



**HAL**  
open science

# La matière organique particulaire dans les systèmes côtiers : composition, dynamique et forçages à l'échelle multi-systémique

Camilla Liénart

## ► To cite this version:

Camilla Liénart. La matière organique particulaire dans les systèmes côtiers : composition, dynamique et forçages à l'échelle multi-systémique. Géochimie. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0255 . tel-01552291

**HAL Id: tel-01552291**

**<https://theses.hal.science/tel-01552291>**

Submitted on 2 Jul 2017

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET ENVIRONNEMENTS

SPÉCIALITÉ : Biogéochimie et écosystèmes

**Camilla LIENART**

---

**La matière organique particulière dans les  
systèmes côtiers : composition, dynamique et  
forçages à l'échelle multi-systémique**

---

Sous la direction de Nicolas SAVOYE  
co-direction Richard MICHALET

Soutenue le 08 décembre 2016

Devant le jury composé de :

Mme Mireille HARMELIN-VIVIEN, DR CNRS, Institut Méditerranéen d'Océanologie, Marseille	Rapporteur
Mr Steven BOUILLON, Associate Professor, University of Leuven, Belgique	Rapporteur
Mr Laurent CHAUVAUD, DR CNRS, Institut Universitaire Européen de la Mer, Brest	Examineur
Mr Tarik MEZIANE, Professeur, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris	Jury Invité
Mr Nicolas SAVOYE, Physicien adjoint CNAP-SCOA, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
Mr Richard MICHALET, Professeur, Université de Bordeaux	Co-directeur de thèse



## **Avant-Propos**

### *Contexte de l'étude*

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Nicolas SAVOYE et Richard MICHALET à la Station Marine d'Arcachon, au sein de l'équipe ECOBIOC (ECologie et BIOgéochimie des systèmes Côtiers) de l'UMR EPOC (UMR, CNRS 5805, Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux).

Ce travail de recherche est en lien direct avec le projet MOSLIT (la Matière Organique particulière dans les Systèmes LITtoraux : composition, dynamique et forçages) qui a bénéficié d'un financement EC2CO-DRIL (Dynamique et Réactivité des Interfaces Littorales) sur les années 2014 et 2015. Il s'appuie sur les données, la logistique et l'infrastructure du réseau SOMLIT (Service d'Observation en Milieu LITtoral, INSU, CNRS) ainsi que sur le projet régional PERMALA-LIGA (Région Aquitaine, Agence de l'eau Adour-Garonne). La bourse de thèse provenait d'une allocation de recherche du ministère de l'Education nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

La grande majorité des sorties terrain dédiées au projet MOSLIT ont pu être réalisées grâce à l'appui technique des équipes du SOMLIT. Les projets MOSLIT et SOMLIT ont bénéficié des services des navires de station et côtiers de la Flotte Océanographique Française (CNRS, INSU) ainsi que de leurs équipages. Une partie des analyses isotopiques de ce projet ont été réalisées par les laboratoires et stations marines engagés dans le SOMLIT à savoir : la Station Biologique de Roscoff (CNRS, UPMC, FR2424), le LIENSs de La Rochelle (UMR, CNRS 7266, Littoral ENvironnement et Sociétés) et le MIO de Marseille (UMR, CNRS 7294, IRD, AMU, UTLN, Institut Méditerranéen d'Océanologie).

Une collaboration avec le professeur Tarik MEZIANE, responsable de l'équipe RESAQUA (souRce et tranSfert de la matière organique en milieu AQUAtique) de l'UMR BOREA (UMR, MNHN, CNRS 7208, UPMC, IRD 207, UCN, UA, Biologie des ORganismes et Ecosystèmes Aquatiques) à Paris a également été entreprise afin de mener à bien l'analyse des acides gras.

Ce travail a bénéficié de la contribution d'étudiant(e)s en stage ayant participé principalement aux analyses en laboratoire, à l'analyse des données et au développement méthodologique :

- Paco RODRIGUEZ-TRESS, en formation SIG, Idgeo, Toulouse. Durée : 2 mois. « Protocole d'analyse de l'utilisation des sols dans les bassins versants français dans le cadre du programme MOSLIT » sous la direction de Nicolas SAVOYE et Vincent HANQUIEZ.
- Pierre RAMOND, en Master 2 Sciences de la Terre et Environnement, Ecologie, Spécialité Océanographie, Université de Bordeaux. Durée : 6 mois. « Qualité de la matière organique particulaire dans les systèmes côtiers et littoraux : variabilité spatio-temporelle et forçages » sous la direction de Nicolas SAVOYE, Camilla LIENART et Valérie DAVID.
- Carla LABARTHE, en Licence 2 Sciences et Technologies, Santé Mention Sciences de la Vie, Université de Bordeaux. Durée : 2 mois. « Analyse isotopique et élémentaire des producteurs primaires du benthos » sous la direction de Nicolas SAVOYE et Camilla LIENART.
- Clémentine SÉGUIGNE, en Master 1 Évolution, Patrimoine Naturel et Sociétés, Mention Biodiversité, Ecologie, Evolution. Durée : 2 mois. « Etude de l'origine de la matière organique particulaire dans les systèmes côtiers à l'aide d'une approche acides gras » sous la direction de Tarik MEZIANE et Camilla LIENART.

### *Valorisation scientifique*

Deux chapitres de cette thèse font actuellement l'objet de trois publications scientifiques en premier auteur : une acceptée (Chapitre II, Partie 2), une soumise (Chapitre II, Partie 1) et une en cours de finalisation (Chapitre IV). Le Chapitre III sera réécrit *a posteriori* sous forme d'article. Certaines parties de ce travail sont également liées à deux publications en tant que coauteur. Ce travail a également été présenté lors de conférences nationales (3) et internationales (3) (orales et/ou posters) en premier auteur ou coauteur.

Publications en premier auteur :

- **Liénart C**, Susperregui N, Rouaud V, Cavalheiro J, David V, Del Amo Y, Duran R, Lauga B, Monperrus M, Pigot T, Bichon S, Charlier K, Savoye N (2016). Dynamics of particulate organic matter in a coastal system characterized by the occurrence of marine mucilage – a stable isotope study. *J. of Sea Res.* Vol. 116: 12-22. DOI, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seares.2016.08.001>
- **Liénart C**, Savoye N, Bozec Y, Breton E, Conan P, David V, Feunteun E, Grangeré K, Kerhervé P, Lebreton B, Lefebvre S, L'Helguen S, Mousseau L, Raimbault P, Richard P, Riera P, Sauriau P-G, Schaal G, Aubert F, Aubin S, Bichon S, Boinet C, Bourasseau L, Bréret M, Caparros J, Cariou T, Charlier K, Claquin P, Cornille V, Corre A-M, Costes L, Crispi O, Crouvoisier M, Czamanski M, Del Amo Y, Derriennic H, Dindinaud F, Durozier M, Hanquiez V, Nowaczyk A, Devesa J, Ferreira S, Fornier M, Garcia F, Garcia N, Geslin S, Grossteffan E, Gueux A, Guillaudeau J, Guillou G, Joly O, Lachaussée N, Lafont M, Lamoureux J, Lecuyer E, Lehodey J-P, Lemeille D, Leroux C, Macé E, Maria E, Pineau P, Petit F, Pujo-Pay M, Rimelin-Maury P, Sultan E (soumis). Dynamics of particulate organic matter composition in coastal systems: a spatio-temporal study at multi-systems scale. *Prog. Oceanogr.*
- **Liénart C**, David V, Ramon P, Savoye N, and SOMLIT Team. (en prép.). Forcings of particulate organic matter composition in coastal systems: a spatio-temporal study at multi-systems scale. *Prog. Oceanogr.*

Publications en co-auteur :

- Savoye N, David V, **Liénart C**, Dubois S, Béchade M, de Lary de Latour H, Aubert F, Aubin S, Bichon S, Boinet C, Bourasseau L, Bozec Y, Bréret M, Breton E, Caparros J, Cariou T, Charlier K, Claquin P, Conan P, Corre A-M, Costes L, Del Amo Y, Derriennic H, Dindinaud F, Devesa J, Durozier M, Etcheber H, Ferreira S, Feunteun E, Fornier M, Garcia F, Garcia N, Geslin S, Gorse L, Grangeré K, Grossteffan E, Gueux A, Guillaudeau J, Guillou G, Joly O, Lachaussée N, Lafont M, Lamoureux J, Lebreton B, Lecuyer E, Lehodey J-P, Lemeille D, Leroux C, L'Helguen S, Macé E, Maria E, Mousseau M, Nowaczyk A, Petit F, Pineau P, Raimbault P, Rimelin-Maury P, Sauriau P-G, Sultan E,

Tortajada S. (soumis). Estimating phytoplankton  $\delta^{13}\text{C}$  in aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.* : Methods

- Ramond P, Savoye N, **Liénart C**, David V, and SOMLIT Team. (en prép.). Characteristics of particulate organic matter in coastal systems: spatio-temporal variability at multi-systems scale. *Biogeosciences*.

#### Conférences internationales :

- **Liénart C**, Susperregui N, Bichon S, Rouaud V, Monperrus M, Charlier K, Thiao Layel L, Bourrasseau L, Del Amo Y, Savoye N. 2014. Origin of particulate organic matter (POM) in a system characterized by seasonal high occurrence of viscous material. *XIVth International Symposium on Oceanography of the Bay of Biscay (ISOBAY), 11-13 June 2014*, Bordeaux, France. Présentation orale.
- **Liénart C**, Savoye N, Bozec Y, Breton E, Conan P, David V, Feunteun E, Grangeré K, Kerhervé P, Lebreton B, Lefebvre S, L'Helguen S, Mousseau L, Raimbault P, Richard P, Riera P, Sauriau P-G, Schaal G, Aubert F, Beaugeard L, Bichon S, Bourrasseau L, Bréret M, Cariou T, Charlier K, Claquin P, Cornille V, Corre A-M, Costes L, Czamanski M, Dindinaud F, Del Amo Y, Derriennic H, Ferreira S, Fornier M, Garcia F, Garcia N, Grossteffan E, Gueux A, Guillou G, Guyon F, Jourde J, Lachaussée N, Lafont M, Lagadec V, Lamoureux J, Lecuyer E, Lehodey J-P, Leroux C, Macé E, Maria E, Nowaczyk A, Parra M, Petit F, Pineau P, Rigaut-Jalabert F, Rimmelin-Maury P, Ruiz Gonzales Lamiri V, Seuront L, Sultan E. 2016. Dynamics and forcings of particulate organic matter composition in coastal systems: a spatio-temporal study at multi-systems scale. *ECSA 56 Coastal systems in transition, 4-7 September 2016*, Bremen, Germany. Présentation orale.
- Savoye N, Aubin S, Aubert F, Beaugeard L, Béchade M, Bichon S, Bourrasseau L, Bozec Y, Bréret M, Breton E, Cariou T, Charlier K, Claquin P, Conan P, Cornille V, Corre A-M, Costes L, Czamanski M, David V, Del Amo Y, de Lary de Latour H, Derriennic H, Dindinaud F, Ferreira S, Feunteun E, Fornier M, Garcia F, Garcia N, Gorse L, Grangeré K, Grossteffan E, Gueux A, Guillou G, Guyon F, Jolly O, Jourde J, Lachaussée N, Lafont M, Lagadec V, Lamoureux J, Lebreton B, Lecuyer E, Lehodey J-P, Leroux C, L'Helguen S, **Liénart C**, Macé E, Maria E, Mousseau L, Nowaczyk A, Parra M, Petit F, Pineau P,

Raimbault P, Rimmelin-Maury P, Ruiz Gonzales Lamiri V, Sauriau P-G, Seuront L, Susperregui N, Sultan E, Tortajada S. 2016. Estimating phytoplankton  $\delta^{13}C$  in aquatic systems. *ECSA 56 Coastal systems in transition, 4-7 September 2016*, Bremen, Germany. Poster.

Conférences nationales :

- **Liénart C**, Savoye N, Bozec Y, Breton E, Conan P, David V, Feunteun E, Grangeré K, Kerhervé P, Lebreton B, Lefebvre S, L'Helguen S, Mousseau L, Raimbault P, Richard P, Riera P, Sauriau P-G, Schaal G, Aubert F, Beaugeard L, Bichon S, Bourasseau L, Bréret M, Cariou T, Charlier K, Claquin P, Cornille V, Corre A-M, Costes L, Czamanski M, Dindinaud F, Del Amo Y, Derriennic H, Ferreira S, Fournier M, Garcia F, Garcia N, Grossteffan E, Gueux A, Guillou G, Guyon F, Jourde J, Lachaussée N, Lafont M, Lagadec V, Lamoureux J, Lecuyer E, Lehodey J-P, Leroux C, Macé E, Maria E, Nowaczyk A, Parra M, Petit F, Pineau P, Rigaut-Jalabert F, Rimmelin-Maury P, Ruiz Gonzales Lamiri V, Seuront L, Sultan E. 2016. Composition et dynamique de la Matière Organique Particulaire (MOP) dans les systèmes côtiers : une étude spatio-temporelle à l'échelle multisystème. *Journée scientifique nationale du SOMLIT 2016, 29 septembre 2016*, Dinard, France. Présentation Orale.
- **Liénart C**, Ramond P, David V, Savoye N et les équipes SOMLIT. 2015. Qualité et quantité de la matière organique particulaire dans les écosystèmes côtiers et littoraux : variabilité spatio-temporelle et forçages. *Journée scientifique nationale du SOMLIT 2015, 17 septembre 2016*, Banyuls-sur-mer, France. Présentation Orale.
- **Liénart C**, Susperregui N, Rouaud V, Cavalheiro J, David V, Del Amo Y, Duran R, Lauga B, Monperrus M, Pigot T, Bichon S, Charlier K, Savoye N. 2014. Composition et forçages de la matière organique particulaire (MOP) dans un système caractérisé par l'apparition saisonnière de mucilage marin. *Conférence SFIsotrace, 8-12 septembre 2014*, Brest, France. Présentation orale.



## **La matière organique particulaire dans les systèmes côtiers : composition, dynamique et forçages à l'échelle multi-systémique**

Les systèmes côtiers pélagiques sont caractérisés par de multiples apports de matière organique particulaire (MOP) d'origine autochtone (phytoplancton) ou allochtone (continentale, benthique) dont la variabilité spatiale et temporelle peut être forte. L'objectif de ma thèse était 1) de quantifier la composition de la MOP des systèmes côtiers pélagiques, 2) de déterminer les forçages à sa dynamique spatio-temporelle et 3) d'investiguer le lien entre bactéries et composition de la MOP. Cette étude a été menée sur douze systèmes (estuaire, lagune, rias, baies, littoraux) distribués sur les trois façades maritimes françaises, en combinant rapports isotopiques et élémentaires (composition), acides gras (lien MOP-bactéries) et statistiques multivariées (forçages).

A l'échelle multi-systémique et/ou intra-systémique, deux grands gradients sont observés :

- un gradient côte (plus forte contribution continentale et benthique) – large (MOP phytoplanctonique), principalement lié à l'hydrodynamique sédimentaire (débits des fleuves, remise en suspension du matériel benthique) et à la proximité des sources allochtones
- un gradient Sud (présence de MOP issue de la diazotrophie) – Nord (absence de cette MOP), en lien avec le statut trophique (oligo vs méso/eutrophie) des systèmes.

La saisonnalité de la dynamique temporelle de la composition de la MOP est fortement variable selon les sites. Elle est généralement plus forte près de la côte et plus faible au large et en zone amont de l'estuaire étudié. Cette dynamique est également reliée à l'hydrodynamique sédimentaire.

Enfin, l'étude a révélé que la biomasse bactérienne est principalement associée à la MOP continentale et benthique.

**Mots clefs :** matière organique particulaire, systèmes côtiers, forçages, échelle multi-systémique, isotopes stables, acides gras.



## **Particulate organic matter in coastal systems: composition, dynamics and forcings at multi-system scale**

Pelagic coastal systems are characterized by multiple inputs of particulate organic matter (POM) from autochthonous (phytoplankton) and allochthonous (continental, benthic) origin whose spatial and temporal variability can be high. The aims of my PhD were to 1) quantify POM composition in pelagic coastal systems, 2) determine the forcings to its spatio-temporal dynamics and 3) investigate the link between bacteria and POM composition. This study was conducted on twelve systems (estuary, lagoon, bays, rias, littoral) distributed over the three maritime facades of France by combining the use of elemental and isotopic ratios (composition), fatty acids (POM-bacteria link) and multivariate analysis (forcings).

At multi-systems and/or intra-system scale, two main gradients are observed:

- an inshore (higher continental and benthic contribution) - offshore gradient (phytoplanktonic POM) mainly related to hydrodynamics and sedimentary hydrodynamics (river flow, resuspension of benthic material) and to the proximity to allochthonous sources
- a South (POM related to diazotrophy) – North (absence of this POM) gradient, associated to the trophic status (oligo vs meso/eutrophy) of the studied systems.

The seasonality of spatio-temporal dynamics of POM composition is highly variable depending on the station. It is in general higher near the coast and lower offshore and upstream in the studied estuary. This dynamic is also strongly associated to sedimentary hydrodynamics.

Finally, this study highlight that bacterial biomass is mainly associated to continental and benthic POM.

**Keywords:** Particulate organic matter composition, coastal systems, forcings, multisystem scale, stables isotopes, fatty acids



*« Être heureux, c'est apprendre à choisir. Non seulement les plaisirs appropriés mais aussi sa voie, son métier, sa manière de vivre et d'aimer. Choisir ses loisirs, ses amis, les valeurs sur lesquelles fonder sa vie. Bien vivre, c'est apprendre à ne pas répondre à toutes les sollicitations, à hiérarchiser ses priorités. L'exercice de la raison permet une mise en cohérence de notre vie en fonction des valeurs ou des buts que nous poursuivons. Nous choisissons de satisfaire tel plaisir ou de renoncer à tel autre parce que nous donnons un sens à notre vie , et ce, aux deux acceptions du terme : nous lui donnons à la fois une direction et une signification. »*

*Sénèque*



## Remerciements

Comme à toute fin, l'heure est venue de remercier les personnes qui m'ont accompagné sur le chemin de cette thèse et de dire au revoir, non sans une pointe de nostalgie, à ces trois années Bordelaises...

Je tiens à remercier en premier lieu Antoine Grémare, Thierry Corrège et Xavier de Montaudouin pour leur accueil au sein de l'UMR EPOC et de l'équipe ECOBIOC. Cette opportunité de thèse m'a été apportée par Nicolas Savoye qui m'a suivi tout au long de ces trois années, mais également par Richard Michalet, qui a accepté, malgré une thématique de recherche initialement un peu différente, de me suivre surtout dans mes débuts, notamment lors de la préparation au concours de l'ED.

J'ai également eu la chance d'avoir un comité de thèse 'en béton' ! Merci à Patrick Raimbault, Philippe Kerhervé, Benoît Sautour, Richard Michalet et Valérie David de m'avoir suivie et conseillée pendant ces 3 années.

Tout ce travail n'aurait pu avoir lieu sans l'aide précieuse des acteurs du réseau SOMLIT. Merci à Benoit Sautour de fédérer ce réseau mais également à tous ceux qui le font vivre et lui donnent une force incroyable ! C'est avant tout de l'implication, du travail de qualité, du terrain, encore du terrain, des manip's, beaucoup de manip's... Quelques coups de gueule mais surtout une convivialité hors-norme et de supers intercomparaisons. Ma thèse a débuté le 1<sup>er</sup> octobre 2013, avec une arrivée dans le réseau à Wimereux pour une intercomp' ... inoubliable ! Je ne mangerai plus jamais un Welsh sans penser à cette semaine passée dans le 'Chnord' ! S'en est suivie la toute première intercomp' de La Rochelle en octobre 2014 très réussie, puis l'équipe de Banyuls nous a accueilli en septembre 2015, avec du vin (un peu trop !) et pour cette dernière année, Dinard nous accueillait également pour sa première intercomp' ... et dernière pour moi. Une thèse qui s'achève donc comme elle a commencé le 30 septembre 2016 avec une belle intercomp' de plus. La boucle est bouclée, et il est temps de vous remercier du fond du cœur. Je suis heureuse d'avoir pu faire

partie de votre 'grande famille' pendant ces trois années et j'en aurai appris dans beaucoup de domaines.

Vous avez aussi, pour la plupart d'entre vous, accepté de jouer le jeu et de réaliser des prélèvements supplémentaires pour le programme MOSLIT. C'est grâce à vous que ce projet a pris forme et que ma thèse a pu être réalisable. Merci à tous ceux qui y ont participé de près, mais surtout de loin ! Vous avez 'transpiré' pour moi, sur le terrain pendant 1 an et certains ont même réalisé les analyses ... Aujourd'hui, c'est aussi 'notre' thèse à tous que vous allez lire (et en entier hein !!!). Alors comme vous m'êtes chers, tous autant les uns que les autres, les 'anciens', les 'nouveaux' et les 'de passage', et pour ne pas faire de jaloux, je vais vous remercier par ordre géographique... ;-)

Merci à ceux du 'bout de la France', Elsa et Éric de Wimereux, à Oriane et Jean-Paul de Luc-sur-mer, Jézabel, Sandrine, Sébastien, Emmanuelle de Dinard, au duo de choc de Roscoff, Eric et Thierry, à Emily et Peggy de Brest, à Philippe et Nicolas de La Rochelle, à Sophie, Laurence, Sabrina et Antoine d'Arcachon, à Aurore et Eric de Banyuls, aux Marseillais, Michel, Véronique, Nicole (la 'maman' du SOMLIT ;-)!), et enfin à ceux de 'l'autre bout de la France', Franck, Ornella, Maïa et Hortense. J'aurai aimé en dire plus sur chacun de vous, mais le plus beau est de garder les souvenirs... et croyez moi, votre bonne humeur et vos sourires sont gravés dans ma mémoire. Alors une dernière fois ... un immense MERCI pour TOUT !

Une partie de ma thèse doit également beaucoup à l'équipe ResAqua de l'UMR BOREA au MNHN. Merci à Tarik Meziane, de m'avoir offert cette opportunité de continuer à travailler sur les acides gras dans ce labo qui m'est cher. Merci à toi de m'avoir une fois de plus fais confiance, d'avoir été présent encore pendant ces 3 ans et d'avoir cru en moi comme tu le fais depuis maintenant plus de 4 ans. Mais ces 'passages' chez toi ont également été animés par les échanges avec l'équipe. Merci à Domy, Cédric, Hervé, Jean-Mi, Pierrick, Sylvia, Thibaud, Franck (spécial immense merci) et Najet (Tata Najet, la Fée du Labo !). J'espère avoir le plaisir de travailler de nouveau avec vous à l'avenir.

