1995). Nutrients, light and primary production by phytoplankton and microphytobenthos in the eutrophic, turbid Westerschelde estuary (The Netherlands). *Hydrobiologia* **311**, 9-19.
- KUKERT, H. & RIEBESELL, U. (1998). Phytoplankton carbon isotope fractionation during a diatom spring bloom in a Norwegian fjord. *Marine Ecology Progress Series* **173**, 127-138.

- L -

- LAFFARGUE, P., LAGARDÈRE, F., RIJNSDORP, A. D., FILLON, A. & AMARA, R. (2007). Growth performances of juvenile sole *Solea solea* under environmental constraints of embayed nursery areas. *Aquatic Living Resources* **20**, 213-221.
- LANDAJO, A., ARANA, G., DE DIEGO, A., ETXEBARRIA, N., ZULOAGA, O. & AMOUROUX, D. (2004). Analysis of heavy metal distribution in superficial estuarine sediments (estuary of Bilbao, Basque Country) by open-focused microwave-assisted extraction and ICP-OES. *Chemosphere* **56**, 1033-1041.
- LANE, T. W. & MOREL, F. M. M. (2000). A biological function for cadmium in marine diatoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **97**, 4627-4631.
- LANE, T. W., SAITO, M. A., GEORGE, G. N., PICKERING, I. J., PRINCE, R. C. & MOREL, F. M. M. (2005). Biochemistry A cadmium enzyme from a marine diatom. *Nature* **435**, 42-42.
- LANGSTON, W. J., POPE, N. D., JONAS, P. J. C., NIKITIC, C., FIELD, M. D. R., DOWELL, B., SHILLABEER, N., SWARBRICK, R. H. & BROWN, A. R. (2010). Contaminants in fine sediments and their consequences for biota of the Severn Estuary. *Marine Pollution Bulletin* **61**, 68-82.
- LAWSON, N. M. & MASON, R. P. (1998). Accumulation of mercury in estuarine food chains. *Biogeochemistry* **40**, 235-247.
- LE PAPE, O., CHAUVET, F., MAHÉVAS, S., LAZURE, P., GUÉRAULT, D. & DÉSAUNAY, Y. (2003). Quantitative description of habitat suitability for the juvenile common sole (*Solea solea*, L.) in the Bay of Biscay (France) and the contribution of different habitats to the adult population. *Journal of Sea Research* **50**, 139-149.
- LEBRETON, B. (2009). Analyse de la structure et du fonctionnement du réseau trophique d'un herbier par approche multi-traceurs: traçage isotopique naturel et profils acides gras. Cas de l'herbier intertidal de *Zoostera noltii* du bassin de Marennes-Oléron, France. Ph.D. thesis, Université de La Rochelle, 219pp.
- LEE, B.-G., GRISCOM, S. B., LEE, J.-S., CHOI, H. J., KOH, C.-H., LUOMA, S. N. & FISHER, N. S. (2000). Influences of Dietary Uptake and Reactive Sulfides on Metal Bioavailability from Aquatic Sediments. *Science* **287**, 282-284.
- LEE, J. G. & MOREL, F. M. M. (1995). Replacement of zinc by cadmium in marine phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series* **127**, 305-309.
- LEE, J. G., ROBERTS, S. B. & MOREL, F. M. M. (1995). Cadmium: A nutrient for the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography* **40**, 1056-1063.
- LEMAIRE, E., ABRIL, G., DE WIT, R. & ETCHEBER, H. (2002). Distribution of phytoplankton pigments in nine European estuaries and implications for an estuarine typology. *Biogeochemistry* **59**, 5-23.
- LESUTIENE, J., GOROKHOVA, E., GASIUNAITE, Z. R. & RAZINKOVAS, A. (2007). Isotopic evidence for zooplankton as an important food source for the mysid *Paramysis lacustris* in the Curonian Lagoon, the South-Eastern Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **73**, 73-80.