Mais une thèse à Bordeaux, sans parler des Bordelais ... ce n'est pas une thèse Bordelaise alors ! Ces trois années ont été rythmées par les allers-retours Cestas/Arcachon

et pimentées par les joyeuses grèves et retards inexpliqués de la SNCF... Arcachon, le calme hivernal, l'enfer estival... Une équipe qui m'a accueillie et formée. Merci à Laurence, Line, Sabrina et Sophie de m'avoir formée sur les manip's SOMLIT et aidée sur les autres, à Michel et Michel pour les coups de mains du quotidien. Merci à Fanfan de m'avoir transmis le 'savoir faire' et les conseils nécessaires pour les manip's sur l'estuaire. Merci à Antoine N pour les réunions 'plancton' et les 'café la science'. A Ludo, Sonia, Annabelle, à qui je souhaite de belles thèses. Merci à MC, Sandrine, Emilie, Marie-Laure, d'avoir été présentes pour m'aider dans ce bazar de paperasse qu'est l'administration universitaire et pour avoir 'sauvé' mes ordres de mission de dernière minute... Merci à Céline, pour sa bonne humeur au quotidien, à Christelle, Nico X, Guillaume, Olivier, Frédéric, Florence, et tous ceux que j'oublie ici... Un merci particulier à Alicia de m'avoir supportée dans ton bureau pendant 2 ans, ta joie de vivre au quotidien amène le soleil espagnol même les jours de pluie. Merci à Wioletta pour ton écoute et ta bienveillance dans les moments difficiles, pour ton aide et ta générosité. A Yolanda, pour tes conseils divers et variés, et surtout de m'avoir fait confiance pour les enseignements, j'ai beaucoup aimé travailler avec toi et cette expérience fut vraiment enrichissante. Un grand merci à Valérie, de m'avoir guidée sur le chemin tortueux des statistiques ! Merci pour ta disponibilité et tes explications toujours au top. Un merci également aux stagiaires qui m'ont aidé à faire avancer ce projet : Hortense, Paco, Pierre (mention spéciale pour toi ! Et bon courage pour ta thèse jeune Padawan!), Carla et Clémentine.

Cette thèse c'est aussi plus d'un tiers de mon temps passé à Talence et donc forcément, encore du monde à remercier ! Le B18 c'était surtout .... le spectro ... Des heures passées à 'gratter des filtres' et 'faire des boulettes' (d'étain) pour nourrir le spectro... en espérant que 'la fameuse danse du spectro' ait marché et qu'il nous sorte de beaux résultats !!! Merci à Karine de m'avoir appris à dompter (ou presque !) cette machine infernale, merci pour ta présence et ta disponibilité ... et aussi pour avoir pris le temps de rattraper mes boulettes (pas d'étain cette fois !). A Vincent aussi, pour ses nombreux coups de main sur ArcGis. Tout à l'air si simple tout à coup quand c'est toi qui fait ! Merci à Domi d'avoir été dispo pour les rares manip's que j'ai pu faire de 'votre côté' et surtout merci de m'avoir forcé à prendre au moins un weekend sur la fin de rédac... Merci aussi à ceux qui au-

delà de la science ont rendu mon quotidien agréable, je pense en particulier à Fabrice et Arnaud, pour les 'pauses café' et détente, pour les discussions sur tout ou rien ! Grâce à vous, je sais changer une roue et maintenant ! ;-). Merci aussi à Clément et Henry, dépanneurs de l'extrême ... d'avoir été là même le dimanche quand le serveur plante à 1 semaine de rendre la thèse !

Enfin, merci aux doctorants (et moins doctorants) de la Team Talence pour les soirées, les sessions surf, les bières et pizzas et j'en passe... Merci à Loris et Damien de m'avoir ouvert les portes (et fenêtres !) de votre bureau ces derniers mois de rédaction et d'avoir partagé si généreusement votre magnifique machine à café ;-)! Merci aussi à Junior, Isabel, Jocelyn, Arthur, Clément, JR, Vania, Margaux, Klet ... et surtout aux filles Vania, Katixa et Pauline ☺ ! Vous avez été de vraies copines ces trois années ! Copines de gamelle, de potins, de coups de gueule, de cœurs cassés, d'appart aussi ! Je vous souhaite à tous un bel avenir et de bons souvenirs de ces moments passés ensemble.

Et les copains ... que serait la vie sans vous ? Je ne veux pas le savoir ! Vous êtes toujours là ... tapis dans l'ombre aux quatre coins du monde ... même si pour certains d'entre vous la science paraît abstraite et mes choix complètement cramés vous êtes toujours là quand il le faut !

Alors merci ...

Aux copains d'ailleurs. A tous ceux qui me suivent depuis très (très) longtemps et m'ont regardé d'un œil non-scientifique et perplexe, mener à bien ce « Au fait c'est sur quoi déjà ta thèse? Ha oui, nan ok c'est bon t'embête pas ça y est je me souviens ... » Pour vous citer et parce que je vous aime sincèrement : Frian (Panda), Piki, Thominou, Mon Brownie, Auré, ouais ça craint hein d'avoir ces surnoms là et surtout de les voir écrits dans une thèse ! Mouhahahahhaaaa ! Au moins... si vous avez la honte c'est que vous aurez au moins lu ce manuscrit jusque-là ! Et puis les autres aussi qui appelaient de temps en temps pour savoir si 'ça allait' et quand est ce qu'ils allaient pouvoir m'appeler 'Docteur Liénart' ! Ben rassurez-vous, c'est fait ! :D

Aux copains de master. Certains sont passés par là avec une longueur d'avance ; Alice lolinette, Justine, Mamie Sophie, Mr Gaudin, Debany, et surtout Fayçal. Merci pour nos moments de rire, nos partages, vos conseils et votre soutien et pour les belles soutenances de ceux qui sont déjà docteurs ! Le temps nous éloigne un peu trop à mon goût, mais l'amitié reste le plus beau des cadeaux.

A la coloc du bonheur. Mes mignonnes papuches... MaaaA ! Mégane, Coralie, Margaux, Gaël, Noëlie, Chloé. 2 années de folie, 2 années de cuisine, de thés, de recettes végé, de graines, de pleurs, d'histoires de cœur, de crises de rire... et encore de crises de rire ! La vie sans vous est beaucoup beaucoup beauuuucoup moins drôle ... Et surtout n'oubliez pas que l'âge ou le niveau d'études ne doivent en aucun cas déterminer la mentalité d'un individu ! ;-)

Aux copines Bordelaises qui sont surtout les copines de Poney, de cookies, de licornes, de Mama Shelter, de Peppone, de Cale Sèche, de Pataterie, d'apéro, de jumping, de shopping, de plage, de poney, de plage avec les poneys, et heu ... de poney et encore de poney ! Un immense merci à vous les filles <3 et en particulier à Steph pour les repas du mardi soir, à Violette pour nos folles virées Bordelaises avec un vélo pour deux, et surtout à Juliane, d'avoir été la meilleure des licornes et à ses parents d'être aujourd'hui ma 2<sup>ème</sup> famille et de m'avoir chouchouté surtout les derniers mois de rédaction.

Et pour finir ... on dit en général que l'on garde 'le meilleur' pour la fin... J'aurai tendance à dire que l'on garde le 'plus fort' pour la fin, comme lorsque l'on déguste des fromages ou des vins ! Beaucoup connaissent ma passion pour le Roquefort et les vins rouges forts en tannins... Alors ... c'est parti !

Nicolas, je tiens à te remercier pour plusieurs choses ; i) pour la confiance que tu m'as accordée en me sélectionnant sur ton sujet auquel, je dois être honnête, je n'y connaissais au départ vraiment pas grand-chose (oops!!!), ii) pour ta présence et ton implication dans ce projet qui a été un peu ta thèse avant de devenir petit à petit la mienne ... et maintenant c'est ma MOP, soyons d'accord ! ... iii) pour la science (i.e. sa rigueur, son ampleur, sa précision, ses aberrations théoriques et techniques, ses écarts types, incertitude absolue ou relative, isotopes en ‰ selon Coplen et al., 2011, correction

d'intensité, de dérive temporelle, de justesse, collage spécial, 'métafichier amélioré' ... aie aie aie ! STOP !). Ces 3 années quasi-quotidiennes avec toi m'auront beaucoup appris sur la science c'est certain, mais également sur d'autres choses, sur lesquelles on ne peut poser d'équations ... je garderai en tête pour l'avenir ton sens de la diplomatie, ta rigueur, ta précision, ta détermination, ton perfectionnisme si l'on peut dire ! Mais ce qui m'aura le plus marqué c'est surtout ... ton infinie patience... là pour le coup, si tu la trouves, je la veux bien l'équation !!!

Merci pour ton écoute et ta disponibilité durant ces trois années. Je souhaite à bien d'autres thésards d'avoir la chance d'en profiter également. Et j'espère que de ce bout de chemin ensemble tu garderas également un souvenir un peu plus ... explosif et irrationnel de la vie !

Ces trois années ont été un réel pèlerinage personnel, et celle que j'étais en rentrant en thèse n'est en rien celle que je suis aujourd'hui (8 kg en moins certes ! Mais toujours un grain de folie et ce sale caractère ...). Grandir est parfois bouleversant. J'ai découvert qu'on ne peut attendre que de soi, sans l'exiger cependant, dans l'amour, la bienveillance et le respect. J'ai redécouvert que l'amitié et la confiance qui en découle sont un magnifique cadeau qu'il est nécessaire de chérir. Que les colères se gèrent et ne règlent pas les problèmes et que l'exigence peut parfois totalement inhiber un être. Que le perfectionnisme à ses travers qui font que parfois j'apprécie sincèrement de ne pas être parfaite ! J'ai surtout découvert tout ce que je pensais ne pas être, et qu'au final j'apprécie d'être...

Alors à ceux qui ont suivi ce 'chemin de développement personnel' ...

Titane. Une gratitude sans limites. Pour tout ce que tu m'a offert. Ma bulle d'oxygène, un équilibre que seuls ceux qui y ont goûté peuvent espérer comprendre. « *Être heureux à cheval, c'est être entre ciel et terre, à une hauteur qui n'existe pas* » Jérôme Garcin.

Paco. Tu m'as fait vivre pendant 3 ans un 'space-mountain' permanent... avec ses hauts, très hauts, et ses bas, très bas... Merci pour tout... en particulier de m'avoir botté les fesses pour que je me mette à R et Q-GIS. C'est trop génial Q-GIS ! On peut changer les couleurs ! Mais surtout, merci d'avoir toujours, toujours, toujours (!) répondu présent ...

malgré tout, pas seulement les 'à vue de nez' 11 000km de distance, les 'urgences requins', ni le iridium qui plante... Juste merci pour ton infinie patience et surtout pour ton immense amour...

Enfin, à ma famille. Merci de partager depuis bientôt 27 ans de si belles valeurs de vie. Papa, Maman, Hélène et Victoire <3, je vous aime plus que tout et malgré la difficulté de notre situation à tous, malgré la distance également, vous avez su rester présents et à l'écoute. Papi Marcel et Grany, c'est surtout grâce à vous aussi que j'ai pu en arriver là dans mes études et vous le savez, merci pour votre générosité. Et enfin à Papi (qui je le sais lira cette thèse de la haut), Mamie de Corse, marraine Pascale et Marie.

... merci à tous pour votre amour.



## SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Contexte général.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Outils.....</b>	<b>10</b>
2.1. Descripteurs globaux .....	10
2.2. Biomarqueurs.....	15
2.3. Modèles de mélange .....	19
<b>3. Forçages.....</b>	<b>21</b>
<b>4. Objectifs de la thèse et présentation du manuscrit .....</b>	<b>24</b>
<b>Chapitre I : Stratégie scientifique.....</b>	<b>27</b>
<b>1. Systèmes d'étude .....</b>	<b>31</b>
1.1. Façade Manche.....	31
1.2. Façade Atlantique .....	35
1.3. Façade Méditerranéenne.....	40
<b>2. Stratégie d'échantillonnage des sources de matière organique .....</b>	<b>43</b>
<b>3. Indicateurs associés aux forçages .....</b>	<b>46</b>
<b>4. Bases de données existantes .....</b>	<b>48</b>
<b>Chapitre II : Composition de la MOP dans les systèmes côtiers.....</b>	<b>51</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>51</b>
<b>PARTIE 1 : Dynamics of particulate organic matter composition in coastal systems: a spatio-temporal study at multi-systems scale .....</b>	<b>52</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>52</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>53</b>
<b>2. Material and Methods.....</b>	<b>55</b>
2.1. Studied systems.....	55
2.2. Scientific strategy .....	56
2.3. Sampling, processing, storage .....	59
2.3.1. <i>Continental POM</i> .....	59

2.3.2.	<i>Benthic primary producers</i> .....	60
2.4.	Sample analysis .....	61
2.5.	Available datasets.....	62
2.6.	Determination of source signatures: taking into account the temporal variability.....	62
2.6.1.	<i>Phytoplankton and diazotrophs signatures</i> .....	63
2.6.2.	<i>River-POM signatures</i> .....	64
2.6.3.	<i>Anthropogenic-POM signatures</i> .....	65
2.6.4.	<i>Benthic-POM signatures</i> .....	65
2.6.5.	<i>The Gironde Estuary</i> .....	66
2.7.	Mixing model.....	66
<b>3.</b>	<b>Results</b> .....	<b>66</b>
3.1.	Coastal-POM characteristics .....	66
3.2.	Signatures of organic matter sources.....	68
<b>4.</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>70</b>
4.1.	Choice of organic matter sources used as end-members.....	70
4.2.	POM composition: spatial variations.....	76
4.2.1.	<i>A multi-systems overview</i> .....	76
4.2.2.	<i>Spatial variability at system scale</i> .....	80
4.3.	POM composition: seasonal patterns.....	81
<b>5.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>86</b>
	<b>Acknowledgements</b> .....	<b>88</b>
	<b>Supplementary material</b> .....	<b>88</b>
	<b>PARTIE 2 : Dynamics of particulate organic matter in a coastal system characterized by the occurrence of marine mucilage – a stable isotope study</b> .....	<b>91</b>
	<b>Abstract</b> .....	<b>91</b>
<b>1.</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>92</b>
<b>2.</b>	<b>Material and methods</b> .....	<b>94</b>
2.1.	Study area.....	94
2.2.	Sampling strategy.....	95
2.3.	Data base, sampling, processing and storage procedures.....	97
2.4.	Samples analysis.....	97
2.5.	Statistical analysis and mixing model.....	98

<b>3. Results</b> .....	<b>99</b>
3.1. Environmental characteristics .....	99
3.2. Spatio-temporal variability of coastal-POM characteristics .....	99
3.2.1. <i>Vertical variability</i> .....	100
3.2.2. <i>Temporal variability</i> .....	102
3.3. Characteristics of OM sources and of mucilage.....	103
<b>4. Discussion</b> .....	<b>104</b>
4.1. Dynamics of particulate organic matter.....	104
4.2. Origin and composition of particulate organic matter.....	106
4.2.1. <i>Choice of the OM sources for running the mixing model</i> .....	107
4.2.2. <i>Composition of particulate organic matter</i> .....	111
4.3. Mucilage characteristics and relationship with POM .....	113
<b>5. Conclusion</b> .....	<b>116</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>117</b>
<b>Supplementary material</b> .....	<b>117</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>120</b>

## **Chapitre III : Les acides gras, une approche complémentaire pour lever le voile sur le compartiment bactérien ..... 121**

<b>1. Introduction</b> .....	<b>121</b>
<b>2. Matériel et méthodes</b> .....	<b>125</b>
2.1. Systèmes d'étude et échantillonnage .....	125
2.2. Extraction et analyse des acides gras .....	125
2.3. Analyses numériques.....	127
2.3.1. <i>Prétraitement des données</i> .....	127
2.3.2. <i>Analyses multivariées</i> .....	128
<b>3. Résultats</b> .....	<b>128</b>
3.1. Résultats généraux.....	128
3.2. Variabilité spatiale .....	129
3.3. Variabilité temporelle.....	132
<b>4. Discussion</b> .....	<b>136</b>
4.1. Origine de la MOP : variabilité spatiale.....	136
4.2. Origine de la MOP : variabilité temporelle.....	139

4.3. Biomasse bactérienne de la MOP .....	145
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>147</b>
<b>Chapitre IV : forçages à la composition et à la variabilité spatio-temporelle de la MOP.....</b>	<b>149</b>
<b>Dynamics of particulate organic matter composition in coastal systems: forcing to the spatio-temporal variability at multi-systems scale.....</b>	<b>149</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>149</b>
<b>2. Material and methods.....</b>	<b>151</b>
2.1. Study sites.....	151
2.2. Scientific strategy .....	157
2.3. Data bases.....	158
2.4. Data treatment and statistical analyses .....	159
2.4.1. <i>Pre-treatment of environmental data</i> .....	159
2.4.2. <i>Seasonality</i> .....	160
2.4.3. <i>Forcings at local and multi-system scales</i> .....	161
2.4.4. <i>Typology of systems</i> .....	162
<b>3. Results.....</b>	<b>163</b>
3.1. Annual POC concentrations and composition .....	163
3.2. Seasonal variability of POC composition .....	163
<b>4. Discussion .....</b>	<b>168</b>
4.1. Large scale forcing: a multi-system overview .....	168
4.2. Seasonality and local forcings .....	173
4.3. Toward a typology of systems.....	180
<b>5. Summary .....</b>	<b>184</b>
<b>Conclusions &amp; Perspectives .....</b>	<b>187</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>193</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>225</b>

# Introduction générale

---

## 1. Contexte général

L'océan mondial recouvre ~71% de la surface du globe (Erickson, 1988) et représente ~97% de l'eau de la planète (Gleick, 1996). Siège de l'origine de la vie sur Terre, il est le principal régulateur du climat global et joue un rôle majeur dans le cycle de nombreux éléments chimiques. Pour ces raisons, entre autres, l'océan a été estimé comme générant plus de 60% des services écosystémiques nécessaires à l'homme (Costanza et al., 1997). Au sein de ce vaste espace en trois dimensions, caractérisé par la forte inertie des composantes physique et chimique, la biologie joue un rôle important dans la régulation de nombreux processus et dans le fonctionnement des systèmes océaniques (Falkowski et al., 1998).

La base de la production biologique provient de la production primaire nette, définie comme étant le carbone fixé *via* le processus de photosynthèse et disponible sous forme de carbone organique pour les niveaux trophiques supérieurs (Field et al., 1998). Bien que ne représentant que 0,2% de la biomasse des producteurs primaires de la planète (Falkowski et al., 1998), le phytoplancton présent dans les océans est responsable de ~46% en moyenne annuelle de la production primaire nette (recalculée à partir de Field et al 1998). Cette production joue un rôle majeur dans la détermination des puits de carbone dans l'océan (Thompson et al., 1996) ainsi que dans la régulation des processus écologiques intégrant l'entièreté du réseau trophique (e.g. Tynan, 1998). La production primaire dépend en majeure partie de la température et la présence suffisante d'énergie lumineuse et de nutriments inorganiques (Field et al., 1998). Dans les océans, la diminution de l'intensité lumineuse avec la profondeur limite l'activité photosynthétique à partir d'un certain seuil qui varie de quelques centimètres dans les estuaires turbides jusqu'à une centaine de mètres ou plus en océan ouvert (e.g. Cloern, 1987; Letelier et al., 2004). La grande majorité de l'activité biologique se concentre donc dans cette zone euphotique. La disponibilité en nutriments, principalement de l'azote et du phosphore, ainsi que leurs proportions relatives sont également des facteurs de contrôle de la production primaire en milieu océanique

(Smith, 1984). En océan ouvert, les apports en nutriments sont en majeure partie dus aux échanges verticaux avec les masses d'eaux intermédiaires et/ou profondes (e.g. Falkowski et al., 1991) ainsi qu'aux apports atmosphériques (Jickells, 2006). A l'inverse, les zones côtières bénéficient d'apports en nutriments réguliers et suffisants dus en partie aux échanges horizontaux avec les eaux du large mais également aux processus résultant de leur forte interaction avec le continent (Jickells, 1998).

De par leur positionnement à l'interface entre l'océan et le continent, les systèmes côtiers sont le siège d'une forte interaction entre ces deux compartiments. Ils sont définis, en ce qui concerne le domaine aquatique, comme la zone qui s'étend de l'amont de l'estuaire dynamique (limite amont de l'influence de la marée dans les cours d'eau) au plateau continental (jusqu'à 200 m de profondeur). Ce 'continuum' continent-océan est représenté par une diversité de systèmes aux caractéristiques hydrologiques et géomorphologiques différentes tels que les estuaires, les marais, les deltas, les lagunes, les lagon, les rias, les fjords, les baies, etc. Les systèmes côtiers constituent ainsi une mosaïque de systèmes interconnectés par des flux de matière, d'énergie et d'organismes (Loreau et al., 2003).

Bien qu'ils ne représentent au total que 5% de l'océan global (Dunne et al., 2007), les systèmes côtiers comptent parmi les plus productifs de la planète (Duarte and Cebrián, 1996; Gattuso et al., 1998). Ces zones sont le siège d'une intense activité biologique et biogéochimique (Gattuso et al., 1998; Smith and Hollibaugh, 1993) responsable de la production et l'échange de matière. 12% de la production primaire de l'océan est liée aux systèmes côtiers (Dunne et al., 2007) et une part non négligeable de matière provient des apports par les fleuves, soit sous forme dissoute inorganique (i.e. nutriments ; Ludwig et al., 1996; Meybeck, 1982) soit sous forme particulaire (Ludwig et al., 1996). Toutefois, l'ensemble du carbone des zones côtières n'est pas transféré vers l'océan ouvert : une partie est enfouie (Dunne et al., 2007), une partie est transférée vers les réseaux trophiques (e.g. Niquil et al., 2012) et une partie est respirée vers l'atmosphère (e.g. Frankignoulle et al., 1998). Au sein des systèmes aquatiques, les flux entre les différents compartiments sont en grande partie induits ou régulés par les organismes vivants (i.e. production primaire, secondaire, reminéralisation, exportation, etc.). Ainsi la matière organique particulaire

(MOP), définie comme la matière vivante ou d'origine vivante et non minérale, autotrophe ou hétérotrophe, joue un rôle clef dans les flux de matière.

La production phytoplanctonique autochtone est généralement considérée comme la source majeure de carbone organique particulaire dans l'océan (Cloern, 1996; del Giorgio and Duarte, 2002; Duarte and Cebrián, 1996) ainsi qu'en zone côtière (Wollast, 1998). Cependant, en zone côtière, la production primaire benthique représente une contribution non négligeable au pool de MOP (Duarte et al., 2005). En effet, une caractéristique des systèmes côtiers est l'étroite interaction biogéochimique et biologique des compartiments pélagiques et benthiques (e.g. Laruelle et al., 2009). Ce dernier inclut d'une part les microalgues benthiques (i.e. microphytobenthos) qui constituent des communautés productives en surface du sédiment (Guarini et al., 2008; MacIntyre et al., 1996), d'autre part les macrophytes qui se distinguent en macroalgues et angiospermes (Hemminga and Duarte, 2000) formant de larges herbiers. De même, le pool de MOP des systèmes côtiers est largement alimenté par le matériel continental apporté par les fleuves (e.g. Bianchi et al., 2007; Gordon and Goni, 2003; Tesi et al., 2007a). Ce matériel est hétérogène : il se caractérise par un mélange plus ou moins dégradé de différents types de matière organique résultant principalement de l'érosion des sols (débris de végétaux supérieurs, litière, etc. ; Goñi et al., 1998; Gordon and Goni, 2003), mais aussi par la production primaire locale (Harmelin-Vivien et al., 2010; Savoye et al., 2012). Le continent est également responsable, dans certains systèmes fortement soumis à la pression anthropique, de l'apport de MOP d'origine anthropique (e.g. Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012). Enfin, les apports atmosphériques (Jickells, 2006) ainsi que les échanges avec l'océan ouvert aux limites du plateau continental peuvent également contribuer à l'apport de matière organique aux systèmes côtiers. L'ensemble de ces sources potentielles de MOP est susceptible de contribuer à l'intense activité biologique et biogéochimique de ces systèmes.

La diversité des sources de matière organique dans les systèmes côtiers rends difficile la compréhension de l'influence relative de chacune au pool total de MOP et complexifie de manière considérable le fonctionnement des systèmes côtiers. De plus, la capacité de transfert de la matière organique vers d'autres compartiments biotiques ou

abiotiques dépend également de sa biodisponibilité et de sa dégradabilité. Au sein des systèmes côtiers, la matière organique subit d'intenses modifications biochimiques (e.g. Middelburg et al., 1993; Niggemann et al., 2007) en lien direct avec la réactivité de la matière organique vis-à-vis des processus de dégradation. Le phytoplancton représente, entre autres, un pool de matière organique fortement labile (Etcheber et al., 2007), c'est-à-dire fortement dégradable et donc métaboliquement biodisponible pour les niveaux trophiques supérieurs. Au contraire, la matière organique terrestre apportée par les fleuves est en grande majorité réfractaire (Etcheber et al., 2007; Savoye et al., 2012), c'est-à-dire fortement dégradée. En effet, elle a déjà subi de nombreuses transformations lors de son transit le long des fleuves et des estuaires et sera donc peu biodisponible pour les organismes marins. L'origine de la MOP va donc jouer sur l'implication de cette dernière dans les flux de matière (e.g. Etcheber et al., 2007; Sintès et al., 2004) et sa composition aura une influence sur le fonctionnement de l'écosystème (Moore et al., 2004).

Toutefois, les processus contrôlant l'apport, la nature et 'l'état de fraîcheur' de la MOP dans les systèmes côtiers lui confèrent une forte variabilité naturelle. La plupart des producteurs primaires sont caractérisés par une importante variabilité temporelle de leur biomasse et de leur activité photosynthétique (Cloern and Jassby, 2010, 2008). De manière générale, le cycle saisonnier 'classique' des paramètres environnementaux (e.g. température, cycle des nutriments) contraint leur développement. Cependant, la réponse rapide du phytoplancton aux fluctuations environnementales relatives aux systèmes adjacents peut modifier fortement la période et l'amplitude du cycle saisonnier (Cloern and Jassby, 2008) et par conséquent la contribution de cette source à la MOP côtière. L'apport de nutriments d'origine terrestre par les fleuves peut par exemple accroître la production primaire locale (e.g. Lohrenz et al., 1997; Ludwig et al., 2009), de même que les apports atmosphériques d'azote peuvent soutenir localement la productivité d'une zone oligotrophe présentant en temps normal des conditions limitant la croissance phytoplanctonique (Markaki et al., 2010; Paerl and Fogel, 1994; Sandroni et al., 2007). De la même manière, les apports de matériel continental et benthique sont également liés à la variabilité saisonnière de paramètres environnementaux tels que les débits des fleuves, les vents ou les courants (Fain et al., 2007; Gao et al., 2014; Goñi et al., 2009). La contribution

des différentes sources de matière organique à la composition de la MOP peut également varier sous l'influence d'évènements météorologiques extrêmes (e.g. crues, tempêtes ; Higuera et al., 2014; Kaiser et al., 2014; Sanchez-Vidal et al., 2013). La forte variabilité temporelle mais également spatiale des apports des sources de matière organique aura, par conséquent, un impact non négligeable sur la dynamique de la composition de la MOP présente dans les systèmes côtiers.

De par son implication dans les cycles biogéochimiques, ainsi que par son transfert vers l'océan ouvert et les réseaux trophiques pélagiques et benthiques, la MOP se positionne comme un compartiment clé de l'écosystème (Figure 1). La détermination de l'origine et encore plus la quantification de la composition de la MOP présente dans les systèmes côtiers se révèlent donc indispensables à la compréhension de la structure et du fonctionnement biogéochimique et écologique des systèmes côtiers.

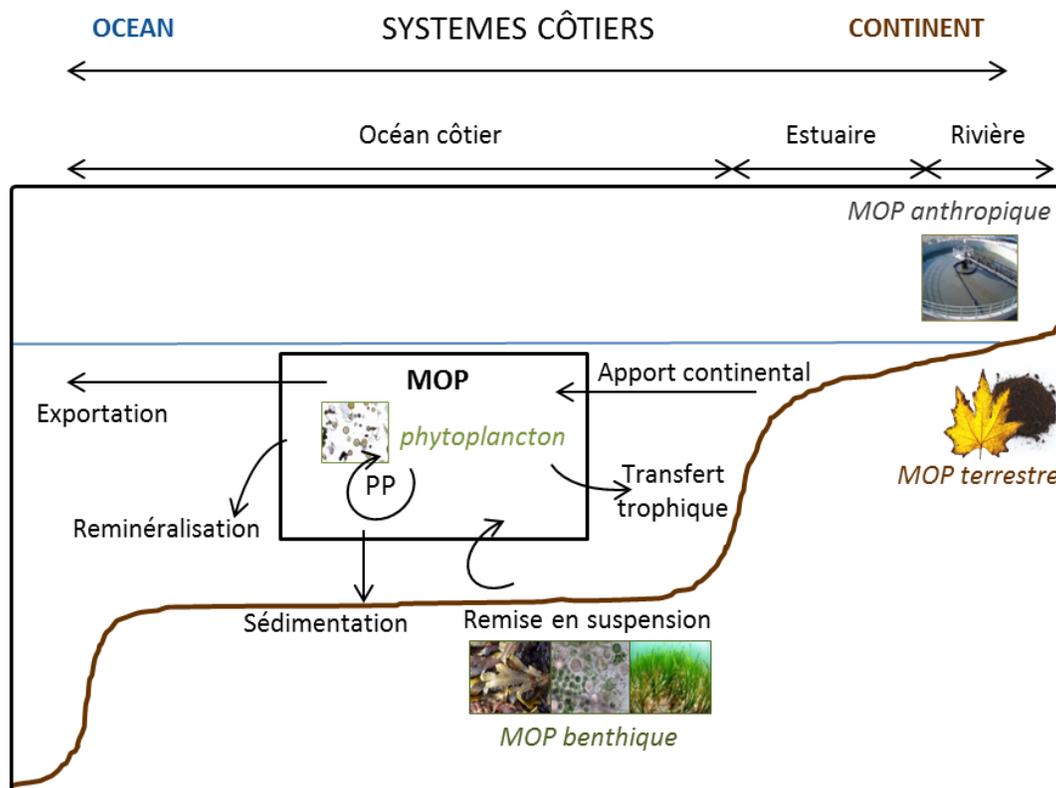


Figure 1 : Représentation schématique des apports de matière organique à la MOP de la colonne d'eau des systèmes côtiers. Les différentes sources de matière organique sont représentées en italique. Les processus responsables de l'apport ou le devenir de la MOP sont représentés par les flèches. MOP : matière organique particulaire, PP : production primaire.

## 2. Outils

Dans les systèmes côtiers, la multiplicité des sources ainsi que les nombreux processus biologiques et biogéochimiques influençant la composition de la MOP rendent la caractérisation de cette dernière difficile. Le défi principal consiste donc à tracer les différentes sources de matière organique, à l'aide d'outils adaptés, d'une part en leur définissant une signature propre et d'autre part en quantifiant la variabilité naturelle de cette signature. Ces outils peuvent être soit utilisés sur la totalité du pool de MOP (descripteurs globaux), soit appliqués au niveau moléculaire (biomarqueurs). Le but ultime étant de caractériser par des observations qualitatives voir même de quantifier *via* des modèles de mélange, la composition de la MOP.

### 2.1. Descripteurs globaux

La matière organique est principalement composée de carbone et d'hydrogène, et dans une moindre mesure d'azote, d'oxygène et de phosphore. Ces éléments et leurs isotopes permettent de définir des descripteurs globaux de la MOP, utiles pour caractériser son origine et sa composition totale. Ces outils sont tant qualitatifs que quantitatifs.

Comme première approche, les concentrations de carbone organique particulaire (COP) ainsi que d'azote organique particulaire (NOP) permettent de quantifier la MOP et de décrire l'ensemble du pool sans distinction d'origine. La chlorophylle *a* (Chl *a*) est quant à elle utilisée comme indicateur de la biomasse des organismes photo-autotrophes. Les rapports de ces descripteurs permettent de caractériser la qualité de la MOP et d'en discriminer en partie les différentes sources.

Le rapport COP/Chl *a* est indicateur de la part relative des photo-autotrophes dans le pool de COP. Pour des valeurs faibles, ce rapport indique la forte présence de matériel d'origine photo-autotrophe. Etant donné la dégradation plus rapide de la chlorophylle *a* par rapport à l'ensemble de la matière organique, ce rapport augmente au cours de la dégradation des organismes photosynthétiques et peut donc être indicateur de l'état de fraîcheur du pool de COP. De manière générale, la gamme de valeurs rapportées pour le rapport COP/Chl *a* s'étend de 20 g.g<sup>-1</sup> (Thompson et al., 1992) à plusieurs dizaines de

milliers de  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (e.g. Savoye et al., 2003). En milieu aquatique, Cifuentes et al., (1988) définit dans ses travaux la MOP présentant un rapport COP/Chl *a* inférieur à  $200 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  comme étant dominée par le phytoplancton. Ce dernier sous sa forme vivante, voit son rapport varier d'environ  $40 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Montagnes et al., 1994) à des valeurs inférieures à  $140 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Thompson et al., 1992) selon le taxon considéré et les conditions environnementales. Inversement, la MOP dont ce rapport est supérieur à  $200 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  est considérée comme principalement détritique et/ou dominée par les hétérotrophes. Cette limite est classiquement utilisée dans la littérature afin de caractériser la MOP dans divers types de systèmes côtiers (Berto et al., 2013; Cifuentes et al., 1988; Dubois et al., 2012, 2014; Savoye et al., 2003).

Le rapport des concentrations de COP sur NP (azote particulaire), plus fréquemment présenté sous la forme C/N, permet de discriminer les différentes sources de matière organique. Dans les systèmes côtiers, le matériel phytoplanctonique présente généralement des valeurs de ce rapport comprises entre 6 et  $10 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Brzezinski, 1985; Créach, 1995; Montagnes et al., 1994; Savoye et al., 2003). Le matériel terrigène présente typiquement des rapports C/N supérieurs à  $12 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Faganeli et al., 1988; Thornton and McManus, 1994). Enfin, les organismes hétérotrophes ont un rapport C/N généralement compris entre 3 et 6 (Faganeli et al., 1988; Créach 1995; Obernosterer and Herndl, 1995). Les signatures de ces différents matériaux peuvent être modifiées au cours de la dégradation. Le C/N du phytoplancton augmente du fait de l'utilisation préférentielle du NOP lors de sa reminéralisation. Au contraire, le C/N du matériel terrigène diminue au cours de sa colonisation par les bactéries : en effet, le matériel terrestre étant pauvre en azote, les bactéries qui le colonisent et le dégradent tirent principalement leurs ressources en azote du milieu dissous.

La mesure des rapports isotopiques, notamment du carbone ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) et de l'azote ( $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ ), est classiquement utilisée pour identifier et tracer les sources de matière organique. Les isotopes stables sont exprimés selon la notation 'δ' conventionnelle (Coplen, 2011) :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{source}} \text{ ou } \delta^{15}\text{N}_{\text{source}} = [(R_{\text{source}}/R_{\text{référence}})-1]$$

Avec  $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ , et pour références le Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) pour le  $\delta^{13}\text{C}$  et l'azote de l'air ambiant ( $\text{N}_2$ ) pour le  $\delta^{15}\text{N}$ .

Le  $\delta^{13}\text{C}$  et le  $\delta^{15}\text{N}$  sont indicateurs des sources et flux de carbone : ils permettent de discriminer les signatures des différentes sources de matière organique (Hecky and Hesslein, 1995) mais également de suivre leur transfert vers d'autres compartiments/organismes en considérant un fractionnement isotopique entre la source et le consommateur (De Niro and Epstein, 1981, 1978; Minagawa and Wada, 1984; Rau et al., 1983). L'utilisation des isotopes stables comme outil pour définir l'origine de la MOP dans les systèmes côtiers est largement retrouvé dans la littérature (Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012; Dubois et al., 2012; He et al., 2014; Liu et al., 2007) où le rapport isotopique du pool de MOP est considéré comme représentatif de l'influence relative de chaque source.

Dans les systèmes tempérés, la signature en  $\delta^{13}\text{C}$  des producteurs primaires varie selon i) le mode de fixation du carbone inorganique par les différents producteurs primaires (O'Leary, 1981), ii) la signature isotopique de la source de carbone inorganique dissout utilisée (Owens 1988; Fry, 1996) et iii) l'équilibre entre la disponibilité et la demande en carbone inorganique (Riebesell et al., 1993). Les plantes terrestres en C3 présentent des signatures très appauvries en  $^{13}\text{C}$  avec des  $\delta^{13}\text{C}$  variant entre ca. -35 et -25‰ alors que les plantes en C4 présentent des  $\delta^{13}\text{C}$  plus élevés de ca. -16 à -9‰ (Finlay and Kendall, 2007, O'Leary, 1981). Ces sources étant en majeure partie constitutives de la MOP retrouvée dans les rivières, la signature de cette dernière sera donc similaire (e.g. Bănaru et al., 2007; Harmelin-Vivien et al., 2010; Tesi et al., 2007a). Au sein des systèmes côtiers, les macroalgues montrent une large gamme de  $\delta^{13}\text{C}$  allant de ca. -30‰ pour certaines algues rouges jusqu'à ca. -8‰ (e.g. Leclerc et al., 2013; Pinnegar and

Polunin, 2000; Riera et al., 2009). Les phanérogames marines ont une signature généralement comprise entre ca. -15 et -10‰ (e.g. Dubois et al., 2012; Hemminga and Mateo, 1996; Kang 1999). Cependant, l'état de fraîcheur/dégradation de ces macrophytes influence fortement leur signature (e.g. Hill and McQuaid, 2008). Le phytoplancton qui est considéré comme le producteur primaire pélagique dominant, contribue fortement à la biomasse vivante et dégradée de la POM. Cependant il est difficile à isoler des autres particules en suspension (Lowe et al., 2014; Miller et al., 2013) ayant une taille et une densité similaire. Les alternatives consistant mesurer sa signature *via* des méthodes de culture, de séparation par taille ou densité, ou encore sur des échantillons prélevés uniquement au large afin de limiter l'influence d'autres sources (i.e. débris de macrophytes, matériel issu des rivières) n'en reflètent pas la réelle variabilité en zone côtière et peuvent induire des biais dans l'estimation de cette source (Miller and Page, 2012). Par conséquent, sa signature doit être estimée à l'aide d'équations (Miller et al., 2013; Savoye et al., 2003). Dans les zones tempérées, le phytoplancton marin se caractérise par un  $\delta^{13}\text{C}$  généralement compris entre -24 et -17‰ (e.g. Brzezinski, 1985; Fry and Sherr, 1984; Fry and Wainright, 1991; Savoye et al., 2003) tandis que le phytoplancton d'eau douce présente des valeurs allant de ca. -35 à -26‰ (e.g. Mook and Tan, 1991; Sato et al., 2006; Savoye et al., 2012). Le microphytobenthos est, quant à lui, généralement compris entre -24 et -17‰ (e.g. Malet et al., 2008; Riera and Richard, 1996). De la même manière que pour le  $\delta^{13}\text{C}$ , le  $\delta^{15}\text{N}$  des producteurs primaires dépend des voies de synthèse organiques ainsi que de la signature isotopique des nutriments utilisés et de leur disponibilité (Montoya, 2007). Cependant, le  $\delta^{15}\text{N}$  ne possède pas de valeurs caractéristiques de sources notamment du fait de la forte variabilité des signatures isotopiques des nutriments azotés (Peterson, 1999).

Bien que le carbone et l'azote soient classiquement concernés pour les études isotopiques, les isotopes stables du soufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) (e.g. Lebreton et al., 2016) et plus récemment de l'hydrogène ( $\delta^2\text{H}$ ) (e.g. Syväranta et al., 2016; Yang et al., 2014) peuvent également servir à définir les sources matière organique utilisées par les consommateurs en milieu aquatique (Doucett et al., 2007; Karlsson et al., 2014; Peterson and Howarth, 1987).

Tracer la matière organique *via* l'abondance naturelle en isotopes stables présente de nombreux avantages, cependant, la faiblesse de cette approche réside d'une part dans la grande variabilité des signatures de certaines sources, d'autre part dans le manque de discrimination possible entre les différentes signatures (Cloern et al., 2002). Les signatures des producteurs primaires des zones côtières présentent pour certaines des gammes qui peuvent se chevaucher, rendant ainsi difficile l'identification des sources au sein du pool de MOP à l'aide d'un seul marqueur. De plus, certaines sources sont impossibles à prendre en compte comme par exemple le compartiment bactérien difficilement isolables du reste de la MOP.

Pour pallier à ces problèmes, il est nécessaire d'utiliser plusieurs descripteurs afin de pouvoir déterminer la signature et la contribution des sources (Peterson, 1999). De nombreuses études visant à caractériser l'origine de la matière organique combinent l'utilisation des rapports isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) et élémentaires (C/N) du carbone et de l'azote comme (Figure 2). Ces outils ont prouvé leur robustesse dans l'investigation voir la quantification relative des différentes sources à la MOP dans divers milieux côtiers (e.g. Liu et al., 2007; Machás and Santos, 1999; Ramaswamy et al., 2008; Savoye et al., 2012; Zou et al., 2006). Les descripteurs de la composition globale de la MOP restent donc des outils privilégiés classiquement utilisés pour déterminer les stocks et estimer les flux de matière organique au sein des écosystèmes (Canuel et al., 1995).

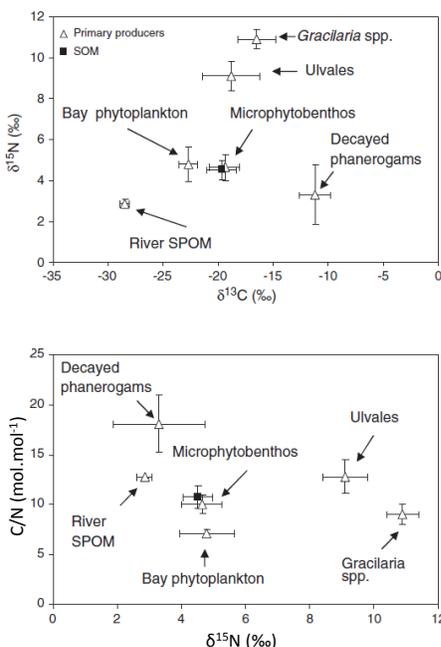


Figure 2: Exemple d'utilisation couplée des rapports élémentaires et isotopiques du carbone et de l'azote (C/N,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) présenté sous forme de biplots. Ils permettent d'identifier les signatures des sources (producteurs primaires, triangles blancs, moyenne  $\pm$  écart type) contribuant à la MOP (MOP sédimentaire, carré noir, moyenne  $\pm$  écart type) (d'après Dubois et al., 2012).

## 2.2. Biomarqueurs

Contrairement aux descripteurs globaux, les marqueurs biologiques, ou 'biomarqueurs', sont définis comme étant des composés organiques spécifiques d'une source et donc susceptibles d'être utilisés comme traceurs de matière organique. Bien qu'ils ne reflètent individuellement qu'une partie de la composition de la matière organique, ils offrent cependant l'avantage d'être sensibles, c'est-à-dire détectables à de faibles concentrations, et également d'être, pour certains, source spécifiques. Ils permettent donc une application axée sur l'identification, principalement qualitative, plus précise des sources de matière organique.

Les biomarqueurs les plus communément utilisés dans les environnements marins sont les lipides (Volkman and Tanoue, 2002) et notamment les catégories des acides gras et des stérols (e.g. Bodineau et al., 1998; Wakeham and Beier, 1991). En effet, les acides gras sont impliqués dans le stockage d'énergie et font partie intégrante de la structure membranaire de tous les organismes vivant (Dalsgaard et al., 2003). Les stérols, eux, jouent un rôle dans les fonctions membranaires et la régulation hormonale du métabolisme des eucaryotes uniquement. Beaucoup de ces biomarqueurs sont spécifiques à une source ou catégorie taxonomique (Dalsgaard et al., 2003; Iverson, 2009) ce qui présente un réel avantage dans les environnements où les sources de matière organique sont multiples (Canuel and Zimmerman, 1999; Canuel, 2001). De plus, la littérature concernant les spécificités des lipides dans les organismes aquatiques est extrêmement riche (cf. références contenues dans Dalsgaard et al., 2003; Iverson, 2009).

Les acides gras sont constitués d'une chaîne carbonée linéaire, d'un groupement méthyl ( $\text{CH}_3$ ) à une extrémité et d'un groupement carboxyle ( $\text{COOH}$ ) à l'autre extrémité (Figure 3). La plupart des acides gras naturels possèdent entre 14 et 24 atomes de carbone bien que certains acides gras provenant de la cire cuticulaire des plantes vasculaires en possèdent généralement plus de 28 (Gurr et al., 2002). Les acides gras peuvent être classés selon leur degré de saturation, c'est-à-dire le nombre de doubles liaisons qu'ils présentent : les acides gras saturés en sont dépourvus, les acides gras monoinsaturés présentent une seule double liaison et les acides gras polyinsaturés peuvent présenter de deux à six

doubles liaisons (Budge et al., 2006). La notation des acides gras fait référence à cette structure, l'une des plus courantes étant  $X:Y\omega Z$ , où X indique le nombre d'atomes de carbone, Y le nombre de doubles liaisons et Z la position de la première double liaison à partir de l'extrémité méthyl (Figure 3). Cette nomenclature s'avère plus utile pour tracer les familles d'acides gras selon la similarité de leur structure.

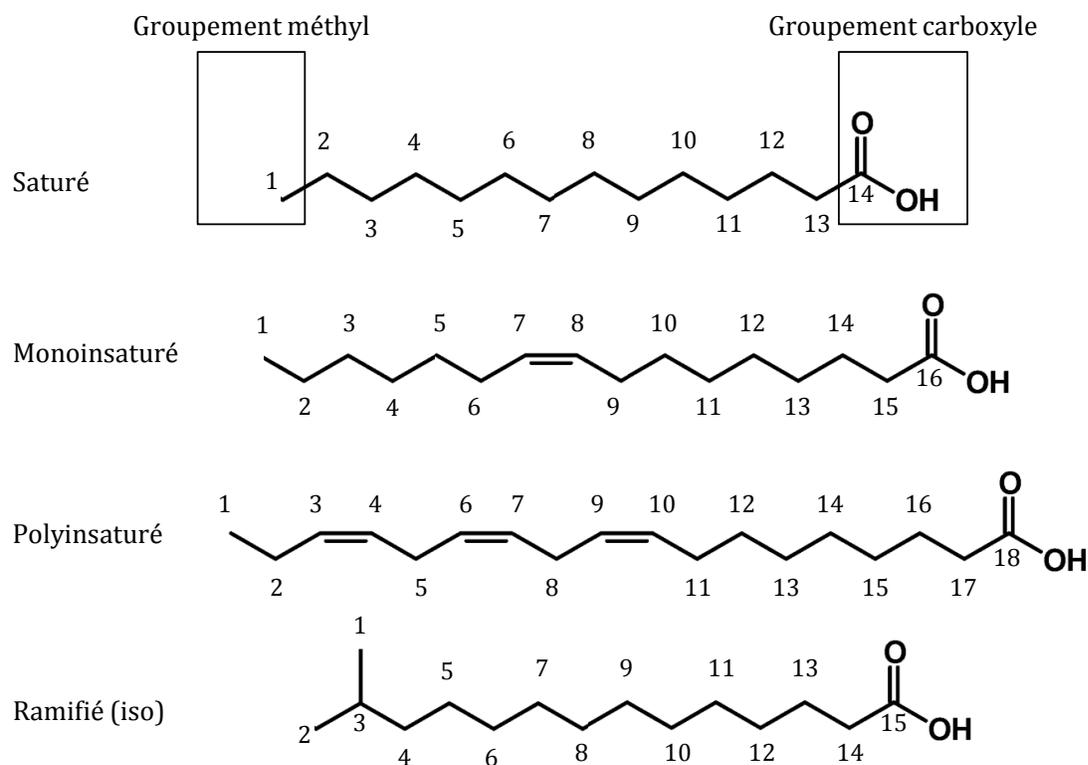


Figure 3 : Exemple de la structure et la nomenclature d'un acide gras saturé (14:0), monoinsaturé (16:1 $\omega$ 7), polyinsaturé (18:3 $\omega$ 3) et ramifié (15:0iso). Les numéros représentent les atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène sont supposés pour l'ensemble de la chaîne, il est donc admis que le groupement méthyl terminal prends la forme  $-\text{CH}_3$ .