- LI, Y.-H., BURKHARDT, L. & TERAOKA, H. (1984). Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1879-1884.
- LIVINGSTON, B. E. (1903). The distribution of the upland societies of Kent County, Michigan. *Botanical Gazette* **15**, 3223-3239.
- LOBRY, J., DAVID, V., PASQUAUD, S., LEPAGE, M., SAUTOUR, B. & ROCHARD, E. (2008). Diversity and stability of an estuarine trophic network. *Marine Ecology Progress Series* **358**, 13-25.
- LOCARNINI, S. J. P. & PRESLEY, B. J. (1996). Mercury concentrations in benthic organisms from a contaminated estuary. *Marine Environmental Research* **41**, 225-239.
- LONERAGAN, N. R. & BUNN, S., E. (1999). River flows and estuarine ecosystems: Implications for coastal fisheries from a review and a case study of the Logan River, southeast Queensland. *Australian Journal of Ecology* **24**, 431-440.
- LORENZEN, C. J. (1967). Determination of chlorophyll and phaeophytin: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography* **12**, 343-346.
- LOTZE, H. K., LENIHAN, H. S., BOURQUE, B. J., BRADBURY, R. H., COOKE, R. G., KAY, M. C., KIDWELL, S. M., KIRBY, M. X., PETERSON, C. H. & JACKSON, J. B. C. (2006). Depletion, Degradation, and Recovery Potential of Estuaries and Coastal Seas. *Science* **312**, 1806-1809.
- LUENGEN, A. C., RAIMONDI, P. T. & FLEGAL, A. R. (2007). Contrasting biogeochemistry of six trace metals during the rise and decay of a spring phytoplankton bloom in San Francisco Bay. *Limnology and Oceanography* **52**, 1112-1130.
- LUOMA, S. N., VAN GEEN, A., LEE, B. G. & CLOERN, J. E. (1998). Metal uptake by phytoplankton during a bloom in South San Francisco Bay: Implications for metal cycling in estuaries. *Limnology and Oceanography* **43**, 1007-1016.
- M -
- MACINTYRE, H., GEIDER, R. & MILLER, D. (1996). Microphytobenthos: The ecological role of the "secret garden" of unvegetated, shallow-water marine habitats. I. Distribution, abundance and primary production. *Estuaries and Coasts* **19**, 186-201.
- MARQUES, S., PARDAL, M., PEREIRA, M., GONÇALVES, F., MARQUES, J. & AZEITEIRO, U. (2007). Zooplankton distribution and dynamics in a temperate shallow estuary. *Hydrobiologia* **587**, 213-223.
- MARQUES, S. C., AZEITEIRO, U. M., MARQUES, J. C., NETO, J. M. & PARDAL, M. A. (2006). Zooplankton and ichthyoplankton communities in a temperate estuary: spatial and temporal patterns. *Journal of Plankton Research* **28**, 297-312.
- MARTIN, J. M. & WINDOM, H. L. (1991). Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements. *Ocean margin processes in global change*, 45-67.

- MARTINEAU, C., VINCENT, W. F., FRENETTE, J. J. & DODSON, J. J. (2004). Primary consumers and particulate organic matter: Isotopic evidence of strong selectivity in the estuarine transition zone. *Limnology and Oceanography* **49**, 1679-1686.
- MARTINO, M., TURNER, A., NIMMO, M. & MILLWARD, G. E. (2002). Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry* **77**, 171-186.
- MASON, A. Z. & JENKINS, K. D. (1995). Metal detoxification in aquatic organisms. In *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems* (ed. A. Tessier and D. R. Turner), pp. 479-608. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- MCCUTCHAN, J. H., LEWIS, W. M., KENDALL, C. & McGRATH, C. C. (2003). Variation in trophic shift for stable isotope ratios of carbon, nitrogen, and sulfur. *Oikos* **102**, 378-390.
- MCLUSKY, D. (1993). Marine and estuarine gradients — An overview. *Aquatic Ecology* **27**, 489-493.
- MCLUSKY, D. S. & ELLIOTT, M. (2004). *The Estuarine Ecosystem: Ecology, Threats and Management (third ed.)*, third edition. Oxford University Press, Oxford, 222pp.
- MEESE, J., FOCKEY, N. & HAMERLYNKCK, O. (1995). Comparative study of the hyperbenthos of three European estuaries. *Hydrobiologia* **311**, 153-174.
- MIDDELBURG, J. J. & NIEUWENHUIZE, J. (2000). Uptake of dissolved inorganic nitrogen in turbid, tidal estuaries. *Marine Ecology Progress Series* **192**, 79-88.
- MIDDELBURG, J. J. & HERMAN, P. M. J. (2007). Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry* **106**, 127-147.
- MINAGAWA, M. & WADA, E. (1984). Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains: further evidence and the relation between ^{15}N and animal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1135-1140.
- MIRAMAND, P., BENTLEY, D., GUARY, J. C. & BRYLINSKI, J. M. (1993). Role of plankton on the biogeochemical cycle of cadmium and vanadium in the eastern area of the Bay of Seine: first results. *oceanologica Acta* **16**, 625-632.
- MIRAMAND, P., FICHET, D., BENTLEY, D., GUARY, J.-C. & CAURANT, F. (1998). Concentrations en métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) observées le long du gradient de salinité dans le réseau trophique pélagique de l'estuaire de la Seine. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **327**, 259-264.
- MIRAMAND, P., GUYOT, T., HUET, V. & PIGEOT, J. (2001). Le Cadmium dans les espèces planctoniques et suprabenthiques collectées dans l'estuaire et dans le panache de la Gironde. VIIème Colloque International, Océanographie du golfe de Gascogne, Biarritz, 4-6 Avril 2000., IFREMER, actes de colloque 31. 289-296.
- MIRAMAND, P., GUYOT, T., RYBARCZYK, H., ELKAIM, B., MOUNY, P., DAUVIN, J.-C. & BESSINETON, C. (2001). Contamination of the Biological Compartment in the Seine Estuary by Cd, Cu, Pb, and Zn. *Estuaries* **24**, 1056-1065.
- MIRAMAND, P., PIGEOT, J., GUYOT, T. & FICHET, D. (1999). Ecotoxicologie intégrée: de l'espèce à l'écosystème. *Océanis* **25**.

- MODERAN, J., BOUVAIS, P., DAVID, V., LE NOC, S., SIMON-BOUHET, B., NIQUIL, N., MIRAMAND, P. & FICHET, D. (In press). Zooplankton Community Structure In A Highly Turbid Environment (Charente Estuary, France): Spatio-Temporal Patterns And Environmental Control. *Estuarine Coastal and Shelf Science*.
- MOREL, F. M. M., HUDSON, R. J. M. & PRICE, N. M. (1991). Limitation of productivity by trace metals in the sea. *Limnology & Oceanography* **36**, 1742-1755.
- MOREL, F. M. M. & PRICE, N. M. (2003). The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science* **300**, 944-947.
- MORGAN, C. A., CORDELL, J. R. & SIMENSTAD, C. A. (1997). Sink or swim? Copepod population maintenance in the Columbia River estuarine turbidity-maxima region. *Marine Biology* **129**, 309-317.
- MORRIS, A. W. (1986). Removal of trace metals in the very low salinity region of the Tamar Estuary, England. *Science of The Total Environment* **49**, 297-304.
- MOUNEYRAC, C., BERTHET, B. & AMIARD, J. C. (1999). Cd distribution in the tissues of oysters (*Crassostrea gigas*) exposed chronically *in situ*. *Water, Air and Soil Pollution* **112**, 187-196.
- MOUNY, P. & DAUVIN, J.-C. (2002). Environmental control of mesozooplankton community structure in the Seine estuary (English Channel). *Oceanologica Acta* **25**, 13-22.
- MOUNY, P., DAUVIN, J. C., BESSINETON, C., ELKAIM, B. & SIMON, S. (1998). Biological components from the Seine estuary: first results. *Hydrobiologia* **373-374**, 333-347.
- MUNARON, D., DUBERNET, J. F., DELMAS, F., STANISIERE, J. Y., SCRIBE, P., FEUNTEUN, E. & MIRAMAND, P. (2006). Assessment of the quantities of herbicides and nutrients brought down by the river Charente to the coast and modelling of the dispersion of atrazine in the Marennes-Oléron Bay. *Cahiers De Biologie Marine* **47**, 85-92.

- N -

- NIEUWENHUIZE, J., POLEY-VOS, C. H., AKKER, A. H. V. D. & DELFT, W. V. (1991). Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soils, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *The Analyst* **116**, 347-351.
- NÓBREGA, J. A., TREVIZAN, L. C., ARAÚJO, G. C. L. & NOGUEIRA, A. R. A. (2002). Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57**, 1855-1876.
- NOLTING, R. F., HELDER, W., DE BAAR, H. J. W. & GERRINGA, L. J. A. (1999). Contrasting behaviour of trace metals in the Scheldt estuary in 1978 compared to recent years. *Journal of Sea Research* **42**, 275-290.

- O -

- OKSANEN, J., KINDT, R., LEGENDRE, P., O'HARA, B., SIMPSON, G. L., SOLYMOS, P., STEVENS, M. H. H. & WAGNER, H. (2008). vegan: Community Ecology Package. R package version 1.15-0.

OWENS, R. E., BALLS, P. W. & PRICE, N. B. (1997). Physicochemical processes and their effects on the composition of suspended particulate material in estuaries: Implications for monitoring and modelling. *Marine Pollution Bulletin* **34**, 51-60.

- P -

PAALMAN, M. A. A. & VAN DER WEIJDEN, C. H. (1992). Trace metals in suspended matter from the Rhine/Meuse estuary. *Netherlands Journal of Sea Research* **29**, 311-321.