Ces groupes sont utilisés pour identifier 'l'état de fraîcheur' de la MOP. En effet, les mono- et polyinsaturés sont rapidement dégradés dans les systèmes aquatiques (Meyers, 2003; Saliot et al., 2001) contrairement aux saturés, plus résistants à la dégradation (Meyers and Eadie, 1993). Une forte proportion d'acides gras saturés à longues chaînes carbonées ( $>C_{20}$ ) sera indicateur d'un matériel plutôt dégradé généralement associé

acides gras ramifiés témoins de la présence bactérienne alors qu'une dominance des mono- et polyinsaturés traduit un matériel encore 'frais' (Reemtsma et al., 1990; Wakeham et al., 1984). Une autre approche consiste à identifier des acides gras uniques, dont la présence et la combinaison donne des schémas caractéristiques et reconnaissables, chez les producteurs primaires mais également chez les consommateurs. Ce concept de marqueur trophique ou 'FATM' (fatty acid trophic marker) permet donc, selon la spécificité des voies de biosynthèse qui leur sont associées, d'identifier des groupes taxonomiques spécifiques (Dalsgaard et al., 2003). A titre d'exemple, les producteurs primaires marins (i.e. macroalgues et phytoplancton) sont essentiellement les seuls organismes possédant les enzymes nécessaires pour produire *de novo* des PUFA  $\omega 3$  et  $\omega 6$  à longue chaîne carbonée comme le 20:5 $\omega 3$  et 22:6 $\omega 3$  (e.g. Cook, 1996 ; Sargent and Henderson, 1995). Ils possèdent également la capacité d'ajouter des doubles liaisons et d'allonger les chaînes carbonées à partir d'acides gras saturés ou monoinsaturés (Dalsgaard et al., 2003). Plus précisément, des acides gras comme le 16:1 $\omega 7$  et le 16:4 $\omega 1$  sont caractéristiques des diatomées (Desvillettes et al., 1997; Graeve et al., 1994; Viso and Marty, 1993) ou encore le 18:4 $\omega 3$  est retrouvé en fortes proportions chez les Zostères (Jaschinski et al., 2008; Kharlamenko et al., 2001). De la même manière, les acides gras ramifiés 15:0 et 17:0-iso et -anteiso ont été identifiés comme étant spécifiquement ou préférentiellement synthétisés par les bactéries (Dalsgaard et al., 2003; Volkman et al., 1980) et en sont donc un indicateur au sein de la matière organique de la colonne d'eau ou sédiment (Bouillon and Boschker, 2006; Meziane et al., 2002; Mortillaro et al., 2011).

D'autres biomarqueurs basés sur d'autres molécules sont également utilisés pour révéler l'origine de la MOP. Les pigments photosynthétiques permettent de mettre en évidence, généralement de manière conjointe avec d'autres descripteurs, l'origine de la matière organique focalisé sur les producteurs primaires ainsi que leur état de dégradation (e.g. Saliot et al., 2001). Cet outil peut également être utilisé comme critère taxonomique afin de différencier les producteurs primaires (e.g. Mackey et al., 1998). Toutefois, les pigments photosynthétiques sont uniquement marqueurs de photoautotrophes et non de tous types de MOP. Les protéines et leurs acides aminés mais aussi les sucres se révèlent être des biomarqueurs permettant de définir la 'qualité nutritive' (Brown, 1991 ;

Parsons et al., 1961) de la matière organique, dans la mesure où certains d'entre eux sont essentiels pour la croissance de nombreux animaux marins. Ces composés sont cependant, rapidement recyclés au sein de la colonne d'eau (Harvey et al., 1995; Hollibaugh and Azam, 1983) du fait de leur nature très labile. Une technique un peu plus poussée vise à mesurer le rapport isotopique du carbone des précédents biomarqueurs spécifiques (i.e. lipides, acides aminés) afin de déterminer l'origine du matériel cible. Cette méthode est surtout employée dans les sédiments (Boschker et al., 1999; Cifuentes and Salata, 2001; Goni et al., 1997) qui présente une majorité de matériel déjà dégradé. D'autres catégories de macromolécules, beaucoup moins dégradables, dépourvues d'azote mais riche en carbone tels que les n-alcanes ou encore la lignine et ses phénols dérivés, les tanins, la subérine ou la cutine (de Leeuw and Largeau, 1993) sont largement présents dans les cires des cuticules et les tissus des végétaux supérieurs. Ils sont généralement utilisées en tant que biomarqueur de matériel d'origine terrestre notamment dans les sédiments marins (Hedges and Prahl 1993) mais aussi dans la POM (Xu and Jaffé, 2007). Enfin, l'étude des molécules d'ADN et ARN, comme par exemple le 18S, une sous unité de l'ARN ribosomal (e.g. Moon-van der Staay et al., 2001), permet, suite à l'analyse phylogénique des séquences obtenues, d'établir la présence de taxons spécifiques d'organismes associés à la POM.

Bien que de nombreux avantages leurs soient associés, la plupart de ces composés spécifiques ne donnent d'accès qu'à une partie de la MOP. Ils permettent principalement de tirer des conclusions qualitatives quant à l'origine de la matière organique. Toute estimation semi-quantitative se base sur des calculs qui supposent un rapport caractéristique de ces biomarqueurs au sein du pool total de carbone organique pour les différentes sources étudiées, or de tels ratios peuvent varier fortement selon les espèces et également en lien avec les conditions environnementales. L'utilisation isolée de ces outils n'apporte généralement qu'une information incomplète et leur avantage réside dans une utilisation conjointe qui rend possible une meilleure caractérisation de la matière organique (e.g. Çoban-Yıldız et al., 2006; Kharlamenko et al., 2001; Lebreton et al., 2011b). Cette thèse en est elle-même un exemple. Comme expliqué dans le 2.1, le compartiment bactérien n'est pas 'accessible' à l'outil isotopique (i.e. isolement des cellules impossible). Cette source ne sera donc pas possible à intégrer dans les calculs de contribution des

différentes sources au pool de MOP (voir 2.3 ci-après) et doit de ce fait être estimé par le biais d'autres outils. Dans notre cas, l'outil acides gras a été choisi afin d'estimer de manière complémentaire et qualitative, la contribution de cette source au pool de MOP.

Le nombre de biomarqueurs disponibles permet de comparer l'information obtenue *via* ces différentes approches et ainsi de valider les hypothèses et observations visant à caractériser la matière organique particulaire.

### 2.3. Modèles de mélange

Les modèles de mélange sont des systèmes d'équations de bilan de masse basés sur les rapports isotopiques et élémentaires du carbone et de l'azote. Le système d'équation utilisé pour résoudre le modèle de mélange dépendra du nombre de sources mais aussi de traceurs utilisés :

$$\delta^{13}\text{C} = x_1 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{source1}} + x_2 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{source2}} + \dots + x_n \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{source n}}$$

$$\delta^{15}\text{N} = x_1 \cdot \delta^{15}\text{N}_{\text{source1}} + x_2 \cdot \delta^{15}\text{N}_{\text{source2}} + \dots + x_n \cdot \delta^{15}\text{N}_{\text{source n}}$$

$$\text{N/C} = x_1 \cdot \text{N/C}_{\text{source1}} + x_2 \cdot \text{N/C}_{\text{source2}} + \dots + x_n \cdot \text{N/C}_{\text{source n}}$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$$

Ils ont été développés afin de quantifier la contribution relative de plusieurs sources à un mélange (Parnell et al., 2010; Phillips and Gregg, 2003). Leur utilisation permet de définir la contribution relative des ressources alimentaires qu'un consommateur assimile (e.g. Dubois et al., 2012; Schaal et al., 2009) mais également la composition relative d'un mélange de matière organique particulaire ou sédimentaire (e.g. Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012; Dubois et al., 2012). L'utilisation de ces modèles nécessite au préalable de déterminer les sources de matière organique pouvant potentiellement contribuer au mélange et d'en définir les signatures isotopiques et élémentaires ainsi que, dans l'idéal, leur variabilité temporelle. Dans le cas des études trophiques, il est également nécessaire de connaître le fractionnement isotopique entre les différentes sources et consommateurs considérés.

Au sein des systèmes côtiers, les sources qui contribuent potentiellement à alimenter le pool de MOP sont nombreuses. Si l'on les considère toutes, le modèle de mélange risque alors d'être sous-déterminé : il y aura plus d'inconnues (contribution de chaque source) que d'équations (nombre de traceurs + 1). L'incertitude associée au résultat du calcul est alors augmentée. Afin de minimiser cette incertitude, il est nécessaire d'augmenter le nombre d'équations, par l'ajout d'un traceur, et/ou de réduire le nombre d'inconnues, c'est-à-dire de sources considérées dans le calcul. Classiquement, le  $\delta^{13}\text{C}$  et le  $\delta^{15}\text{N}$  sont utilisés. A cela peuvent se rajouter le C/N ou le N/C. L'utilisation du rapport N/C est privilégié à celle du C/N car elle permet de décrire le mélange de carbone organique particulaire (Perdue and Koprivnjak, 2007), principal élément biogène et élément de référence dans le calcul des flux (e.g. production primaire). De même, le rapport N/C est moins sensible que le C/N à l'incertitude associée à la mesure de l'azote dont la quantité peut être proche de la limite de détection lorsque les concentrations sont faibles. Le choix des sources à également son importance. Il est possible de sélectionner les sources dominantes à la composition de la MOP ou au régime alimentaire d'un organisme, de regrouper les signatures similaires (e.g. macroalgues), mais encore d'éliminer *a posteriori* les sources qui ne contribuent que très peu au mélange ou au régime alimentaire de l'organisme considéré. Enfin, une autre approche vise à utiliser l'information provenant d'un autre biomarqueur (e.g. acides gras) afin de déterminer si une source intervient ou non dans le mélange (Jaschinski et al., 2008; Lebreton et al., 2011a). Une fois les sources sélectionnées, il est important de définir avec précision la signature de chacun de ces 'end-members' ainsi que la variabilité qui lui est associée si l'on souhaite aborder un aspect temporel.

Différents logiciels existent pour résoudre les systèmes d'équations des modèles de mélange, les plus connus étant IsoSource (Phillips and Gregg, 2003), MixSir (Moore and Semmens, 2008) et SIAR (Parnell et al., 2010). Ils sont cependant fondés sur des concepts de base légèrement différents ne permettant pas les mêmes calculs. SIAR, qui se base sur des statistiques bayésiennes, peut résoudre des systèmes d'équations déterminés (autant d'inconnues que d'équations), sur-déterminés (moins d'inconnues que d'équations) et sous-déterminés (plus d'inconnues que d'équations). Il présente l'avantage

de prendre en compte l'incertitude associée aux valeurs d'entrée et fourni un résultat sous forme de probabilité de solutions auxquelles est également associée une incertitude. De plus, ce logiciel est disponible en libre accès.

### 3. Forçages

Dans les systèmes côtiers, les apports de matière organique particulaire résultent de nombreux processus (e.g. Middelburg et al., 1993; Niggemann et al., 2007). Ils sont influencés par de multiples facteurs, ou forçages, susceptibles d'expliquer la contribution des différentes sources au pool de MOP ainsi que leur variabilité et ce à différentes échelles.

Deux grandes catégories de forçages se distinguent selon leur origine. Les forçages naturels (e.g. régime des vents, courants marins) agissent sur le fonctionnement de base du système océanique. Les océans sont étroitement liés à l'atmosphère (e.g. Barsugli and Battisti, 1998) et les échanges qui lient ces deux compartiments peuvent se faire à l'échelle locale (i.e. houle, courants variation du niveau de la mer à la côte) et avoir des conséquences jusqu'à l'échelle globale (e.g. North Atlantic Oscillation; Czaja and Marshall, 2001). Le continent est également un compartiment qui exerce son influence sur les océans au niveau des zones côtières de par ses apports en eau douce *via* les fleuves et également en nutriments (e.g. Ludwig et al., 2009) et particules (e.g. Tesi et al., 2007a). Toute modification de ces forçages est donc susceptible d'entraîner une variation de l'équilibre et du fonctionnement des océans. Egalement, les forçages d'origine anthropique, résultats des activités humaines grandissantes en lien étroit avec les zones côtières, viennent complexifier le système et peuvent impacter les océans de diverses manières. L'émission massive de CO<sub>2</sub> depuis la fin du 18<sup>ème</sup> siècle en lien avec les activités humaines modifie la composition de l'atmosphère (e.g. Hansen et al., 1981) ce qui a, directement ou indirectement, un effet sur la température et le pH des eaux océaniques et se répercute sur la circulation, mais également sur la chimie (e.g. Feely et al., 2004) et la biologie (e.g. Riebesell et al., 2000) des océans. De la même manière, de nombreux composés chimiques naturels ou de synthèse résultant des activités humaines, rejetés vers les rivières et se déversent en milieu côtier, ont des conséquences sur les cycles biogéochimiques ainsi que sur les organismes marins (e.g. Boutier et al., 2000; Michel et al., 2000; Oliveira Ribeiro

et al., 2005). Les modifications de l'utilisation des sols par l'homme peuvent également avoir un impact sur l'océan notamment dû aux modifications des flux de sédiments terrestres apportés à l'océan côtier (Syvitski et al., 2005; Walling, 2006).

Ces forçages naturels ou anthropiques peuvent agir de façon directe ou indirecte sur les systèmes côtiers. Par exemple, l'effet du réchauffement climatique va avoir un impact direct sur le réchauffement des eaux, ou encore l'activité de dragage va directement modifier la turbidité d'un système et, de ce fait, impacter également les organismes marins (e.g. macrophytes ou coraux : Erftemeijer et al., 2012, 2006). Au contraire, des modifications de la vitesse et/ou de la direction des vents peuvent engendrer une injection de nutriments et/ou de particules du domaine benthique ou profond vers la surface de la colonne d'eau, et ainsi induire indirectement la production de phytoplancton. Autre exemple, les apports continentaux en nutriments vers les systèmes côtiers vont être modifiés en lien avec des changements dans l'utilisation des sols (e.g. changements des pratiques industrielles et agricoles) et peuvent conduire à des processus comme l'eutrophisation des milieux (Smith et al., 1999). Ces forçages peuvent agir à différentes échelles de temps. Les tempêtes et les crues interviennent de manière ponctuelle. D'autres modifications peuvent apparaître à l'échelle saisonnière comme des variations de l'amplitude de la température ou bien des changements de l'hydrographie qui peuvent affecter la distribution et la composition des particules en suspension dans les systèmes côtiers (e.g. Kreeger and Newell, 2001). Enfin, certains forçages influencent le milieu marin à l'échelle décennale, par exemple l'évolution des températures annuelles moyennes ou la diminution/augmentation des rejets anthropiques.

L'influence des forçages naturels et des forçages anthropiques est souvent interconnectée (e.g. Hansen et al., 1981). Leur déconvolution ne peut donc être envisagée qu'à une large échelle spatiale. Aussi, bien que ces forçages s'appliquent à large échelle, leur influence peut varier selon les conditions locales. L'étude de ces forçages sur le fonctionnement des systèmes côtiers nécessite donc d'être abordée à large échelle spatiale, c'est-à-dire à l'échelle multi-systémique, en incluant une diversité dans les systèmes, avec l'intérêt de prendre en compte des gradients pour les différents forçages. Les systèmes côtiers présentent la particularité de constituer un environnement hétérogène sur le plan

spatial. En effet, la connexion entre le continent et l'océan offre une grande variété de types géomorphologiques de systèmes (e.g. estuaires, lagons, littoraux, rias, deltas), qui peuvent englober un large éventail de conditions environnementales sur une zone restreinte, notamment en termes de salinité (i.e. gradient d'eau douce vers eau salée dans les estuaires) et d'énergie (i.e. de zones abritées aux rivages balayés par de fortes houles). De plus, leur fonctionnement étant directement relié à celui de l'océan mais également du continent, les systèmes côtiers sont soumis à l'influence de multiples forçages, principalement physiques (e.g. courants, marée, vents), mais également biogéochimiques (e.g. apports en nutriments) en provenance de ces deux compartiments.

Les gradients de forçages et la diversité des systèmes côtiers peuvent induire une forte variabilité des processus responsables des apports de matière organique au pool de MOP dans la colonne d'eau. Par exemple, l'hydrodynamique (i.e. variations des débits, crues) et l'hydrodynamique sédimentaire (i.e. dépôt/remise en suspension) propres à chaque système peuvent faire varier les apports de matière organique d'origine terrestre aux eaux côtières (e.g. Goñi et al., 2009; Higuera et al., 2014; Sato et al., 2006). Ces forçages peuvent également avoir un effet non négligeable sur la redistribution des sources de matière organique benthiques (Eyre and Ferguson, 2006; Hochard et al., 2012; Zhang et al., 2007) *via* les processus de remise en suspension. Le statut trophique du système (i.e. oligotrophe vs eutrophie) reflète le contrôle de l'apport en nutriments sur la production primaire locale (e.g. Chen et al., 2000; Glé et al., 2008). L'ensemble de ces forçages est également étroitement lié au climat. Par exemple, des variations dans le régime des précipitations peuvent localement contrôler l'hydrodynamisme qui est en lien avec les processus d'hydrodynamique sédimentaire, ces derniers étant également influencés par la géomorphologie du site (e.g. profondeur de la colonne d'eau). Par conséquent, tout changement dans l'un ou l'autre de ces forçages aura une influence directe ou indirecte sur la composition de la MOP à différentes échelles spatiales et temporelles.

Ces forçages peuvent se classer en deux catégories selon l'échelle d'étude considérée. Les forçages 'variants' se caractérisent, pour un système donné, par des variations saisonnières sur un cycle annuel (e.g. variation des conditions météorologiques locales et de l'hydrodynamisme). Cette variabilité se traduit par d'éventuelles différences

interannuelles locales dans la saisonnalité des apports de sources à la MOP (e.g. production primaire, apports continentaux). Les forçages 'invariants' ne varient pas dans le temps, ou alors sur des échelles pluri-décennales uniquement, et diffèrent selon les systèmes d'étude. Ce sont, par exemple, les caractéristiques relatives aux bassins versants (e.g. utilisation des sols) ou la géomorphologie des systèmes (e.g. profondeur de la colonne d'eau, type de sédiment). L'influence des forçages invariants sur la composition de la MOP ne sera donc potentiellement observable qu'à large échelle spatiale.

L'ensemble des caractéristiques et processus résultant de la connexion continent-océan en milieu côtier témoigne de la complexité et de la dynamique de ces systèmes, également reflétées par la multiplicité des sources de matière organique contribuant à la MOP. L'identification des forçages responsables des variations spatiales et temporelles de la composition de la MOP permettrait ainsi une meilleure compréhension du fonctionnement biogéochimique et écologique des systèmes côtiers.

#### **4. Objectifs de la thèse et présentation du manuscrit**

C'est dans le contexte présenté tout au long de cette introduction que s'inscrivent les travaux de cette thèse. La problématique s'organise autour de deux questions principales :

- Quelles sont l'origine et la composition de la MOP dans les systèmes côtiers ?
- Quels forçages environnementaux en gouvernent les variations spatiales et temporelles ?

Afin de répondre à ces questions, trois objectifs principaux ont été définis :

- 1) Déterminer l'origine et quantifier la composition de la MOP
- 2) En déterminer les variations à différentes échelles spatiales (intra-système, multi-systèmes) et temporelles (saisonniers, interannuelle)
- 3) Déterminer les forçages à la composition de la MOP et à sa variabilité

Le compartiment bactérien n'étant pas accessible via l'outil isotopique (cf. Introduction générale section 2) un 4<sup>ème</sup> objectif a été ajouté en parallèle :

- 4) d'investiguer le lien entre les bactéries et la composition de la MOP par le biais de l'outil acides gras.

L'originalité de cette étude réside, d'une part, dans l'aspect multi-systèmes qui permet d'intégrer une large diversité de systèmes et de couvrir ainsi de multiples gradients de forçages et, d'autre part, dans l'utilisation de séries temporelles de données pour chaque système étudié qui permet, à l'échelle locale, d'investiguer les variations temporelles de la composition de la MOP.

Le manuscrit s'organise de la manière suivante :

Le **Chapitre I** décrit dans un premier temps les systèmes d'étude. Il détaille ensuite la stratégie scientifique de l'échantillonnage mis en place afin de répondre à la première question de notre problématique. Puis, il explique les choix des indicateurs utilisés afin d'étudier les forçages et de répondre à la deuxième question de la problématique. Enfin, il présente les bases de données déjà disponibles et sur lesquelles se base cette thèse. Les Chapitres II, III et IV composent le cœur de cette thèse et présentent les résultats obtenus et conclusions relatives. Le **Chapitre II** se focalise sur la quantification de la composition de la MOP basée sur l'outil isotopique et ce sur l'ensemble des systèmes étudiés (objectif 1). Il vise également à investiguer sa dynamique spatiale et temporelle (objectif 2). Il explique comment ont été définies les signatures des différentes sources de matière organique, comment leur variabilité a été prise en compte et quels choix ont permis de les sélectionner afin de réaliser les calculs des modèles de mélange. Ce chapitre s'articule autour de deux articles : le premier (soumis) prend en compte l'ensemble des systèmes d'étude à l'exception de la côte Basque, système sur lequel se focalise le second article (publié) et qui présente la particularité d'être caractérisé par l'apparition de mucilage marin. Le **Chapitre III** a pour objectif principal de réaliser un focus sur le compartiment bactérien (objectif 4), auquel les isotopes ne nous donnent pas accès, et ce par le biais d'un autre outil : les acides gras. En parallèle, une comparaison de la composition de la MOP révélée par les acides gras avec celle obtenue *via* les modèles de mélange dans le chapitre précédent est réalisée. Enfin, le **Chapitre IV** vise à déterminer au travers d'analyses multivariées quels forçages sont associés à la composition de la MOP ainsi qu'à ses

variations temporelles à l'échelle locale et à l'échelle multi-systèmes (objectif 3). Une typologie des systèmes a également été réalisée afin de synthétiser l'information obtenue et de définir le fonctionnement des systèmes côtiers d'un point de vue de la composition et de la dynamique de la MOP. Ce chapitre prend en compte l'ensemble des stations étudiées dans le cadre de ce travail de thèse et se présente sous la forme d'un article (en préparation).

En annexes sont présentées les données isotopiques des sources échantillonnées dans le cadre du projet MOSLIT (Annexe I) ainsi que les résultats acides gras détaillés obtenus pour les 5 stations étudiées (Annexe II).

Pour les chapitres présentés sous format publication, les figures et tables supplémentaires sont présentées à la fin de chaque article.

# Chapitre I : Stratégie scientifique

---

Afin de remplir les objectifs préalablement définis, ces travaux de thèse s'appuient en grande partie sur les données, la logistique et l'infrastructure du réseau SOMLIT.