PAEZ-OSUNA, F., FRIAS-ESPERICUETA, M. G. & OSUNA-LOPEZ, J. I. (1995). Trace metal concentrations in relation to season and gonadal maturation in the oyster *Crassostrea iridescens*. *Marine Environmental Research* **40**, 19-31.

PALMER LOCARNINI, S. J. & PRESLEY, B. J. (1996). Mercury concentrations in benthic organisms from a contaminated estuary. *Marine Environmental Research* **41**, 225-239.

PARSONS, T. R., TAKAHASHI, M. & HARGRAVE, B. (1977). *Biological oceanographic processes 2nd*. Pergamon Press, New York.

PASQUAUD, S., DAVID, V., LOBRY, J., GIRARDIN, M., SAUTOUR, B. & ELIE, P. (2010). Exploitation of trophic resources by fish under stressful estuarine conditions. *Marine Ecology Progress Series* **400**, 207-219.

PASQUAUD, S., PILLET, M., DAVID, V., SAUTOUR, B. & ELIE, P. (2010). Determination of fish trophic levels in an estuarine system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **86**, 237-246.

PEREIRA, M. E., ABREU, S., COELHO, J. P., PATO, P., PARDAL, M. A. & DUARTE, A. C. (2008). Influence of tidal resuspension on seston lithogenic and biogenic partitioning in shallow estuarine systems: Implications for sampling. *Marine Pollution Bulletin* **56**, 348-354.

PETERSON, B. J., HOWARTH, R. W. & GARRITT, R. H. (1985). Multiple Stable Isotopes Used to Trace the Flow of Organic Matter in Estuarine Food Webs. *Science* **227**, 1361-1363.

PIGEOT, J. (2001). Approche écosystémique de la contamination métallique du compartiment biologique benthique des littoraux Charentais: exemple du bassin de Marennes-Oléron. Ph.D. thesis, Université de La Rochelle, 315pp.

PIGEOT, J., MIRAMAND, P., GUYOT, T., SAURIAU, P. G., FICHET, D., LE MOINE, O. & HUET, V. (2006). Cadmium pathways in an exploited intertidal ecosystem with chronic cadmium inputs (Marennes-Oleron, Atlantic coast, France). *Marine Ecology Progress Series* **307**, 101-114.

POTTER, I. C., CHUWEN, B. M., HOEKSEMA, S. D. & ELLIOTT, M. (2010). The concept of an estuary: a definition that incorporates systems which can become closed to the ocean and hypersaline. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **87**, 497-500.

POWER, M., ATTRILL, M. J. & THOMAS, R. M. (1999). Heavy metal concentration trends in the Thames Estuary. *Water research* **33**, 1672-1680.

PRICE, N. M. & MOREL, F. M. M. (1990). Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature* **344**, 658-660.

PRITCHARD, D. W. (1967). What is an estuary: a physical viewpoint. *Estuaries* **83**, 3-5
American association for Advancement of Science, Washington.

- R -

R Development Core Team (2008). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.

RAILLARD, O. & MENESGUEN, A. (1991). Modélisation de la production de l'huître *Crassostrea gigas* du bassin de Marennes-Oléron (France). Etude de l'influence des apports de Nitrates du fleuve Charente sur la production primaire et ostréicole. *CIEM Conseil International pour l'Exploration de la mer*.

RAINBOW, P. S. (2002). Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environmental Pollution* **120**, 497-507.

RAVAIL-LEGRAND, B. (1993). Incidences du débit de la Charente sur la capacité biotique du bassin ostréicole de Marennes-Oléron. PhD thesis thesis, Univ. Nantes, 171 pp.

RAVAIL-LEGRAND, B., HÉRAL, M., MAESTRINI, S. & ROBERT, J. M. (1988). Incidence du débit de la Charente sur la capacité biotique du bassin ostréicole de Marenne-Oléron. *Journal de Recherche Océanographique* **13**, 48-52.

REINFELDER, J. R. & FISHER, N. S. (1991). The Assimilation of Elements Ingested by Marine Copepods. *Science* **251**, 794-796.

REINFELDER, J. R., FISHER, N. S., LUOMA, S. N., NICHOLS, J. W. & WANG, W. X. (1998). Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach. *The Science of the Total Environment* **219**, 117-135.

REMANE, A. (1934). Die Brackwasserfauna. *Zoologischer Anzeiger (Suppl.)* **7**, 34-74.

RICHARD, P., RIERA, P. & GALOIS, R. (1997). Temporal variations in the chemical and carbon isotope compositions of marine and terrestrial organic inputs in the bay of Marennes-Oleron, France. *Journal of Coastal Research* **13**, 879-889.

RIERA, P. (1995). Origine et devenir de la matière organique dans un écosystème estuarien à vocation

conchylicole. Application du traçage isotopique naturel. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1, 214pp.

RIERA, P. & RICHARD, P. (1996). Isotopic Determination of Food Sources of *Crassostrea gigas* Along a Trophic Gradient in the Estuarine Bay of Marennes-Oléron. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **42**, 347-360.

RIERA, P. & RICHARD, P. (1997). Temporal variation of delta C-13 in particulate organic matter and oyster *Crassostrea gigas* in Marennes-Oleron Bay (France): Effect of freshwater inflow. *Marine Ecology Progress Series* **147**, 105-115.

RILEY, G. A. (1963). Organic aggregates in sea water and the dynamics of their formation and utilization. *Limnology and Oceanography* **8**, 373-381.

RUELLET, T. & DAUVIN, J.-C. (2008). Biodiversité des invertébrés aquatiques de la partie orientale de la baie et de l'estuaire de Seine : la base de données CISA, deux siècles d'observations. *Comptes Rendus Biologies* **331**, 481-488.

- S -

- SALVADOR, F. (1976). Etudes de quelques paramètres chimiques de la qualité des eaux dans l'estuaire de la Charente. Thèse de 3ème cycle thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris VI.
- SAURIAU, P. G. (1987). Les Mollusques non-cultivés du bassin de Marennes-Oléron: quantification et répartition géographique des stocks. *Haliotis* **16**, 527-541.
- SAUTOUR, B. & CASTEL, J. (1993). Distribution of zooplankton populations in Marennes-Oléron Bay (France), structure and grazing impact of copepod communities. *Oceanologica acta* **16**, 279-290.
- SAUTOUR, B. & CASTEL, J. (1995). Comparative spring distribution of zooplankton in three macrotidal European estuaries. *Hydrobiologia* **311**, 139-151.
- SAUTOUR, B. & CASTEL, J. (1995). Spring zooplankton distribution and production of the copepod *Euterpina acutifrons* in Marennes-Oléron Bay (France). *Hydrobiologia* **310**, 163-175.
- SAUTOUR, B. & CASTEL, J. (1998). Importance of microzooplanktonic crustaceans in the coastal food chain: Bay of Marennes-Oléron, France. *Oceanologica Acta* **21**, 105-112.
- SAUTOUR, B. & CASTEL, J. (1999). Grazing activity of mesoplanktonic copepods in a shallow bay during an algal spring bloom (Marennes-Oléron Bay, France). *Journal of the Marine Biological Association of the UK* **79**, 73-84.
- SAVOYE, N., AMINOT, A., TRÉGUER, P., FONTUGNE, M., NAULET, N. & KÉROUEL, R. (2003). Dynamics of particulate organic matter $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ during spring phytoplankton blooms in a macrotidal ecosystem (Bay of Seine, France). *Marine Ecology Progress Series* **255**, 27-41.
- SCHÄFER, J., BLANC, G., LAPAQUELLERIE, Y., MAILLET, N., MANEUX, E. & ETCHEBER, H. (2002). Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Marine Chemistry* **79**, 229-242.
- SCHIMMELMANN, A. & DENIRO, M. J. (1986). Stable isotopic studies on chitin. II. The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios in arthropod chitin. *Contributions in Marine Science* **29**, 113-130.
- SEGAR, D. A., COLLINS, J. D. & RILEY, J. P. (1971). The distribution of the major and some minor elements in marine animals. *Journal of the Marine Biological Association of the U.K.* **51**, 131-136.
- SIEGEL, S. & CASTELLAN, N. J. (1988). *Nonparametric statistics for the behavioral sciences (2nd ed)*. McGraw-Hill, New-York.
- SOETAERT, K. & VAN RIJSWIJK, P. (1993). Spatial and temporal patterns of the zooplankton in the Westerschelde Estuary. *Marine Ecology Progress Series* **97**, 47-59.
- SØRENSEN, T. A. (1948). A method of establishing groups of equal amplitude in plant sociology based on similarity of species content, and its application to analyses of the vegetation on Danish commons. *Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Biologiske Skrifter* **5**, 1-34.