Le Service d'Observation en Milieu LITtoral (SOMLIT) a été mis en place en 1995, labellisé par l'INSU en 1996 et regroupe actuellement dix stations marines réparties sur l'ensemble du littoral Français. Ce réseau a pour vocation l'observation à moyen et long terme de l'évolution des milieux littoraux afin de discriminer les évolutions d'origine climatique de ceux induits par le forçage anthropique. En effet, ces milieux étant particulièrement vulnérables en raison de la pression croissante exercée par les activités humaines, il apparaît nécessaire de récolter des séries de données suffisamment longues pour pouvoir comprendre et éventuellement prédire l'évolution de ces systèmes face aux multiples contraintes.

La diversité des systèmes étudiés ainsi que l'existence de séries temporelles régulières de données isotopiques (débutant en 2006 pour les stations les plus anciennes) associées à de nombreux paramètres environnementaux, font du réseau de stations SOMLIT un terrain d'étude idéal pour répondre aux objectifs de cette thèse. Les données récoltées par le réseau SOMLIT ont donc été utilisées comme paramètres cœur de cette étude. Les données d'une étude parallèle réalisée sur deux stations de la côte Basque sur un suivi d'un an (juin 2013-juin 2014) ont été ajoutées à ce jeu de données afin d'ajouter un système en zone littorale sableuse étendue, un type de système actuellement non suivi par le réseau SOMLIT.

Au total, douze systèmes de types variés (lagunes, baies, estuaires, rades, etc.) présentant des caractéristiques géomorphologiques et physico-chimiques différentes, regroupant dix-neuf stations d'étude ont été considérés pour réaliser les travaux cette thèse (Figure I. 1 ; Tableau I. 1). Le système de la côte Basque ayant une fréquence et une durée d'échantillonnage inférieure à ceux suivis par le SOMLIT, il a été traité de manière différente. Afin de définir les sources de matière organiques qui alimentent potentiellement le pool de MOP, un échantillonnage supplémentaire a été mis en place pour chaque station

sur un cycle annuel complet à cheval sur les années 2014-2015. Enfin, différents paramètres environnementaux ont été considérés comme indicateurs des forçages sélectionnés pour cette étude. Les données relatives aux forçages se basent également sur des bases de données connexes présentées dans ce chapitre.

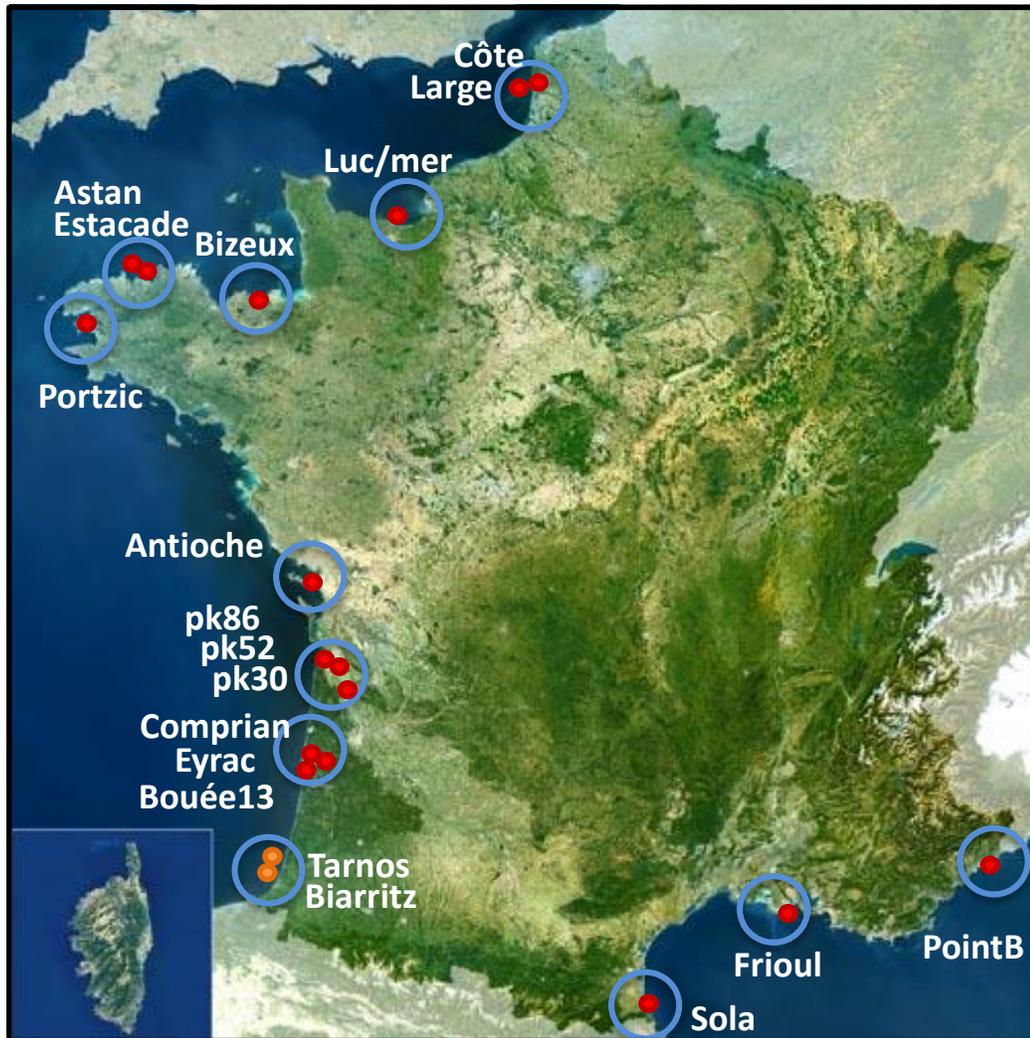


Figure I. 1 : Localisation des 12 systèmes étudiés (cercles bleus) dans le cadre de cette thèse. Ils regroupent 19 stations dont 17 sont suivis dans le cadre du SOMLIT (points rouges) et 2 dans le cadre d'un programme régional (points orange, programme PERMALA-LIGA, région Aquitaine) sur un suivi d'une année.

Système	Type de système	Stations	Profondeur à la station (m)	Période d'étude	Fréquence d'échantillonnage	Marnage	Marnage (m)
Manche Est	système littoral	Côte, Large	21 ; 50	2010-2014	bi-mensuel	macrotidal	7.7
Baie de Seine	baie ouverte	Luc/mer	5	2009-2013	bi-mensuel	macrotidal	6.6
Golfe Normano-Breton	golfe	Bizeux	25	2012-2014	bi-mensuel	megatidal	14
Manche Ouest	système littoral	Estacade, Astan	11 ; 60	2009-2014	bi-mensuel	macrotidal	7.5
Rade de Brest	ria semi-fermée	Portzic	10	2009-2014	hebdomadaire	macrotidal	7.6
Pertuis Charentais	fjord semi-fermé	Antioche	40	2011-2014	bi-mensuel	macrotidal	6.5
Estuaire de la Gironde	estuaire	pk30, pk52, pk86	8 ; 7 ; 8	2007-2014	ca. Mensuel	macrotidal	5
Bassin d'Arcachon	lagune semi-fermé	Comprian, Eyrac, Bouée13	6 ; 8 ; 25	2009-2014	bi-mensuel	mesotidal	4.2
Sud-Est du Golfe de Gascogne	système littoral	Tamos, biarriz	30 ; 30	juin 2013 - juin 2014	mensuel à bi-hebdomadaire	mesotidal	2.6
Baie de Banyuls	baie ouverte	Sola	27	2010-2014	bi-mensuel	microtidal	centimétrique
Baie de Marseille	baie ouverte	Frioul	60	2009-2014	bi-mensuel	microtidal	centimétrique
Baie de Villefranche	baie semi-fermée	PointB	80	2010-2013	hebdomadaire	microtidal	centimétrique

Tableau I. 1 (deux page) : Caractéristiques des 12 systèmes étudiés.

Stations	Rivières considérées	Débits journaliers moyens ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ) sur la période étudiée	Température de l'eau (°C)	Salinité	Matières en suspension ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Nitrate en hiver ( $\mu M$ )	Chlorophylle $a$ ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	POC:Chla	Statut trophique
Côte, Large	Somme, Canche	35 ; 12	5-20	33-35	0.5-5	5-30	0.5-10	119 ; 158	mesotrophe
Luc/mer	Seine, Orne	486 ; 22	5-20	30-34	1-100	30-45	0.3-15	280	mesotrophe
Bizeux	Rance	1.7	8-19	33-35	0.4-20	≈ 30	0.3-5	194	mesotrophe
Estacade, Astan	-	-	8-17	34.5-35.5	0.2-13	9-12	0.2-4	220 ; 175	mesotrophe
Portzic	Aulne, Elorn	24 ; 6.1	8-18	33-35.5	0.2-20	20-30	0.2-6	269	mesotrophe
Antioche	Charente, Gironde	100 ; 764	6-21	30-35	1-15	20-25	0.2-5	184	mesotrophe
pk30, pk52, pk86	Gironde	764	5-25	0-31,5	5-1000	60-200	0.3-10	750 - 4800	eutrophe
Comprian, Eyrac, Bouée13	Leyre	17	5-25	20-35.5	0.3-20	7-50	0.1-7	268 ; 241 ; 291	mesotrophe
Tamos, biarritz	Adour	480	11-23	31-35	0.2-20	10-25	0.2-5	217 ; 280	mesotrophe
Sola	Têt, Rhône, Aude, Hérault, Baillaury	8.6 ; 1619 ; 31 ; 34 ; méditerranéan oued	8-25	34-38.5	0.1-7	2-6	0.05-4	382	oligotrophie modérée
Frioul	Rhône	1619	12-26	34.5-38.5	0.1-5	0-6	0-3	200	oligotrophe
PointB	Paillon	-	12.5-28	36.8-38.5	0.5-40	0.5-4	0.05-2.5	610	oligotrophe

Manche

Océan Atlantique

Mer Méditerranée

## 1. Systèmes d'étude

### 1.1. Façade Manche

La Manche est une mer épicontinentale caractérisée par une faible profondeur, inférieure à 200 mètres (Figure I. 2), et un régime hydrodynamique macrotidal. La Manche relie l'Océan Atlantique à la Mer du Nord par une circulation générale des eaux orientée dans cette direction. Cependant, ces courants dont la dynamique s'installe à plus long-terme (i.e. de l'ordre d'une semaine à une année) sont faibles comparés aux courants de marée (Salomon and Breton, 1993). Sa bathymétrie particulière amplifie le phénomène de marée, créant ainsi les marnages les plus importants et les courants de marée les plus forts des côtes métropolitaines. Ces derniers représentent le principal processus influençant sur le transport des masses d'eau ainsi que sur leur mélange vertical. Les courants moyens à l'entrée de la Manche (i.e. Manche occidentale) sont influencés par le fort découpage du trait de côte qui provoque la formation de vastes structures tourbillonnaires à rotation lente notamment dans les zones plus abritées (i.e. baies ou rades; Salomon and Breton, 1991). Le long du littoral de la Manche orientale, la circulation générale est dirigée vers le Nord. Ce schéma de circulation est cependant fortement influencé par l'action des vents, second processus physique d'importance. En effet, sous certaines conditions, les vents de nord-ouest à nord-est diminuent cette circulation et sont susceptibles de l'inverser (Ellien et al., 2004). La variabilité saisonnière des courants de cette zone n'est donc pas due aux courants de marée mais est principalement liée aux changements de régime des vents. Le climat général de la Manche est influencé à grande échelle par le climat à l'échelle de l'Atlantique Nord-Est (Alheit and Hagen, 1997). Cependant, les vents dominants peuvent être très forts et le nombre de jour de tempête peut ainsi être élevé.

Au sein de la Manche, deux structures particulières se distinguent. Premièrement, le Golfe Normano-Breton, en Manche Occidentale, est une structure à la courantologie complexe (i.e. présence de nombreuses structures tourbillonnantes induisant un confinement dynamique des masses d'eau ; Salomon and Breton, 1991), liée à un trait de côte parsemé d'archipels et d'îlots ainsi qu'à une faible profondeur. Deuxièmement, la Baie de Seine, dans la partie centrale-est de la Manche, est le réceptacle du principal apport en

eau douce de la Manche : La Seine. Les débits de ce fleuve varient en moyenne de  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  en période estivale à plus de  $2\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  en hiver (Massei et al., 2010). La géomorphologie plus ouverte de ce système permet une circulation plus stable qui disperse une grande partie des apports du fleuve. Un gradient croissant de salinité y est observé, du Sud-Est vers le Nord-Ouest, en relation avec ces apports d'eau douce (Le Hir et al., 2001; Napoléon et al., 2012), gradient qui sera d'autant plus marqué que l'année sera humide (Aminot et al., 1998). Cependant, la Manche n'est que peu influencée par les apports fluviaux, et seule la circulation induite par les apports en eau douce de la Seine est capable de créer des différences de courants significatives entre la surface (dirigés vers l'ouest puis le nord) et le fond (Thiébaud et al., 1998).

Les quatre systèmes pris en compte dans le cadre de ce travail de thèse se répartissent du nord au sud le long de la façade Manche (Figure I. 2) : les stations Côte et Large se situent sur le littoral de Wimereux en Manche Orientale, Luc/mer est situé en baie de Seine, Bizeux se localise à la sortie de l'estuaire de la Rance dans le golfe Normano-Breton, et enfin Estacade et Astan se situent sur le littoral de Roscoff, à l'entrée de la Manche Occidentale, à la jonction avec la Mer d'Iroise et les eaux Atlantiques.

Les stations Côte et Large situées le long du littoral de Wimereux (Figure I. 2) représentent le système le plus au nord de ceux étudiés dans cette étude. Ce système se caractérise par un gradient très prononcé de la côte vers le large en termes de paramètres hydrobiologiques (Brylinski et al., 1984; Dupont et al., 1991). Ce gradient se manifeste par une masse d'eau côtière, appelée 'le fleuve côtier' (Brylinski et al., 1991), sous forte influence continentale des apports des fleuves, séparé des eaux du large par une zone frontale dont la dynamique est contrôlée par la marée. Le fleuve côtier, masse d'eau dans laquelle se situe la station Côte (21 m de profondeur), est plaqué à la côte par le courant résiduel de marée et se caractérise par sa dessalure, sa turbidité, sa richesse en matière organique et nutriments dissous (Brylinski et al., 1991). La station Large se trouve, comme son nom l'indique, au large, en zone plus profonde (50 m) dans la masse d'eau de caractéristiques Atlantique.

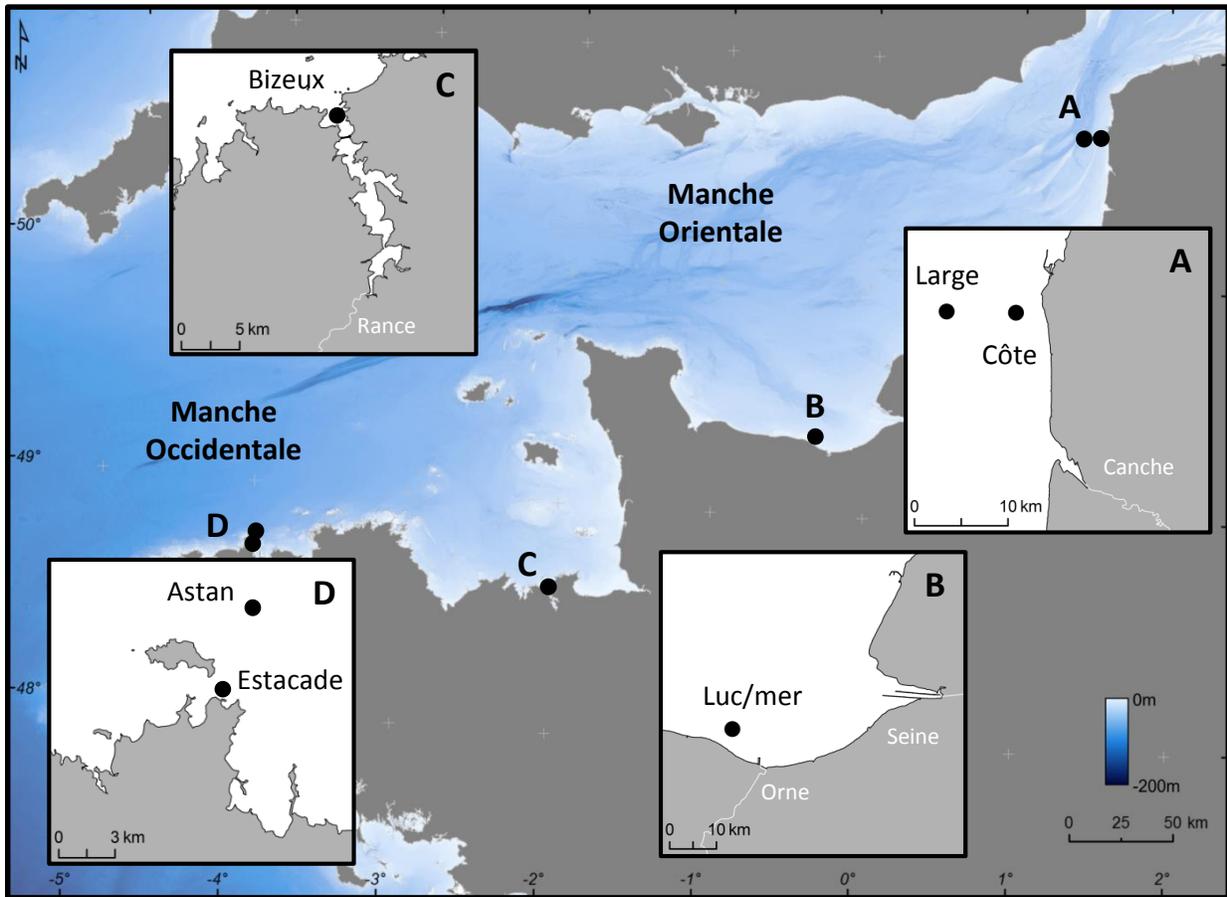


Figure I. 2 : Façade Manche et sa bathymétrie. Les encarts correspondent aux systèmes d'étude : A. les stations Côte et Large situés le long du littoral de Wimereux, B. la station Luc/mer située dans la baie de Seine, C. la station Bizeux située à la sortie de l'estuaire de la Rance, D. les stations Estacade et Astan situées sur le littoral proche de Roscoff. Pour chaque système, lorsque nécessaire, les fleuves sont représentés en blanc.

La station Luc/mer, se situe dans la baie de Seine, en zone littorale peu profonde (5 m), caractérisée par de forts marnages (macrotidal ; Tableau I. 1). Ce système est fortement influencé par la variabilité saisonnière d'importants apports en eau douce de la Seine. La distribution en nutriment suit un gradient inverse à celui de la salinité (Aminot et al., 1998). Les mouvements de marée intenses et la faible bathymétrie (ca. 10 à 30 m) entraînent un fort brassage des eaux ayant pour conséquence une forte turbidité à laquelle s'ajoutent les apports de matière en suspension provenant du fleuve. De par les apports de nutriments provenant des eaux de la Seine, de forts blooms phytoplanctoniques peuvent

être générés localement, au printemps ou en été, typique d'une zone côtière eutrophe (Aminot et al., 1998).

Au sein du Golfe Normano-Breton, se trouve la station Bizeux, localisée à la sortie de l'estuaire de la Rance (20 km de long) dans la Baie de Saint Malo, sur un site d'une profondeur de 25 mètres. Ce système est caractérisé par un très fort marnage (Tableau I. 1) et de très forts courants de marée à l'origine d'une absence de stratification verticale. Cette zone présente également des eaux relativement plus chaudes et des amplitudes thermiques et de turbidité plus fortes que pour le reste de la Manche (Gallon et al., 2014). La station Bizeux est protégée des régimes de vents et houles dominants et s'intègre dans ce système turbide soumis à un fort hydrodynamisme qui, de plus, est renforcé par les courants produits par l'usine marémotrice de l'estuaire de la Rance (Gallon, 2014).

Les stations Estacade et Astan sont situées sur le littoral côtier macrotidal de Roscoff, à la rencontre des eaux de l'Atlantique et de la Manche. Ce système, est soumis à l'influence océanique ainsi qu'à de forts courants de marée qui limitent la stratification et entretiennent un fort mélange des eaux. La colonne d'eau homogène pendant pratiquement toute l'année, rendant alors cet écosystème pélagique moins productif que la partie stratifiée de la Manche Occidentale située au Nord du front thermique (i.e. au large entre Roscoff et Plymouth ; Marrec et al., 2014). La station Estacade est localisée sur une zone peu profonde (11 m) contrairement à Astan qui se situe plus au large, avec une profondeur de colonne d'eau plus importante (60 m). Ce système est très peu impacté par les apports continentaux.

## 1.2. Façade Atlantique

Le Golfe de Gascogne situé dans la partie Nord-Ouest de l'océan Atlantique présente un vaste plateau continental au nord (180km au large de la Bretagne) qui se restreint progressivement vers le sud (150km au niveau de l'Estuaire de la Gironde, 50km au niveau du Bassin d'Arcachon et une 30aine de km au niveau de la Côte Basque) (Figure I. 3). Bien que de manière générale le Golfe de Gascogne soit décrit comme une région macrotidale, il se caractérise par des régimes hydrologiques différents sur son plateau continental. Ces derniers peuvent être expliqués par une combinaison de paramètres locaux comme l'action du vent, de la marée, des différences de densité des eaux (Pingree and Le Cann, 1989) eux-mêmes directement soumis aux variations du climat régional (e.g. courants et vents) mais également de la circulation générale, fortement contrainte par la bathymétrie (Koutsikopoulos and Le Cann, 1996). A titre d'exemple, la vitesse moyenne du vent est deux fois plus élevée dans la partie nord du golfe de Gascogne que dans la partie sud-est où s'observe une tendance saisonnière évidente (Koutsikopoulos and Le Cann, 1996). A cela s'ajoute un gradient latitudinal de température particulièrement prononcé en période estivale. La circulation de surface qui en résulte apparait alors comme une combinaison complexe de schémas et ce en raison des différentes échelles spatiales et temporelles et la variabilité qui les caractérisent.

A L'automne, l'ensemble du Golfe de Gascogne est le siège d'un vaste tourbillon cyclonique (Le Cann, 1982) conduisant à la formation sur le plateau continental d'un courant orienté vers le Nord-Ouest (Charria et al., 2013). Ce courant, qui peut persister jusqu'en décembre (Lazure et al., 2008), transporte vers le Nord les eaux chaudes du Sud-Est du Golfe. A cela viennent s'ajouter les apports d'eau douce des deux principaux fleuves, la Loire et la Gironde, qui se mélangent en surface avec les eaux marines du plateau continental et se déplacent le long de la côte vers le Nord (Lazure and Jegou, 1998). Leur débit moyen annuel de  $900\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  dépasse régulièrement les  $3000\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  en automne et hiver (Puillat et al., 2004), témoignant de l'importance de ces apports dans la forte stratification haline des eaux le long du plateau durant la période hivernale (Koutsikopoulos and Le Cann, 1996). Le printemps est une période de transition durant laquelle les vents moyens de secteur Sud-Ouest en hiver s'orientent au secteur Nord-Ouest. Les courants de surface

s'orientent alors progressivement vers le Sud alors que le long de la côte Landaise ils restent temporairement dirigés vers le Nord (Charria et al., 2013). En été la circulation sur le plateau continental s'est inversée : sous l'effet de vents de Nord-Ouest dominants (Le Boyer et al., 2013), les courants dans les couches de surface sont majoritairement dirigés vers le sud (Charria et al., 2013). Par ailleurs, la stratification haline des eaux de surface diminue en période estivale en lien avec la diminution des débits (Lazure and Jegou, 1998), environ  $200\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  à cette période (Puillat et al., 2004).