- SOTTOLICHIO, A. & CASTAING, P. (1999). A synthesis on seasonal dynamics of highly-concentrated structures in the Gironde estuary. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **329**, 795-800.
- SOUISSI, S., YAHIA-KEFI, O. D. & YAHIA, M. N. D. (2000). Spatial characterization of nutrient dynamics in the Bay of Tunis (south-western Mediterranean) using multivariate analyses: consequences for phyto- and zooplankton distribution. *Journal of Plankton Research* **22**, 2039-2059.
- STIEPEN, J. C., MALONE, T. C. & CHERVIN, M. B. (1981). Copepod communities in the estuary and coastal plume of the Hudson river. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **13**, 131-142.
- STRONKHORST, J., VOS, P. C. & MISDORP, R. (1994). Trace metals, PCBs, and PAHs in benthic (epipelagic) diatoms from intertidal sediments; a pilot study. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **52**, 818-824.
- SUZUKI, R. & SHIMODAIRA, H. (2006). pvclust: Hierarchical clustering with p-values via Multiscale Bootstrap Resampling. R package version 1.2-0.

- T -

- TACKX, M., HERMAN, P. M. J., GASPARINI, S., IRIGOIEN, X., BILLIONES, R. & DARO, M. H. (2003). Selective feeding of *Eurytemora affinis* (Copepoda, Calanoida) in temperate estuaries: model and field observations. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **56**, 305-311.
- TACKX, M. L. M., DE PAUW, N., VAN MIEGHEM, R., AZEMAR, F., HANNOUTI, A., VAN DAMME, S., FIERS, F., DARO, N. & MEIRE, P. (2004). Zooplankton in the Schelde estuary, Belgium and The Netherlands. Spatial and temporal patterns. *Journal of Plankton Research*. **26**, 133-141.
- TAYLOR, C. (1993). The zooplankton of the forth estuary. *Aquatic Ecology* **27**, 87-99.
- TER BRAAK, C. J. F. (1986). Canonical correspondence analysis: a new eigenvector method for multivariate direct gradient analysis. *Ecology* **67**, 1167-1179.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**, 844-851.
- TESSON, M. (1973). Aspects dynamiques de la sédimentation dans la baie de Marennes-Oléron (France). Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux 1.
- THOMAS, K. V. & HILTON, M. J. (2004). The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin* **49**, 436-444.
- THORNTON, S. F. & McMANUS, J. (1994). Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **38**, 219-233.
- TURNER, A. (1996). Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry* **54**, 27-39.

- TURNER, A. & MILLWARD, G. E. (2002). Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **55**, 857-883.
- TURNER, A., MILLWARD, G. E. & MORRIS, A. W. (1991). Particulate metals in five major North Sea estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **32**, 325-346.
- TURNER, A., NIMMO, M. & THURESSON, K. A. (1998). Speciation and sorptive behaviour of nickel in an organic-rich estuary (Beaulieu, Uk). *Marine Chemistry* **63**, 105-118.
- TWINING, B. S. & FISHER, N. S. (2004). Trophic transfer of trace metals from protozoa to mesozooplankton. *Limnology and Oceanography* **49**, 28-39.

- U -

- UNCLES, R. J., STEPHENS, J. A. & SMITH, R. E. (2002). The dependence of estuarine turbidity on tidal intrusion length, tidal range and residence time. *Continental Shelf Research* **22**, 1835-1856.
- USERO, J., IZQUIERDO, C., MORILLO, J. & GRACIA, I. (2003). Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Environment International* **29**, 949-956.

- V -

- VAN DEN MEERSCHE, K., VAN RIJSWIJK, P., SOETAERT, K. & MIDDELBURG, J. J. (2009). Autochthonous and allochthonous contributions to mesozooplankton diet in a tidal river and estuary: Integrating carbon isotope and fatty acid constraints. *Limnology and Oceanography* **54**, 62-74.
- VAN DER MAAREL, E. (1990). Ecotones and ecoclines are different. *Journal of Vegetation Science* **1**, 135-138.
- VAN DER MAAREL, E. & WESTHOFF, V. (1964). The vegetation of dunes near Oostvoorne, Netherlands. *Wentia* **12**, 1-61.
- VANDER ZANDEN, M. J. & RASMUSSEN, J. B. (2001). Variation in ¹⁵N and ¹³C trophic fractionation: implications for aquatic food web studies. *Limnology & Oceanography* **46**, 2061-2066.
- VIEIRA, L., AZEITEIRO, U., RE, P., PASTORINHO, R., MARQUES, J. C. & MORGADO, F. (2003). Zooplankton distribution in a temperate estuary (Mondego estuary southern arm: Western Portugal). *Acta Oecologica, Proceedings of the Plankton Symposium, Espinho, Portugal* **24**, S163-S173.
- VIITASALO, M., VUORINEN, I. & SAESMAA, S. (1995). Mesozooplankton dynamics in the northern Baltic Sea: implications of variations in hydrography and climate. *Journal of Plankton Research* **17**, 1857-1878.
- VINCENT, W. F., DODSON, J. J., BERTRAND, N. & FRENETTE, J. J. (1996). Photosynthetic and bacterial production gradients in a larval fish nursery: the St. Lawrence River transition zone. *Marine Ecology Progress Series* **139**, 227-238.
- VON VAUPEL-KLEIN, J. C. & WEBER, R. E. (1975). Distribution of *Eurytemora affinis* (Copepoda: Calanoida) in relation to salinity: in situ and laboratory observations. *Netherlands Journal of Sea Research* **9**, 297-310.

- W -

- WAGNER, C. M. (1999). Expression of the estuarine species minimum in littoral fish assemblages of the lower Chesapeake Bay tributaries. *Estuaries* **22**, 304-312.
- WAINRIGHT, S. & FRY, B. (1994). Seasonal variation of the stable isotopic compositions of coastal marine plankton from Woods Hole, Massachusetts and Georges Bank. *Estuaries and Coasts* **17**, 552-560.
- WANG, W.-X. & DEI, R. C. H. (2001). Effects of major nutrient additions on metal uptake in phytoplankton. *Environmental Pollution* **111**, 233-240.
- WHITE, J. R. & ROMAN, M. R. (1992). Seasonal study of grazing by metazoan zooplankton in the mesohaline Chesapeake Bay. *Marine Ecology Progress Series* **86**, 251-251.
- WHITFIELD, M. (2001). Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean. In *Advances in Marine Biology*, vol. Volume 41, pp. 1-128. Academic Press.
- WIHITTAKER, R. H. (1960). Vegetation of the Siskiyou mountains, Oregon and California. *Ecological Monographs* **30**, 279-338.
- WILSON, J. G. (2002). Productivity, Fisheries and Aquaculture in Temperate Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **55**, 953-967.
- WINKLER, G., MARTINEAU, C., DODSON, J., J., VINCENT, W., F. & JOHNSON, L., E. . (2007). Trophic dynamics of two sympatric mysid species in an estuarine transition zone. *Marine Ecology Progress Series* **332**, 171-187.
- WRIGHT, P. & MASON, C. F. (1999). Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England. *The Science of the Total Environment* **226**, 139-156.

- Y -

- YARROW, M. & MARÍN, V. (2007). Toward Conceptual Cohesiveness: a Historical Analysis of the Theory and Utility of Ecological Boundaries and Transition Zones. *Ecosystems* **10**, 462-476.
- YENTSCH, C. S. & MENZEL, D. W. (1963). A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep-Sea Research* **10**, 221-231.

- Z -

- ZHOU, J. L., FILEMAN, T. W., EVANS, S., DONKIN, P., LLEWELLYN, C., READMAN, J. W., MANTOURA, R. F. C. & ROWLAND, S. J. (1998). Fluoranthene and pyrene in the suspended particulate matter and surface sediments of the Humber estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin* **36**, 587-597.
- ZHOU, J. L., LIU, Y. P. & ABRAHAMS, P. W. (2003). Trace metal behaviour in the Conwy estuary, North Wales. *Chemosphere* **51**, 429-440.

- ZWOLSMAN, J. J. G., VAN ECK, B. T. M. & VAN DER WEIJDEN, C. H. (1997). Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1635-1652.
- ZWOLSMAN, J. J. G. & VAN ECK, G. T. M. (1999). Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry* **66**, 91-111.

L'estuaire de la Charente : structure de communauté et écologie trophique zooplanctonique, approche écosystémique de la contamination métallique

Les estuaires sont des systèmes hautement dynamiques où interagissent des processus biogéochimiques complexes qui influent sur le devenir de la matière organique et non organique. La confrontation des eaux fluviales et marines induit des changements rapides des principaux facteurs structurant la distribution des organismes vivants et gouvernant la spéciation de certains éléments traces entre phase particulaire et dissoute, ex : gradient de salinité, teneurs en matières en suspension (MES). Ce travail vise à étudier l'estuaire de la Charente, principal fleuve influençant le bassin de Marennes-Oléron (première zone ostreicole française) afin (i) de caractériser la structure de la communauté zooplanctonique en relation avec les paramètres environnementaux, (ii) le fonctionnement de la base du réseau trophique de l'estuaire (identification des sources de matière organique exploitée par les organismes zooplanctoniques et suprabenthiques) et (iii) d'établir un état de contamination par les métaux des compartiments biotiques.