Les cinq systèmes pris en compte dans le cadre de cette étude se répartissent du nord au sud le long de la façade Atlantique (Figure I. 3) : Portzic le plus au nord est situé dans le goulet reliant la rade de Brest à la mer d'Iroise, Antioche est localisé dans le pertuis d'Antioche, à mi-chemin entre les îles de Ré et d'Oléron, les pk30, pk52 et pk86 (pk signifiant 'point kilométrique' : ces stations sont situées à 30, 52 et 86 kilomètres en aval de la ville de Bordeaux prise comme zéro de référence) se répartissent d'amont en aval de l'estuaire de la Gironde, Comprian, Eyrac et Bouée<sup>13</sup> dessinent un schéma d'éloignement 'continent-océan', des eaux internes vers les eaux externes du bassin d'Arcachon et enfin Tarnos et Biarritz se trouvent le long du système littoral de la Côte Basque. Chaque système d'étude présente des particularités géomorphologiques et biogéochimiques locales (Tableau I. 1) les rendant complémentaires quant à l'information qu'ils apportent sur l'ensemble de cette façade.

Portzic, la station la plus au nord de la façade Atlantique, se situe, si l'on considère l'échelle régionale, en mer d'Iroise, zone charnière entre la façade Atlantique et la façade Manche. Elle est localisée sur une zone peu profonde (10 m ; Tableau I. 1) dans le goulet de Brest, un étroit chenal (1,8 km de large) connectant la rade de Brest aux eaux marines de la mer d'Iroise (Le Pape, 1996). La Rade est alimentée en eau douce par deux fleuves principaux : l'Aulne et l'Elorn dont les débits annuels moyens respectifs sont de l'ordre de ca.  $30\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  et  $5\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  (source BanqueHydro). L'apport de nutriments provenant de ces fleuves demeure néanmoins modeste comparé à d'autres zones estuariennes, et ce dû à la nature macrotidale de ce système où de l'action de la marée associée à la faible profondeur générale de la rade, induit à court terme un fort mélange des masses d'eau (Le Pape et al., 1996).

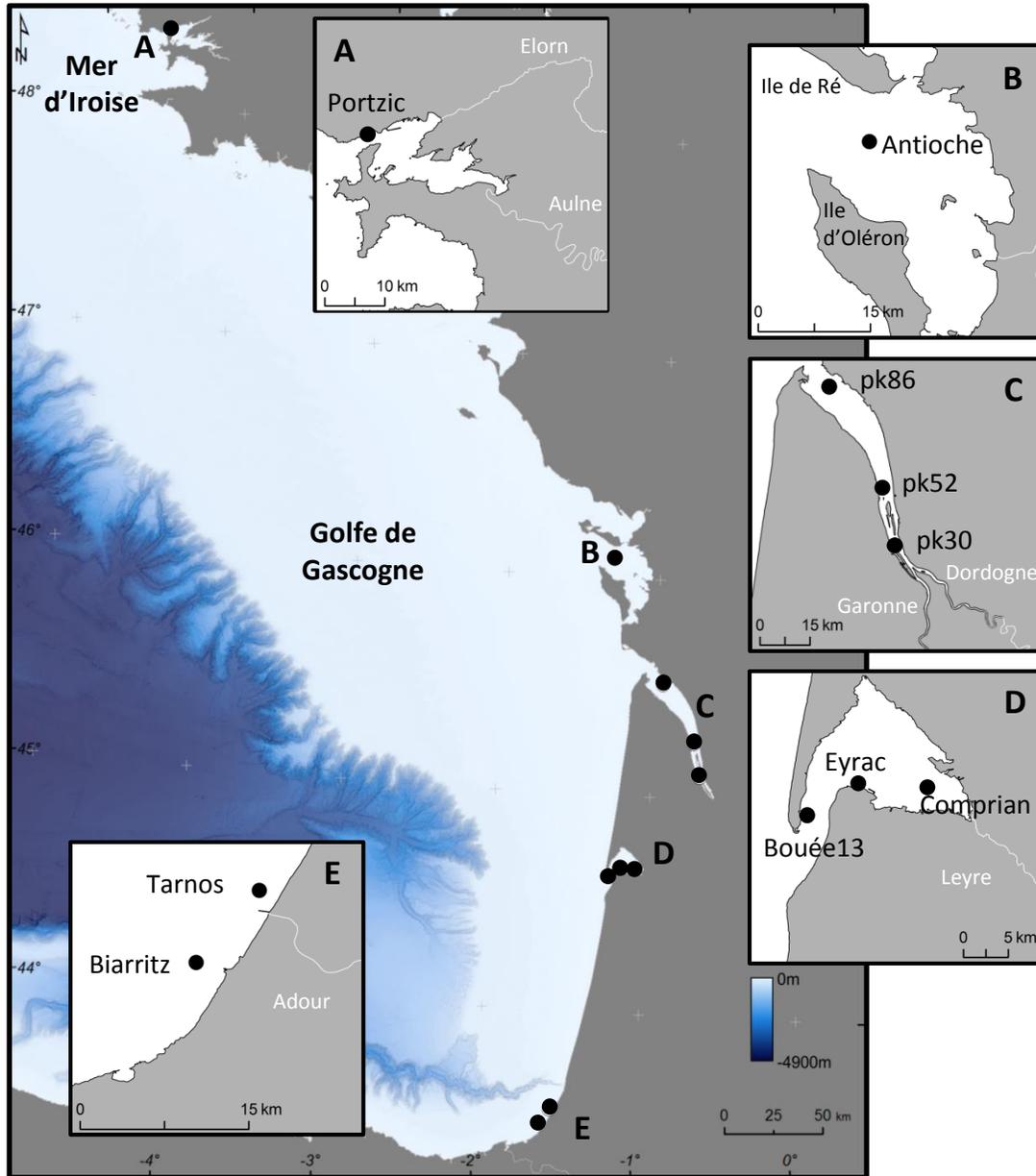


Figure I. 3 : Façade Atlantique présentant la bathymétrie du Golfe de Gascogne. Les encarts correspondent aux systèmes d'étude : A. la station Portzic située dans la rade de Brest, B. la station Antioche située dans le pertuis d'Antioche, C. les trois stations (pk30, pk52 et pk86) situées le long de l'estuaire de la Gironde, D. les trois stations situées dans le bassin d'Arcachon (Comprian, Eyrac et Bouée13), E. les deux stations situées le long de la côte Basque (Tarnos et Biarritz). Pour chaque système, lorsque nécessaire, les fleuves sont représentés en blanc.

Antioche est localisé dans le pertuis d'Antioche, à mi-chemin entre les îles de Ré et d'Oléron, caractérisé par une profondeur d'environ 40 mètres (Tableau I. 1). De par sa position intermédiaire sur la façade Atlantique, ce système se caractérise par un régime thermique soumis à des variations saisonnières, avec un fonctionnement similaire à celui de la Bretagne en saison hivernale et bascule sur un régime plus chaud et plus riche en pics thermiques transitoires de même que celui du sud-Gascogne (bassin d'Arcachon ou côte Basque) en période estivale (Costaya et al., 2016). Antioche se situe sous l'influence modérée des grands fleuves et notamment du panache de la Gironde, spécialement durant la période hivernale (Lazure and Jegou, 1998). Cette caractéristique lui confère une gamme de salinité plus étendue que pour d'autres stations (30-35) tout en restant marqué par les apports phytoplanctoniques océaniques.

L'estuaire de la Gironde est un système macrotidal, d'une profondeur d'environ 7 à 10 mètres et est alimenté par deux fleuves : la Garonne et la Dordogne dont le débit annuel moyen combiné approxime les  $500\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ . L'intrusion marine peut atteindre jusqu'à 75km en amont de l'estuaire en période de faibles débits et créant un gradient de salinité global qui varie entre 0 et ca. 32 selon la station, le débit et le moment de marée. Les stations étudiées se répartissent le long de ce gradient d'amont en aval de l'estuaire (Figure I. 3 ; Tableau I. 1). De par sa nature macrotidale, l'estuaire de la Gironde présente une forte turbidité et un long temps de résidence des particules (Etcheber et al., 2007; Middelburg and Herman, 2007). La zone de turbidité maximum (bouchon vaseux) est très développée dans l'estuaire et présente de fortes concentrations en matières en suspension atteignant quelques  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Etcheber et al., 2007; Savoye et al., 2012). Ce bouchon vaseux est généré par l'asymétrie des marées (Allen, 1972) et sa position le long de l'estuaire durant l'année peut également être prédite en fonction des débits (Sottolichio and Castaing, 1999). Pendant les périodes de faibles débits (i.e. périodes estivales), le bouchon vaseux s'étend sur environ 70km et se centre au niveau de la ville de Bordeaux (Sottolichio and Castaing, 1999). Lorsque les débits augmentent (i.e. période hivernale, printanière), le bouchon vaseux redescend le long de l'estuaire et se déplace vers la mer en se séparant en deux parties, l'une temporairement retenue en aval de l'estuaire, l'autre exporté vers l'océan (Doxaran et al., 2009).

Le Bassin d'Arcachon est une lagune mésotidale semi-fermée de faible profondeur communiquant avec l'Océan Atlantique dans sa partie sud-ouest par deux passes de 2 à 3km de large et 20km de long. Un tiers de sa superficie est couverte par des chenaux sableux dont la profondeur maximale atteint 20 mètres et les deux tiers restants sont constitués de vasières intertidales (Plus et al., 2010). Les trois stations étudiées (Figure I. 3) se répartissent 'continent-océan', des eaux internes vers les eaux externes du bassin. Comprian, qui présente la plus faible profondeur (6 m), se situe dans un chenal principal à proximité du principal tributaire : la Leyre. Ce dernier représente 73% de l'apport annuel total en eau douce (Plus et al., 2010). Eyrac se trouve dans la partie sud du bassin, en zone médiane dans un chenal principal (8m de profondeur). Enfin, Bouée13, la station la plus profonde (25 m), se situe dans le chenal d'entrée de la lagune, à l'interface entre les eaux océaniques et les eaux de la lagune dont il est l'exutoire géomorphologique vers la mer. Les caractéristiques morphologiques de la lagune et l'alternance des apports océaniques et d'eau douce influent sur les caractéristiques physiques des masses d'eau (Plus et al., 2009). Ainsi, un gradient thermo-halin des masses d'eau se dessine, des passes vers l'intérieur du bassin faisant varier la salinité de 20 à 35 (Tableau I. 1).

Le système le plus au sud étudié sur la façade Atlantique est la côte Basque, un environnement littoral ouvert, caractérisé par un trait de côte relativement linéaire, des fonds marins à dominance sableuse, et fortement homogénéisé par les courants océaniques côtiers (Ferrer et al., 2009). Les deux stations étudiées sont Tarnos au nord et Biarritz au sud (Figure I. 3), séparées par l'embouchure de l'Adour. Dans cette zone, l'Adour est la principale source d'apports d'eau douce. Ce fleuve présente un débit annuel moyen de ca.  $300\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  (Puillat et al., 2004; Stoichev et al., 2004), cependant, bien que son panache soit principalement orienté vers le sud, sud-ouest (Petus et al., 2014; Sagarminaga et al., 2005), sa dynamique est fortement contrôlée par les débits et modulé par l'orientation saisonnière des vents (Ferrer et al., 2009; Petus et al., 2014, 2010). L'apport d'eau douce peut être observable à une distance de 15 à 20km au large de la côte (Ferrer et al., 2009).

### 1.3. Façade Méditerranéenne

La mer Méditerranée est un bassin d'évaporation et de concentration. Elle possède un bilan hydrique négatif (i.e. évaporation supérieure aux précipitations) induisant une salinité moyenne plus élevée que pour les autres mers du globe. La circulation générale se fait par une entrée des eaux de l'Océan Atlantique, moins salées et moins denses que celles de la Méditerranée, en surface par le détroit de Gibraltar (Lacombe and Tchernia, 1972). La Méditerranée se caractérise des marées de faible amplitude (40cm en moyenne) également en lien avec les changements de pression atmosphériques. D'un point de vue bathymétrique, la mer Méditerranée présente un plateau continental (< 200 m) peu étendu (Figure I. 4) de manière générale (Bethoux et al., 2005), favorisant un contact prononcé des zones côtières avec les profondeurs océaniques. Le bassin Liguro-Provençal, situé dans la partie Ouest de la Méditerranée, le long des côtes françaises, se caractérise par la présence du courant Nord-Méditerranéen qui s'oriente d'est en ouest le long du talus continental des côtes françaises (Millot, 1990). Ce courant affiche une forte variabilité et développe des méandres pouvant s'étendre sur le plateau continental, menant à des intrusions de ses eaux en zone côtière indépendamment de la saison (Alberola & Millot 2003, Gatti, 2008). Ce courant constitue donc un moteur hydrodynamique puissant pour le transfert de matière à l'interface entre la zone côtière et le large et les zones côtières du littoral français sont connectées par cette circulation générale.

Les eaux de la Méditerranée sont connues pour leur nature oligotrophe. Cependant, des variations saisonnières typiques du régime trophique sont observées (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009) notamment dans sa partie Nord-Occidentale. Un régime mésotrophe se met généralement en place durant l'hiver en association avec le mélange hivernal des eaux, les zones frontales ou les upwellings, résultats du couplage océan-atmosphère. Durant la saison estivale, le régime oligotrophe est dominant. Il se caractérise par de faibles niveaux de production primaire (Bosc et al., 2004) et est lié à la forte stratification des eaux de surface durant cette période (i.e. thermocline saisonnière ; Siokou-Frangou et al., 2010).

La variabilité saisonnière importante qui caractérise les zones côtières Méditerranéennes s'exprime par le cycle de stratification/destratification, en lien avec les

variations de température, mais également par des modifications des caractéristiques physico-chimiques des eaux côtières en lien avec les apports fluviaux ou des échanges océan-atmosphère parfois intenses (Durrieu de Madron et al., 2011). En effet, le Golfe du Lion est soumis à des épisodes de forts vents de nord (Mistral, Tramontane) et d'ouest qui influencent également la répartition des masses d'eau (Albérola and Millot, 2003). Certains vents favorisent également l'apport de matériel dissous ou particulaire, responsable d'une éventuelle l'augmentation locale de la production primaire (e.g. dépôts atmosphériques provenant du Sahara, Ridame et al., 2011). Enfin, de forts épisodes de tempêtes et de crues, caractéristiques des milieux méditerranéens, peuvent aussi créer des écarts soudains à une climatologie préétablie (Durrieu de Madron et al., 2011).

Les trois systèmes pris en compte dans cette étude se répartissent le long des côtes Méditerranéenne françaises. La partie ouest des côtes borde le Golfe du Lion qui se caractérise par un plateau continental plus étendu que pour la partie est, qui délimite la mer Ligure (Figure I. 4). Ces systèmes sont fortement connectés à l'échelle régionale par la circulation générale, d'est en ouest, régie par le courant Nord-Méditerranéen. Cependant, ils sont soumis à des forçages hydrométéorologiques différents. Les bassins versants drainant les Alpes (Rhône) et le Massif Central (Hérault, Orbe, Aude) sont associés à des vents de sud, sud-est alors que les bassins versants en lien avec les Pyrénées (Têt) et l'ouest du Golfe du Lion sont associés à des vents d'est, nord-est (Higuera et al., 2014). Les particularités locales sont également liées aux différences de régimes hydrologiques des fleuves : le Rhône montre un débit relativement constant comparé aux fleuves plus petits, répartis sur le littoral, qui présentent de fortes variations de régime, allant des crues hivernales aux périodes d'étiage estival prononcé (Higuera et al., 2014). Les précipitations et la direction des vents influencent également sur les débits et la dispersion des eaux du panache des fleuves en zone côtière.

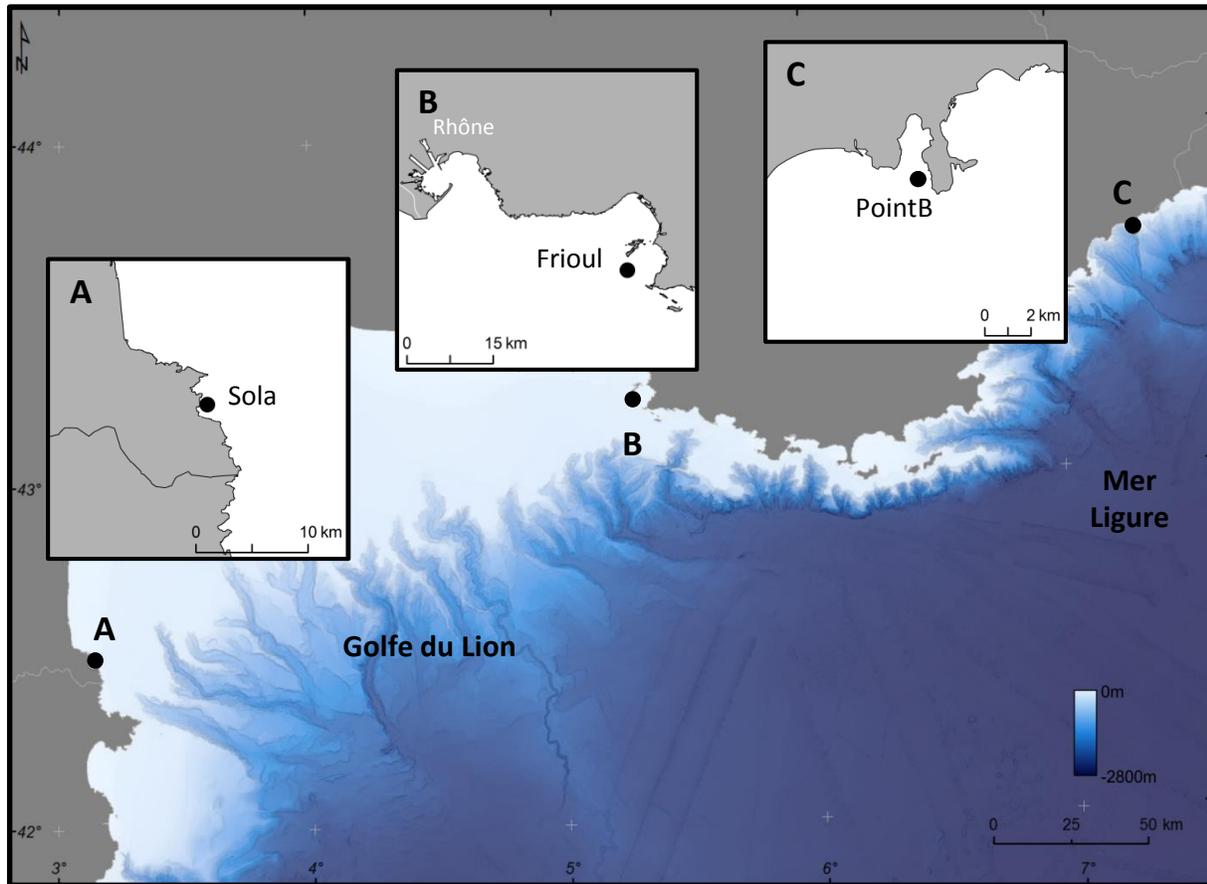


Figure I. 4 : Façade Méditerranéenne présentant la bathymétrie du Golfe du Lion. Les encarts correspondent aux systèmes d'étude : A. la station Sola située dans la baie de Banyuls-sur-mer, B. la station Frioul située dans la baie de Marseille, C. la station PointB située dans la rade de Villefranche-sur-mer. Pour chaque système, lorsque nécessaire, les fleuves sont représentés en blanc.

Les stations Sola (Banyuls-sur-mer) et Frioul (Marseille) (Figure I. 4) se situent dans des baies ouvertes de profondeur moyenne (respectivement 27 m et 60 m de profondeur ; Tableau I. 1) sur des zones caractérisées par la présence du plateau continental, dans le Golfe du Lion (Figure I. 4). La station PointB (Villefranche-sur-mer) se situe dans une baie semi-fermée profonde (80 m de profondeur ; Tableau I. 1) à l'entrée d'une rade et se caractérise une profondeur importante proche de la côte due à une quasi-absence du plateau continental (ca. 200m de profondeur à la sortie de la rade, Figure I. 4). Ces trois systèmes se distinguent également de par l'influence des fleuves et notamment du Rhône,

dont les panaches sont transportés vers l'ouest par le courant Nord-Méditerranéen. Le Rhône, qui présente un débit moyen annuel de  $1700\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , constitue la principale arrivée d'eau douce en Méditerranée Nord-Ouest et contribue la production primaire locale dans le Golfe du Lion (Lochet and Leveau, 1990; Sempéré et al., 2000). En effet, 50% de la production primaire de cette zone peut être attribuée aux apports de nutriments provenant du continent (Lefevre et al., 1997; Pujo-Pay and Conan, 2003; Pujo-Pay et al., 2006). Les stations Frioul et Sola sont directement impactées par le panache du Rhône, qui s'observe entre autres par le transport de fines particules d'origine terrestre à des centaines de kilomètres de l'embouchure (Tesi et al., 2007a). A cela, vient s'ajouter dans le cas de Sola, l'influence d'autres fleuves de moindre importance comme l'Aude et l'Hérault qui participent toutefois à l'apport de matière organique d'origine terrestre à cette station. Au PointB, il n'existe que très peu d'influences d'origine terrestre. Le Paillon étant le fleuve côtier le plus proche et le plus conséquent à l'échelle locale, il ne représente que peu d'apports potentiels (Sultan et al., 2001) à l'exception probable de certaines crues plus prononcées et sous certaines conditions de vents. Enfin, les eaux de ces trois stations présentent de faibles concentrations en nutriments ainsi que de matières en suspension (quelques  $\text{mg.mL}^{-1}$  avec des variations selon la station) comparé aux stations des autres façades (Tableau I. 1). Il en résulte donc de faibles concentrations en chlorophylle ( $0\text{-}4\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Tableau I. 1), témoin de la tendance oligotrophe générale des eaux Méditerranéennes pour lesquelles la production primaire est plus faible.

## **2. Stratégie d'échantillonnage des sources de matière organique**

Pour chaque station, les sources de matière organique pouvant potentiellement contribuer à la composition de la MOP ont été identifiées au préalable, sur la base de la littérature mais également sous le regard des experts locaux, et sont présentées dans le Tableau I. 2. De manière générale, ont été considérés le matériel continental (provenant des rivières), anthropique (sorties de station d'épuration), les producteurs primaires benthiques (macroalgues, phanérogames, microphytobenthos), les producteurs primaires pélagiques (phytoplancton, diazotrophes). La source bactérienne a été considérée pour certaines stations mais une approche différente sera utilisée. Afin de prendre en compte

une éventuelle variabilité temporelle de leur signature élémentaire et isotopique, l'échantillonnage des sources se devait de couvrir un cycle annuel complet.

L'échantillonnage nécessaire a donc été réalisé de manière mensuelle pour chaque source et sur un cycle annuel complet. Pour certaines sources/systèmes, lorsque de telles données étaient déjà disponibles, l'échantillonnage n'a pas spécialement été reconduit (macrophytes et microphytobenthos pour les stations du bassin d'Arcachon, macrophytes de la rade de Brest et des pertuis Charentais, fleuves de Méditerranée ; Tableau I. 2). Pour la plupart des sources/systèmes, les cycles annuels échantillonnés couvraient une période de 1 an, à cheval sur les années 2014 et 2015 excepté pour la côte Basque où l'échantillonnage a été réalisé de juin 2013 à juin 2014. Pour certaines sources/systèmes, et ce du fait de contraintes logistiques, l'échantillonnage n'a pu être réalisé que de manière irrégulière et/ou ponctuelle (macrophytes et biofilm de la rade de Brest, fleuves de la Manche Est ; Tableau I. 2). L'échantillonnage relatif à la source bactérienne étant basé sur un traceur différent (acides gras) qui nécessite, entre autres, une méthode d'analyse des échantillons coûteuse en temps, les prélèvements n'ont été réalisés que sur 3 systèmes aux caractéristiques différentes : l'estuaire de la Gironde, le bassin d'Arcachon et la baie de Banyuls.