L'estuaire de la Charente se distingue par des concentrations en MES extrêmement élevées, présentant néanmoins une contribution importante de la matière organique (efflorescence phytoplanctonique printanière en zone mésosaline et production microphytobenthique). La zone de turbidité maximale semble correspondre à un écotone qui contrôle les flux de matière organique et la distribution des organismes. Le mélange physique des particules issues des systèmes dulcicoles et marins adjacents à l'estuaire avec cette forte charge de matériel resuspendu conduit à une homogénéisation des signatures isotopiques et métalliques particulières en été et automne le long du gradient de salinité. Les quatre assemblages zooplanctoniques identifiés sont structurés spatialement par la salinité et la concentration en MES et temporellement par les variations de température et de débit fluvial. Malgré la dominance quantitative du matériel détritique au sein du pool de matière organique particulaire (MOP), il semble que les 5 taxons planctoniques ou suprabenthiques dominants étudiés (*Eurytemora affinis*, *Acartia* spp., *Daphnia* spp., *Neomysis integer*, *Mesopodopsis slabberi*) présentent une sélectivité importante vis-à-vis de sources primaires distinctes. Cette succession spatio-temporelle d'espèces sélectives conduit à une multiplication des flux trophiques et semble ainsi optimiser à l'échelle annuelle l'exploitation de la MOP disponible.

Les concentrations en Cd, Cu, Hg, Pb, V et Zn ont par ailleurs été mesurées dans près de 40 taxons estuariens (zooplancton, benthos, poissons). Malgré des concentrations en métaux dissous et particulaires plus faibles que dans les grands estuaires européens subissant une pression anthropique importante (Seine, Gironde), les niveaux de contamination mesurés dans les différents compartiments biotiques semblent globalement équivalents. Les événements brefs (crue hivernale, efflorescence phytoplanctonique printanière) altèrent toutefois fortement ce schéma général en modifiant les sources primaires de matière organique disponibles et les concentrations métalliques particulières (Cd notamment).

Mots-clés : estuaire, zooplancton, salinité, matières en suspension, matière organique particulaire, traçage isotopique naturel, éléments traces métalliques

The Charente estuary : zooplankton community structure and trophic ecology, ecosystem approach to metal contamination

Estuaries are highly dynamic systems where complex biogeochemical greatly affect the fate of organic and non-organic matter. The physical mixing of freshwater and saltwater leads to high variability in the main drivers controlling organisms distribution and trace metals partitioning between the particulate and dissolved phases: *eg.* salinity gradient, suspended particulate matter concentration (SPM). This work aims thus at studying the Charente estuary, which is the main river discharging into the Marennes-Oléron Bay (first oyster producing area in France) in order to (i) characterize the zooplankton community structure and relate it to the main environmental parameters, (ii) identify the main organic matter sources contributing to the functioning of the planktonic food web and (iii) to characterize contamination of the biological compartment of this estuary.

Although being one of the most turbid estuaries in Europe, the Charente estuary displays quite high organic matter contribution, especially through a spring phytoplankton bloom in the mesohaline area and microphytobenthic production. The maximum turbidity zone (MTZ) displays some ecotonal characteristics, controlling both organic matter fluxes and organisms distribution. The physical mixing of terrestrially and marine derived particles within the high load of resuspended estuarine particles leads to quite homogeneous isotopic and metallic signatures in particles all along the salinity gradient during summer and autumn. Salinity and SPM concentration significantly controls the spatial distribution of the four zooplankton assemblages identified while temperature and river discharge controls their temporal variations. Despite the quantitative dominance of terrestrially derived detrital organic matter, the five dominant planktonic and suprabenthic taxa studied (*Eurytemora affinis*, *Acartia* spp., *Daphnia* spp., *Neomysis integer*, *Mesopodopsis slabberi*) display strong selectivity toward different organic matter sources. At the annual scale, the exploitation of the available stock of organic matter seems optimized by this spatio-temporal succession of selective species that leads to multiple trophic pathways.

In addition, the concentrations of Cd, Cu, Hg, Pb, V and Zn were measured in nearly 40 estuarine taxa (zooplankton, benthos, fishes). Although particulate and dissolved metal concentrations were somewhat low as compared to those measured in highly impacted European estuaries (Seine, Gironde), the contamination levels recorded in these biotic compartments were of the same order of magnitude. Moreover, brief events such as high water levels and phytoplankton blooms greatly affect this overall pattern by modifying the available organic matter sources and particulate trace metals concentrations (especially Cd).

Key words: estuary, zooplankton salinity, suspended particulate matter, particulate organic matter, stable isotope, trace metals