Les paramètres étudiés pour les sources de matière organique sont les suivants :

- Les **rapports élémentaires et isotopiques du carbone et de l'azote** (C/N,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) pour toutes les sources (hormis les bactéries)
- Le **carbone et l'azote organique particulaires** (COP, NOP) pour les rivières (MOP continentale) et les stations d'épuration (MOP anthropique)
- La **chlorophylle *a*** (Chl *a*) pour les rivières (MOP continentale)

L'ensemble des prélèvements, traitements et analyses des échantillons de sources ont été réalisés selon les protocoles standardisés définis dans le cadre des prélèvements SOMLIT. Ces protocoles sont disponibles en ligne (<http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr/fr/spip.php?rubrique13>). Les techniques d'analyse et méthodes utilisés pour l'échantillonnage supplémentaire sont également détaillées dans le Chapitre II, Partie 1, sections 2.3, 2.4, pour l'ensemble des systèmes d'étude (hors côte Basque) notamment pour

les sources benthiques (macrophytes et microphytobenthos) et dans le Chapitre II, Partie 2, section 2.3 et 2.4 pour le système de la côte Basque.

Systemes	Stations	Phytoplankton/ diazotrophes	MOP continentale ou terrestre**	MOP anthropique	Macrophytes	Microphytobenthos / Biofilm	Bactéries	Autre(s) source(s)
Manche	Manche Est	2010-2014*	févr-15 to sept-15	-	-	-	-	-
	Bate de Seine	2009-2013*	juin-14 to juin-15	-	juin-14 à juin-15	-	-	-
	Golf Normano-Breton	2012-2014*	juin-14 to mai-15	-	juin-14 à juin-15	juin-14 to juin-15	-	-
Océan Atlantique	Mache Ouest	2009-2014*	-	-	mars-14 to févr-15	-	-	-
	Rade de Brest	2009-2014*	janv-14 to juin-15	-	2006 à 2015 échantillonnage irrégulier (c)	2014-2015 échantillonnage irrégulier	-	-
	Pertuis Charentais	2011-2014*	mars-14 à mars-15 + données SOMLIT (Gironde)	avr-14 à mars-15	études antérieures (4)	-	-	-
Mer Méditerranée	Estuaire de la Gironde	2007-2014*	2007-2014*	-	-	-	mars-14 à mars-15	-
	Bassin d'Arcachon	2009-2014*	févr-14 à févr-15	mars-14 à mars-15	févr-09 à févr-10 (3)	feb-09 to feb-10 (3)	févr-14 à févr-15	-
	Sud-Est du Golfe de Gascogne	juin 2013 - juin 2014	juin 2013-juin 2014	déc-14 et févr-13 échantillonnage irrégulier	-	-	-	Mucilage marin oct-13 à juin-14 (quand présent)
Mer Méditerranée	Baie de Banyuls	2010-2014*	janv-06 à mai-10 (1) + crues occasionnelles***	-	-	-	déc-14 à déc-15	-
	Bate de Marseille	2009-2014*	janv-06 à mai-10 (1)	sept-14 to sept-15	-	-	-	-
	Rade de Villefranche	2010-2013*	sept-14 à oct-15	-	-	-	-	-

Tableau I 2 : Echantillonnage ou provenance des données pour les sources de matière organique pouvant potentiellement contribuer à la composition de la MOP des 12 systèmes étudiés.

Personnellement, j'ai réalisé l'échantillonnage de la MOP continentale du système du bassin d'Arcachon ainsi que l'échantillonnage pour les acides gras du bassin d'Arcachon et de l'estuaire de la Gironde. J'ai réalisé le traitement des échantillons et l'acquisition des données isotopiques et élémentaires pour les échantillons i) de MOP continentale et anthropique de tous les systèmes excepté les pertuis Charentais et les systèmes Méditerranéens, ii) de la grande majorité des macrophytes du golfe Normano-Breton et de la rade de Brest ainsi qu'une partie de celles de la baie de Seine, iii) du microphytobenthos et du biofilm du golfe Normano-Breton et de la rade de Brest et iv) des échantillons de mucilage marin ainsi que de la Chlorophylle *a* (rivière) de la côte Basque. J'ai réalisé l'entièreté du traitement des échantillons et de l'acquisition des données d'acides gras au laboratoire RESAQUA de l'UMR BOREA (Paris) pour le bassin d'Arcachon et l'estuaire de la Gironde. J'ai également participé en tant qu'opérateur officiel aux prélèvements de routine des échantillons SOMLIT du bassin d'Arcachon et de l'estuaire de la Gironde de février 2014 à mars 2015 pour l'ensemble des paramètres étudiés dans le cadre de ce suivi.

### **3. Indicateurs associés aux forçages**

Pour approximer les différents forçages identifiés au préalable, des paramètres définis comme indicateurs des forçages ont été sélectionnés. Les forçages ont été considérés selon deux groupes : les forçages 'variants' (i.e. qui tout comme la MOP varient pour chaque station sur un cycle annuel) et les forçages 'invariants' (i.e. qui ne varient pas dans le temps mais entre les stations). Ils reflètent les processus liés à l'hydrodynamique, l'hydrodynamique sédimentaire, la production primaire et le climat local mais également la géomorphologie du site et les paramètres inhérents aux bassins versants. Les forçages variants seront considérés dans les analyses visant à expliquer la saisonnalité de la MOP (échelle locale, station par station) mais également dans les analyses comparant l'ensemble de nos systèmes (échelle multi-systémique). Les forçages invariants seront considérés uniquement dans les analyses comparant l'ensemble de nos systèmes (échelle multi-systémique).

Pour les forçages variants, les indicateurs utilisés sont les suivants :

- La **température** de l'eau de mer est utilisée comme indicateur du climat local et de sa saisonnalité mais également comme facteur de contrôle de la production primaire (e.g. Eppley, 1972; Levasseur et al., 1984).
- Les concentrations en **sels nutritifs** ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) sont également des facteurs de contrôle de la production primaire (e.g. Chen et al., 2000; Glé et al., 2008) et sont en outre indicateurs des apports en eau douce et de la reminéralisation.
- La **salinité** et les **débits** de fleuves sont indicateurs des apports continentaux (i.e. eaux douces, nutriments, matériel particulaire ; Goñi et al., 2009; Lebreton et al., 2016).
- La concentration en **matières en suspension** (MES) est indicatrice de la turbidité (éventuelle limitation de la production primaire par manque de lumière, e.g. Alpine and Cloern, 1988) mais aussi des évènements de remise en suspension (Goñi et al., 2009) et témoigne, dans l'estuaire de la Gironde, de la présence et de l'intensité du bouchon vaseux (Savoye et al., 2012).
- La concentration en **chlorophylle a** est un indicateur de la biomasse de producteurs primaires.
- Le rapport COP/Chl *a* indique l'état de fraîcheur la MOP. Il sera élevé ( $> 200 \text{ g.g}^{-1}$ ) pour une MOP plutôt dégradé (e.g. terrestre) ou faible ( $> 200 \text{ g.g}^{-1}$ ) pour une MOP majoritairement composée de photo-autotrophes (e.g. phytoplancton ;Savoye et al., (2003) et références associées). Ce rapport peut également être indicateur de la remise en suspension.

Pour les forçages 'invariants', les indicateurs utilisés sont les suivants :

- La **pente moyenne** et la **surface des bassins versants** de même que la **distance à l'embouchure** du/des fleuves peuvent influencer sur les apports continentaux.
- L'**utilisation des sols** (e.g. espaces artificiels, terres agricoles, forêts et milieux semi-naturels, milieux aquatiques) ainsi que la **géologie** (i.e. type de sous-sol ou

lithologie) et le **pourcentage de carbone organique du sol** des bassins versants (SOC %) peuvent induire des apports en nutriments (e.g. nutriments d'origine anthropique) et/ou d'influencer sur la nature de la MOP continentale.

- La **latitude** des systèmes est un indicateur de climat local.
- Le **marnage**, la **profondeur de la colonne d'eau** et le **type de sédiment** peuvent avoir une possible influence sur la remise en suspension de matériel benthique.

Il est important de noter qu'ici est listé l'ensemble des indicateurs pertinents dans l'estimation des forçages. La redondance de l'information portée par chacun et l'autocorrélation entre ces différents indicateurs sera préalablement déterminée et testée avant leur considération pour les analyses multivariées.

#### 4. Bases de données existantes

La **base de données SOMLIT** a servi de point central pour cette thèse. Les données 'cœur' (i.e. MOP 'bulk') utilisées dans cette étude en ont été extraites à savoir les descripteurs du pool de MOP : le carbone et l'azote organique particulaire, la chlorophylle *a*, les rapports élémentaires et isotopiques du carbone et de l'azote. De même, les paramètres environnementaux utilisés comme indicateurs des forçages proviennent également de cette base de données : la température de l'eau, la salinité et les sels nutritifs décrits dans la section précédente. L'avantage que présente cette base de données est que pour chaque date de prélèvement des paramètres de la MOP, les paramètres physico-chimiques environnementaux ont été simultanément mesurés. Les données SOMLIT sont disponibles à l'adresse : <http://somlit-db.epoc.u-bordeaux1.fr/download.php?serie=ST>. Un contrôle (i.e. regard sur les codes qualités associés aux valeurs) ainsi qu'un tri des données été réalisé au préalable de leur utilisation pour cette étude.

Les débits journaliers pour chaque fleuve sur nos périodes d'étude ont été obtenus à partir de la **base de données de la Banque HYDRO** (<http://www.hydro.eaufrance.fr>) excepté pour le Rhône pour lequel les données ont été acquises par l'**Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse** (<http://www.eaurmc.fr/>) ainsi que celles du Paillon,

obtenues par le biais du **Service de Prévision des Crues de Méditerranée Ouest** (SPCMO, <http://www.spcmo.fr/>).

Les données relatives aux bassins versants ont été acquises à partir :

- Des **données d'altimétrie du Shuttle Radar Topography Mission** (SRTM) pour le calcul de la pente moyenne et surface des bassins versants (accès libre ; <http://www2.jpl.nasa.gov/srtm/dataproduct.htm>)
- Des données **CORINE Land Cover** (CLC ) pour l'utilisation des sols (accès libre ; <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/donnees-ligne/li/1825.html>)
- Des données du **Bureau de Recherches Géologiques et Minières** (BRGM) pour le type de sol (accès payant ; <http://editions.brgm.fr/cartegeol.jsp>)
- D'une étude de Aksoy et al., (2016) pour le pourcentage de carbone organique des sols (accès sur demande ; <http://esdac.jrc.ec.europa.eu/content/predicted-distribution-soc-content-europe-based-lucas-biosoil-and-czo-context-eu-funded-1>)

Les paramètres géomorphologiques liés aux différents systèmes proviennent du **Service Hydrographique et Océanographique de la Marine** (SHOM) pour les données de bathymétrie et trait de côte (<http://www.shom.fr/les-services-en-ligne/portail-datashomfr/>) et de l'**European Nature Information System** (EUNIS) pour typologie du sédiment au point de prélèvement (<http://eunis.eea.europa.eu/habitats-code-browser.jsp>).

La plupart de ces données ont été prétraités *via* la suite de logiciels ArcGIS (ESRI- (Environmental-Systems-Resource-Institute, 2014) et traités au besoin à l'aide du logiciel libre R (<http://cran.r-project.org/>, R development core team 2009).



## Chapitre II : Composition de la MOP dans les systèmes côtiers

---

### Introduction générale

Dans le contexte de multiplicité des sources en milieu côtier, ce chapitre a pour objectif de quantifier la composition de la matière organique particulaire (MOP) sur l'ensemble des systèmes étudiés ainsi qu'à en investiguer dynamique à différentes échelles spatiales (intra-système, multi-système) et temporelle (saisonnnière, interannuelle).

Ce chapitre basé sur les rapports élémentaires et isotopiques du carbone et de l'azote (N/C,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ), explique comment ont été définies les signatures des différentes sources de matière organique, comment leur variabilité a été prise en compte et quels choix ont permis de les sélectionner afin de réaliser les calculs des modèles de mélange. Ce travail permet d'obtenir la composition de la MOP calculée grâce à différents modèles de mélange.

Ce chapitre s'articule en deux parties représentant deux articles. La première s'intéresse à l'ensemble des systèmes d'étude à l'exception de la côte Basque, et réalise une étude comparative de la composition de la MOP sur onze systèmes pour lesquels il caractérise la variabilité spatiale et temporelle à l'échelle locale et à l'échelle multi-système. La seconde partie se focalise sur la côte Basque, un système d'étude qui présente la particularité d'être caractérisé par l'apparition saisonnière de mucilage marin, les objectifs étant également de déterminer la composition de la MOP et sa dynamique spatio-temporelle locale sur le cycle annuel étudié mais également d'investiguer l'interaction entre la MOP et le mucilage à l'aide de l'outil isotopique.

**PARTIE 1 : Dynamics of particulate organic matter composition in coastal systems: a spatio-temporal study at multi-systems scale**

Camilla Liénart<sup>1\*</sup>, Nicolas Savoye<sup>1</sup>, Yann Bozec<sup>2</sup>, Elsa Breton<sup>3</sup>, Pascal Conan<sup>4</sup>, Valérie David<sup>1</sup>, Eric Feunteun<sup>5</sup>, Karine Grangeré<sup>6</sup>, Philippe Kerhervé<sup>7</sup>, Benoît Lebreton<sup>8</sup>, Sébastien Lefebvre<sup>3</sup>, Stéphane L'Helguen<sup>9</sup>, Laure Mousseau<sup>10</sup>, Patrick Raimbault<sup>11</sup>, Pierre Richard<sup>8</sup>, Pascal Riera<sup>2</sup>, Pierre-Guy Sauriau<sup>8</sup>, Gauthier Schaal<sup>9</sup>,

Fabien Aubert<sup>8</sup>, Sébastien Aubin<sup>12</sup>, Sabrina Bichon<sup>1</sup>, Christophe Boinet<sup>12</sup>, Line Bourasseau<sup>1</sup>, Martine Bréret<sup>8</sup>, Jocelyne Caparros<sup>4</sup>, Thierry Cariou<sup>13</sup>, Karine Charlier<sup>14</sup>, Pascal Claquin<sup>6</sup>, Vincent Cornille<sup>3</sup>, Anne-Marie Corre<sup>10</sup>, Laurence Costes<sup>1</sup>, Olivier Crispi<sup>4</sup>, Muriel Crouvoisier<sup>3</sup>, Marie Czamanski<sup>15</sup>, Yolanda Del Amo<sup>1</sup>, Hervé Derriennic<sup>14</sup>, François Dindinaud<sup>1</sup>, Maïa Durozier<sup>10</sup>, Vincent Hanquiez<sup>14</sup>, Antoine Nowaczyk<sup>1</sup>, Jérémy Devesa<sup>9</sup>, Sophie Ferreira<sup>16</sup>, Michel Fornier<sup>11</sup>, Fabrice Garcia<sup>11</sup>, Nicole Garcia<sup>11</sup>, Sandrine Geslin<sup>12</sup>, Emilie Grossteffan<sup>15</sup>, Aurore Gueux<sup>4</sup>, Julien Guillaudeau<sup>12</sup>, Gaël Guillou<sup>8</sup>, Oriane Joly<sup>17</sup>, Nicolas Lachaussée<sup>8</sup>, Michel Lafont<sup>11</sup>, Jézabel Lamoureux<sup>12</sup>, Eric Lecuyer<sup>3</sup>, Jean-Paul Lehodey<sup>17</sup>, David Lemeille<sup>17</sup>, Cédric Leroux<sup>13</sup>, Eric Macé<sup>2</sup>, Eric Maria<sup>4</sup>, Philippe Pineau<sup>8</sup>, Franck Petit<sup>10</sup>, Mireille Pujo-Pay<sup>4</sup>, Peggy Rimelin-Maury<sup>15</sup>, Emmanuelle Sultan<sup>12</sup>.

**Abstract**

In coastal systems, the multiplicity of sources fueling the pool of particulate organic matter (POM) leads to divergent estimations of POM composition. Eleven systems (two littoral systems, eight embayments and semi-enclosed systems and one estuary) distributed along the three maritime façades of France were studied for two to eight years in order to quantify the relative contribution of organic matter sources to the surface-water POM pool in coastal systems. This study was based on carbon and nitrogen elemental and isotopic ratios, used for running mixing models.

The POM of the Gironde estuary is dominated by terrestrial material (93% on average), whereas the POM of the other systems is dominated by phytoplankton (84% on average). Nevertheless, for the latter systems, the POM composition varies in space, with 1) systems where POM is highly composed of phytoplankton ( $\geq 93\%$ ),

2) systems characterized by a non-negligible contribution of benthic (8 to 19%) and/or riverine (7 to 19%) sources, and 3) the Mediterranean systems characterized by the contribution of diazotroph organisms (ca. 14%). A continent-to-ocean gradient of riverine and/or benthic POM contribution is observed. Finally, time series reveal 1) seasonal variations of POM composition, 2) differences in seasonality between systems, and 3) an inshore-offshore gradient of seasonality within each system that were sampled at several stations.

Spatial and seasonal patterns of POM composition are mainly due to local to regional processes such as hydrodynamics and sedimentary hydrodynamic (e.g. resuspension processes, changes in river flows, wind patterns influencing along-shore currents) but also due to the geomorphology of the systems (depth of the water column, distance to the shore). Future studies investigating the link between forcings and POM composition would help to better understand the dynamics of POM composition in coastal systems.

**Key words:** particulate organic matter, coastal systems, C and N stable isotopes, C:N ratio, mixing model, meta-analysis, France.

## 1. Introduction

As they are positioned at the interface between ocean and continent, coastal systems experience inputs of dissolved and particulate matter from both reservoirs. It results that these systems are highly productive and are key areas for global biogeochemical cycles (Bauer et al., 2013; Regnier et al., 2013; Smith and Hollibaugh, 1993). More specifically, the multiple origin of particulate organic matter (POM) strongly influence ecosystem functioning since POM is largely considered as a mainstay of the coastal trophic network (e.g. Malet et al., 2008). Coastal POM is also exported offshore (Sanchez-Vidal et al., 2009) or buried in sediment (Duarte and Cebrián, 1996) and contributes to enhance remineralization in the water column and to fuel deep sea ecosystems (Azam et al., 1983; Karl et al., 1988; Wakeham and Lee, 1989). Acquiring a better knowledge about POM composition in coastal systems remains a key concern to understand biogeochemical interactions between continental and oceanic realms and to have a better insight of ecosystem functioning.

The pool of coastal POM is composed of a mixture of autochthonous POM and allochthonous POM (Berto et al., 2013; Dubois et al., 2012; Tesi et al., 2007b). Autochthonous POM is considered as originating from *in situ* pelagic and benthic primary producers. Many studies reported that phytoplankton dominates coastal POM (e.g. Cresson et al., 2012; Tesi et al., 2007b). In addition, due to the shallow depth of coastal systems, the benthic compartment has a significant influence on coastal POM composition (e.g. Malet et al., 2008). Benthic organic matter includes various sources such as macrophytes (i.e. macroalgae, spermatophytes), microphytobenthos or even sediment detritus. Allochthonous POM is organic matter originating from the continent, mainly carried by rivers. Sources of continental POM is usually considered as riverine POM, which is a mixture of freshwater phytoplankton and terrestrial POM (e.g. litter, soils), and sometimes anthropogenic inputs such as POM originating from treated/untreated sewage effluents (Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012; Liénart et al., 2016). This multiplicity of sources makes difficult the understanding of the relative influence of each source to the coastal POM pool. Also, depending on its composition, POM is more or less labile (Etcheber et al., 2007) and thus more or less bioavailable and subject to processing.

To assess and quantify the POM composition (i.e. the contribution of each source to the pool of POM), a large panel of tools is available. A first approach for characterizing coastal POM consists in measuring particulate organic carbon (POC) and chlorophyll *a* (Chl *a*) concentrations. Classically, POC:Chl *a* ratio is used to discriminate living phytoplankton (POC:Chl *a*  $\approx$  40-140 g.g<sup>-1</sup>) or phytoplankton-dominated POM (POC:Chl *a* < 200 g.g<sup>-1</sup>) from other material (POC:Chl *a* > 200 g.g<sup>-1</sup>) (Savoye et al., (2003) and references therein). Among available tools, C and N elemental and isotopic ratios have been widely used to investigate the relative contribution of each source to the coastal POM thanks to their distinct elemental and isotopic signatures. Roughly, C:N ratio discriminates phytoplankton (C:N 6-10  $\approx$  mol.mol<sup>-1</sup>) from terrestrial material (C:N > 12 mol.mol<sup>-1</sup>) whereas  $\delta^{13}\text{C}$  values generally discriminates continental ( $\delta^{13}\text{C}$  < -26‰) from marine ( $\delta^{13}\text{C}$  > -24‰) POM in temperate systems (Savoye et al., (2003) and references therein). No 'universal' values exist for nitrogen isotope ratio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) and a strong variability of values is observed depending on the systems (Middelburg and Herman, 2007). Nevertheless, C:N

ratios,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values are largely used in combination to characterize and even quantify POM composition in coastal systems (e.g. Berto et al., 2013, Liénart et al., 2016). Relative contribution of each source to the POM pool is usually estimated using mixing models, which are a system of mass balance equations based on the above parameters (Parnell et al., 2010; Phillips and Gregg, 2003).

Studies comparing POM characteristics and/or composition at multi-systems scale are scarce and were only performed in estuarine or riverine systems and in a limited period of time (Middelburg and Herman, 2007; Pradhan et al., 2014; Higuera et al., 2014). The present study was performed in a wide diversity of systems (e.g. open bay, gulf, semi-enclosed systems, lagoon, estuary) and of environmental gradients, and at multi-annual time scale, using an original dataset (17 time series of ca. bi-monthly sampling for 2 to 8 years). It aims at (1) determining POM composition in eleven coastal systems distributed along the three coastlines of France and (2) characterizing its spatial and temporal variabilities at both local and multi-systems scale.

## **2. Material and Methods**

### **2.1. Studied systems**

Seventeen stations from eleven systems distributed along the French coastline ( $42^{\circ}\text{N}$  -  $51^{\circ}\text{N}$ ,  $4^{\circ}\text{W}$  -  $7^{\circ}\text{E}$ ; Fig. II. 1. 1) were studied. Four systems are located along the English Channel: the south eastern littoral of the English Channel (stations Côte and Large near Wimereux), the Bay of Seine (station of Luc/mer), the Normano-Breton Gulf (station of Bizeux near Dinard in the ria of the Rance River) and the western littoral of the English Channel (stations Estacade and Astan near Roscoff). One system is located in the Iroise Sea, at the interface between the English Channel and the Atlantic Ocean: the marine end of the Bay of Brest (station Portzic). Three systems are located along the Atlantic coast: the Charentais Sounds (station Antioche near La Rochelle), the Gironde Estuary (stations pk30, pk52 and pk86) and the Arcachon Lagoon (stations Comprian, Eyrac and Bouée13). At last, three systems are located in the Mediterranean Sea: the Bay of Banyuls-sur-mer (station Sola), the Bay of Marseille (station Frioul) and the Bay of Villefranche-sur-mer

(station PointB). Among the eleven systems, four were sampled at two to three stations distributed along a continent-to-ocean gradient (Fig. II. 1. 1).

The eleven systems are distributed over a latitudinal gradient and exhibit different geomorphological features (open coastal systems, bays, lagoon, estuary) and sizes (surface area ranges from few to thousands km<sup>2</sup>). This offers the opportunity to study numerous environmental and ecological gradients (Table II. 1. 1): geographical confinement (from semi-enclosed to open systems), tidal regime (from micro- to megatidal systems), water column height (from 5 to 80m), climate (e.g. mean winter and summer water temperatures range from 5 to 12°C and from 17 to 28°C, respectively), freshwater influence (mean salinity ranges from 0 to 38), trophic status (from oligo- to eutrophic systems), turbidity (mean suspended particulate matter concentration ranges between milligrams and grams per liter), etc.

These stations are weekly to ca. monthly monitored since 1997 for physical, chemical, biogeochemical and biological parameters within the scope of the SOMLIT (Service d'Observation en Milieu Littoral), the French Coastal Monitoring Network (<http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr/fr/>). The overall aim of the SOMLIT is to assess the long-term evolution of coastal systems and to discriminate climatic forcings from local anthropogenic ones (Goberville et al., 2010).

## **2.2. Scientific strategy**

Within the scope of the SOMLIT, sampling is carried out weekly to bimonthly (Table II. 1. 1) in surface waters (i.e. 1m-depth water), and at high tide for the tidal seas. The only exception is the Gironde Estuary, which is sampled c.a. monthly at both high (HT) and low (LT) tide (see Savoye et al., 2012). Sixteen physical, biogeochemical and biological parameters such as temperature, salinity, nutrients, chlorophyll *a* (Chl *a*), particulate organic carbon (POC), and C and N stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) are routinely measured.

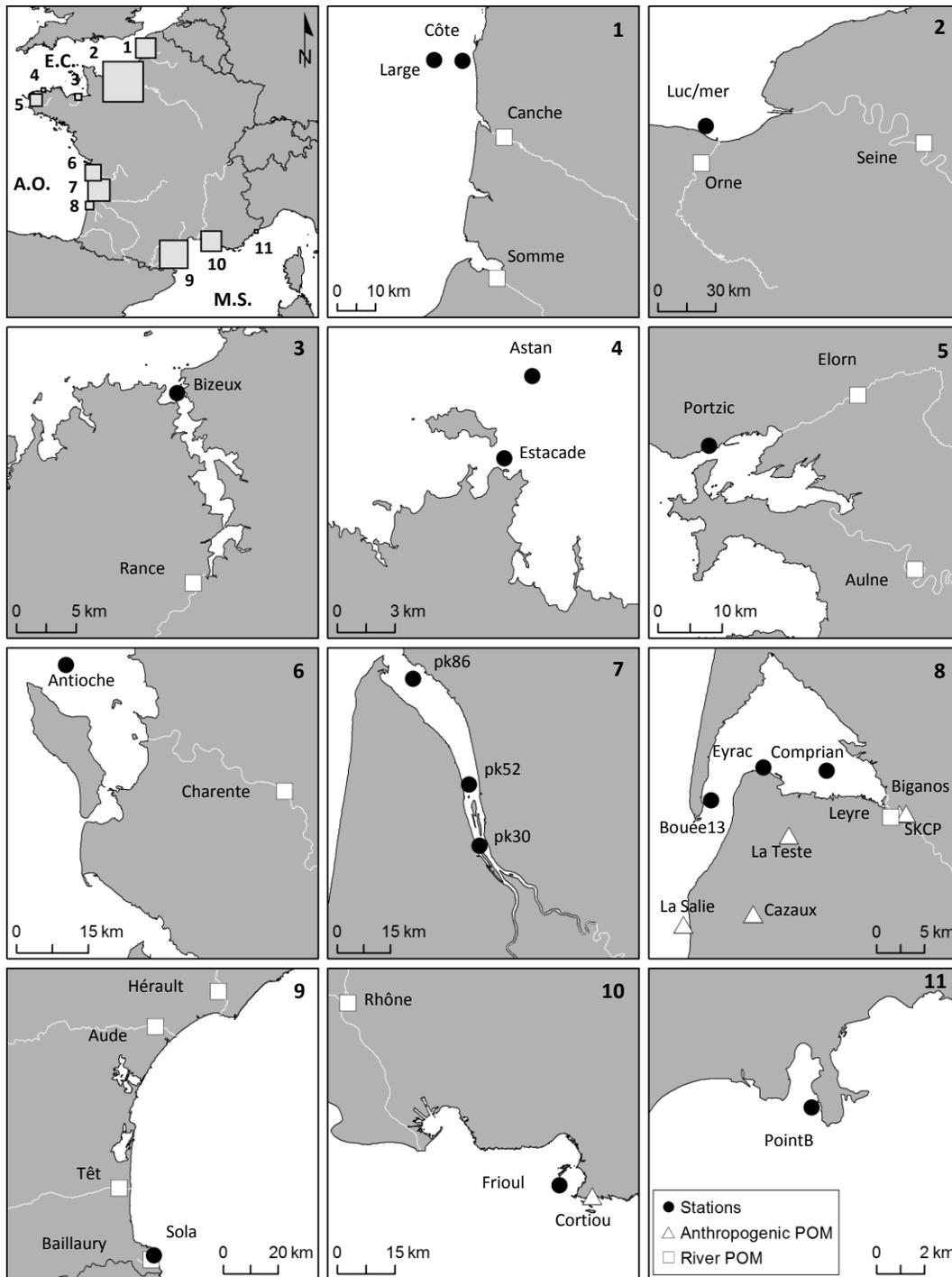


Figure II. 1. 1: Location of the studied systems (in insets numbered from 1 to 11) and the studied stations (black circles) along the French maritime façades (E.C.: English Channel, A.O.: Atlantic Ocean and M.S.: Mediterranean Sea). Continental sites sampled for organic matter sources are presented in the insets: rivers (squares) and sewage treatment plant effluents (triangles). 1. Eastern English Channel, 2. Bay of Seine, 3. Ria of the Rance River in the Norman-Breton Gulf, 4. Western English Channel, 5. Bay of Brest, 6. Charentais Sounds, 7. Gironde Estuary, 8. Arcachon Lagoon, 9. Bay of Banyuls, 10. Bay of Marseille, 11. Bay of Villefranche.

	Systems	Type of system	Stations	Depth at sampling station (m)	Study period	Sampling frequency	Tidal range	Tidal range (m)	Considered rivers
English Channel	Eastern English Channel	littoral system	<b>Côte, Large</b>	21 ; 50	2010-2014	bi-monthly	macrotidal	7.7	Somme, Canche
	Bay of Seine	open bay	<b>Luc/mer</b>	5	2009-2013	bi-monthly	macrotidal	6.6	Seine, Orne
	Normano-Breton Gulf	ria	<b>Bizeux</b>	25	2012-2014	bi-monthly	megatidal	14	Rance
	Western English Channel	littoral system	<b>Estacade, Astan</b>	11 ; 60	2009-2014	bi-monthly	macrotidal	7.5	-
Atlantic Ocean	Bay of Brest	semi-enclosed ria	<b>Portzic</b>	10	2009-2014	weekly	macrotidal	7.6	Aulne, Elorn
	Charentais Sounds	semi-enclosed sound	<b>Antioche</b>	40	2011-2014	bi-monthly	macrotidal	6.5	Charente, Gironde
	Gironde Estuary	estuary	<b>pk30, pk52, pk86</b>	8 ; 7 ; 8	2007-2014	ca. monthly	mesotidal	5	Gironde
	Arcachon Lagoon	semi-enclosed lagoon	<b>Comprian, Eyrac, Bouée13</b>	6 ; 8 ; 25	2009-2014	bi-monthly	mesotidal	4.2	Leyre
Mediterranean Sea	Bay of Banuyls	open bay	<b>Sola</b>	27	2010-2014	bi-monthly	microtidal	centimetric	Têt, Rhône, Aude, Hérault, Baillauray
	Bay of Marseille	open bay	<b>Frioul</b>	60	2009-2014	bi-monthly	microtidal	centimetric	Rhône
	Bay of Villefranche	semi-enclosed bay	<b>PointB</b>	80	2010-2013	weekly	microtidal	centimetric	-

	Stations	Annual flow rates ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ) during the study period	Salinity	Water temp. (°C)	SPM ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Trophic status	Nitrate in winter ( $\mu M$ )	Chlorophyll <i>a</i> ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )
English Channel	<b>Côte, Large</b>	35 ; 12	33-35	5-20	0.5-5	mesotrophic	5-30	0.5-10
	<b>Luc/mer</b>	486 ; 22	30-34	5-20	1-100	mesotrophic	30-45	0.3-15
	<b>Bizeux</b>	1.7	33-35	8-19	0.4-20	mesotrophic	≈ 30	0.3-5
	<b>Estacade, Astan</b>	-	34.5-35.5	8-17	0.2-13	mesotrophic	9-12	0.2-4
Atlantic Ocean	<b>Portzic</b>	24 ; 6.1	33-35.5	8-18	0.2-20	mesotrophic	20-30	0.2-6
	<b>Antioche</b>	100 ; 764	30-35	6-21	1-15	mesotrophic	20-25	0.2-5
	<b>pk30, pk52, pk86</b>	764	0-31,5	5-25	5-1000	eutrophic	60-200	0.3-10
Mediterranean Sea	<b>Comprian, Eyrac, Bouée13</b>	17	20-35.5	5-25	0.3-20	mesotrophic	7-50	0.1-7
	<b>Sola</b>	8.6 ; 1619 ; 31 ; 34 ; mediterranean oued	34-38.5	8-25	0.1-7	weakly oligotrophic	2-6	0.05-4
	<b>Frioul</b>	1619	34.5-38.5	12-26	0.1-5	oligotrophic	0-6	0-3
	<b>PointB</b>	-	36.8-38.5	12.5-28	0.5-40	oligotrophic	0.5-4	0.05-2.5

Table II. 1.1: Characteristics of the studied systems. SPM: suspended particulate matter. temp.: temperature.

For each system, possible sources of organic matter (Fig. II. 1. 1; Table II. 1. 2) contributing to coastal POM composition were identified and additionally sampled considering site specificities based on previous studies and knowledge of local experts. For all systems but two (the western littoral of the English Channel near Roscoff and the Bay of Villefranche), one or more rivers were considered for riverine POM. Water was sampled upstream to the tide influence. Anthropogenic POM (POM outing sewage treatment plants (STP)) was considered for the Arcachon Lagoon and the Bay of Marseille. Sampling was performed with a 24h composite sampler directly in the STP pipes, after the treatment of the effluent and before it was rejected into the environment. In the vicinity of the Arcachon Lagoon, the four main STPs (Biganos, SKCP, La Teste and Cazaux) were considered. Their effluents flow in a common sea-outfall located outside of the Arcachon Lagoon along the coast at La Salie (Fig. II. 1. 1). Benthic primary producers (i.e. macrophytes, microphytobenthos) were considered for the Bay of Seine, the Normano-Breton Gulf, the western littoral of the English Channel, the Bay of Brest and the Arcachon Lagoon. Macrophytes with the predominant biomass found on the foreshore were selected. These organic matter sources were sampled monthly over an annual cycle across the years 2014-2015 (Table II. 1. 2) for most of the stations. For some stations, isotopic data already available from previous studies were used (Table II. 1. 2).

### **2.3. Sampling, processing, storage**

Surface water was sampled, processed and analyzed within the scope of the SOMLIT Network, following standardized protocols available on the SOMLIT website (<http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr/fr/spip.php?rubrique13>). Existing datasets were retrieved from the SOMLIT web site (see section 2.5). In the following sections are detailed the methods regarding the additional sampling of organic matter sources.

#### **2.3.1. Continental POM**

River water was collected for chlorophyll *a* concentrations, and for C and N elemental and isotopic analyses. STP water was sampled for C and N elemental and isotopic analyses. Water samples were filtered through GF/F filters (47 mm $\varnothing$ ) for chlorophyll *a* and pre-combusted (4 h - 450 °C) GF/F filters (47 mm $\varnothing$ ) for elemental and isotopic analyses.

Chlorophyll *a* filters were stored frozen at -80 °C. Filters for the other parameters were dried overnight at 50 °C and then stored in a desiccator in the dark.

	Systems	Stations	Phytoplankton and	Continental or terrestrial** POM	Antropogenic POM	Macrophytes	Microphytobenthos
English Channel	Eastern English Channel	Côte, Large	2010-2014*	feb-15 to sept-15	-	-	-
	Bay of Seine	Luc/mer	2009-2013*	jun-14 to jun-15	-	jun-14 to jun-15	-
	Normano-Breton Gulf	Bizeux	2012-2014*	jun-14 to may-15	-	jun-14 to jun-15	jun-14 to jun-15
	Western English Channel	Estacade, Astan	2009-2014*	-	-	mar-14 to feb-15	-
Atlantic Ocean	Bay of Brest	Portzic	2009-2014*	janv-14 to jun-15	-	2006 to 2015 irregular sampling	-
	Charentais Sounds	Antioche	2011-2014*	mar-14 to mar-15 SOMLIT data	apr-14 to mar-15	-	-
	Gironde Estuary	pk30, pk52, pk86	2007-2014*	2007-2014*	-	-	-
	Arcachon Bay	Comprian, Eyrac, Bouée13	2009-2014*	feb-14 to feb-15	mar-14 to mar-15	feb-09 to feb-10 <sup>(3)</sup>	feb-09 to feb-10 <sup>(3)</sup>
Mediterranean Sea	Bay of Banuyls	SOLA	2010-2014*	jan-06 to mai-10 <sup>(1)</sup> occasional floods (mediterranean oued)	-	-	-
	Bay of Marseille	Frioul	2009-2014*	jan-06 to mai-10 <sup>(1)</sup>	sept-14 to sept-15	-	-
	Bay of Villefranche	PointB	2010-2013*	-	-	-	-

Table II. 1. 2: Sampling of the potential sources of organic matter to particulate organic matter of the eleven studied systems. \* SOMLIT data. \*\* terrestrial POM considered only for the Gironde Estuary. <sup>(1)</sup>Kerhervé unpublished data; Higuera et al., 2009; MOOSE program (Mediterranean Oceanic Observing System for the Environment). <sup>(2)</sup>Grall et al., 2006; Marchais et al., 2013; unpublished data. <sup>(3)</sup>Dubois 2012; Dubois et al., 2012, 2014.

### 2.3.2. Benthic primary producers

Microphytobenthos was collected at low tide by scraping the first 0.5 cm of the intertidal surface sediment and stored at -20 °C. It was extracted from the sediment following the modified method of Bolch (1997) based on a density gradient using pre-filtered (0.2 µm) seawater (density of ca. 1) and a solution of sodium polytungstate (density of 2) separated by centrifugation. At the end of the process, the microphytobenthos isolated in pre-filtered seawater was recovered and filtered through a pre-combusted (4 h - 450 °C) GF/F filter (25 mmØ). The filter was dried overnight at 50 °C and then stored in a desiccator in the dark.

Decayed macrophytes were collected by hand on the foreshore, rinsed in successive bathes of pre-filtered seawater and deionized water, and then stored at -20°C.

#### **2.4. Sample analysis**

Chlorophyll *a* was extracted using 90% acetone and analyzed by fluorescence (Turner Design 10-AU Fluorometer) following Yentsch and Menzel (1963).

Prior to analysis, filters for elemental and isotopic analyses were decarbonated by contact with HCl vapor (8 h) following Lorrain et al., (2003). One piece of each filter was punched (11 mm $\varnothing$ ) and analyzed for POC using an elemental analyzer (Thermo Finnigan Flash EA 1112 analyzer). The rest of the filter was used for the analysis of the elemental and isotopic ratios.

Macrophytes samples were freeze-dried, then ground into powder using a ball mill. Powders were weighed into tin cups for N elemental and isotopic analysis, and in silver cups for C elemental and isotopic analysis. The latter were in-cup decarbonated using 1.2 N HCl (Kennedy et al., 2005).

Filters and powders were analyzed for isotopic and elemental compositions (i) at the Biology Station of Roscoff using an elemental analyzer (Flash EA CN) connected to an isotope ratio mass spectrometer (Finnigan Delta Plus with a Con-Flo III interface) for the samples performed in the western littoral of the English Channel, (ii) at the LIENSs stable isotope facility of the University of La Rochelle using an elemental analyzer (Flash EA 1112, Thermo Scientific) coupled with an isotope ratio mass spectrometer (Delta V Advantage with a Conflo IV interface, Thermo Scientific) for the samples collected in the Charentais Sounds, (iii) at the EPOC Laboratory (Bordeaux) using an elemental analyzer (ThermoFisher Scientific Flash 2000) connected to an isotope ratio mass spectrometer (Isoprime, GV Instruments) for all other samples performed in the systems of the English Channel and the Atlantic Ocean, and (iv) at the MIO laboratory (Marseille) using an Integra CN (Sercon) for the samples performed in the Mediterranean Sea. Analytical uncertainty for each EA-IRMS was better than 0.2‰ for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  and 0.2 mol.mol<sup>-1</sup> for C:N ratio. Based on inter-laboratory essays performed annually since 2010 within the scope of the

SOMLIT overall analytical uncertainty was 0.4‰ for  $\delta^{13}\text{C}$ , 0.3‰ for  $\delta^{15}\text{N}$  and 0.3 mol.mol<sup>-1</sup> for C:N ratio.

According to the recommendations of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), all isotopic data are expressed in the conventional delta notation (Eq. (1); Coplen, 2011):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} \text{ or } \delta^{15}\text{N}_{\text{sample}} = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}})-1] \quad \text{Eq. (1)}$$

Where  $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$  or  ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ , and the references are Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) for  $\delta^{13}\text{C}$  and atmospheric  $\text{N}_2$  for  $\delta^{15}\text{N}$ .

## 2.5. Available datasets

Datasets of coastal core parameters used in this study (Chl *a*, POC, C:N ratio,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , nitrate) were retrieved from the SOMLIT website (<http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr>). Depending on data availability, length of the time series range from 2 to 8 years (Table II. 1. 1). Based on the quality flag associated to each SOMLIT data, data flagged as 'bad' were removed from the dataset, data flagged as 'doubtful' were carefully examined and outliers associated with this flag were removed from the datasets. In addition, because the three parameters ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and C:N ratios) are needed for running the mixing model, dates for which one isotopic or elemental data was missing were also removed from the dataset. Finally, 88% of the initial dataset was considered.

River flows were obtained thanks to the BanqueHydro database (<http://www.hydro.eaufrance.fr>), Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse (<http://eaurmc.fr>) and Compagnie Nationale du Rhône (<http://www.cnr.tm.fr>). Flows of suspended particulate matter in the sewage treatment plants of the Arcachon Lagoon were provided by Agence de l'Eau Adour-Garonne (<http://adour-garonne.eaufrance.fr>).

## 2.6. Determination of source signatures: taking into account the temporal variability

Prior to the determination of POM composition, one should ensure that, if needed and whenever possible, temporal variability of elemental and isotopic signatures of each

source was considered. Empirical multi-regressive models were attempted in order to better take into account the temporal variability of the different datasets.

### **2.6.1. Phytoplankton and diazotrophs signatures**

Since phytoplankton cannot be sampled as 'pure' material nor be extracted from the bulk POM, its elemental and isotopic signatures cannot be directly measured. Its signatures have been estimated following Dubois et al., (2012, 2014), Savoye et al., (2012), Liénart et al., (2016) and Savoye et al., (submitted). Since living phytoplankton exhibits a POC:Chl *a* ratio of 40-140 g.g<sup>-1</sup>, POM exhibiting a POC:Chl *a* ratio lower than 200 g.g<sup>-1</sup> (POC:Chl *a* < 200) is usually considered as dominated by phytoplankton (Savoye et al., 2003, and references therein). Consequently, the core hypothesis of the approach developed and used in the above-mentioned articles is that the elemental and isotopic signatures of POM of POC:Chl *a* < 200 is the best estimate of phytoplankton elemental and isotopic signatures. The robustness of this hypothesis is deeply discussed in Savoye et al., (submitted).

In order to take into account the large temporal and spatial variability of phytoplankton isotopic signatures, and especially to estimate these signatures at each date and station, multiple regressions between  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  or C:N ratio of POM of POC:Chl *a* < 200 and environmental parameters were performed.

Phytoplankton  $\delta^{13}\text{C}$  was determined by considering empirical models where  $\delta^{13}\text{C}$  is related to environmental parameters such as temperature, salinity and pigment concentration. These empirical equations have been performed, for the studied stations, by Savoye et al. (submitted) and were directly used in the present study. Phytoplankton  $\delta^{15}\text{N}$  was related to nitrate concentrations using the Rayleigh distillation model (instantaneous (Eq. (2)) or cumulative (Eq. (3)) closed models) or the steady-state model (open model; Eq. (4)) (Sigman et al., 2009). The three equations were tested and the best fit was selected when the model uncertainty was better than the standard deviation of raw data. Otherwise the average value of raw data was used. Equations and values used are reported in Supplementary Table II. 1. S1.

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{phytoplankton}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}(0)} - \varepsilon \cdot (1 + \ln(f)) \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{phytoplankton}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}(0)} + \varepsilon \cdot (f \cdot \ln f)/(1 - f) \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{phytoplankton}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}(0)} - \varepsilon \cdot f \quad \text{Eq. (4)}$$

Where  $f = [\text{nitrate}]_t/[\text{nitrate}]_{\text{max}}$  is the ratio of nitrate concentration at a given time  $t$  to the nitrate concentration maximum value of the previous winter,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}(0)}$  is the  $\delta^{15}\text{N}$  value of the nitrate winter pool and  $\varepsilon$  is the isotopic fractionation during the conversion of nitrate into phytoplankton. Best fits were performed using the package Solver in Microsoft Office Excel 2007. Average  $\pm$  standard deviation on raw data were considered for elemental signature (C:N or N:C) at each station.

In the oligotrophic Mediterranean Sea, dissolved atmospheric dinitrogen ( $\text{N}_2$ ) is also used as a nitrogen nutrient, leading to negative  $\delta^{15}\text{N}$  values for the organisms specialized in  $\text{N}_2$ -fixation (diazotrophs; Carpenter et al., 1997; Kerhervé et al., 2001). Consequently, 'diazotrophs' were considered as a proper source there. Since no clear seasonal pattern was observed, average  $\pm$  standard deviation of Mediterranean data with negative  $\delta^{15}\text{N}$  values were considered as elemental and isotopic signatures of diazotrophs.

### 2.6.2. River-POM signatures

As for phytoplankton, river-POM signatures were determined taking into account temporal variability. River  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ , and C:N ratios were plotted against river flows and best-fitted using Eq. (5). The model was used when its associated uncertainty was lower than the standard deviation of raw data. Otherwise, the average  $\pm$  standard deviation of raw data was used. Equations and values used are reported in Supplementary Table II. 1. S2.

$$X_{\text{river}} = X_{\text{max}} - Y/Q_{\text{river}} \quad \text{Eq. (5)}$$

Where  $X$  is  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  or C:N, 'max' indicates the maximal value in the model when the river flow tends to infinity,  $Y$  is a constant which value was determined by the best-fitting, and  $Q$  is the river flow ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). For a given station, when more than one tributary was considered, river-POM signatures were the weighted average of each river signatures (Eq. (6)). River

signatures were weighted by the ratio of the river flow to the distance of the river mouth to the sampling station ( $X_{riverW}$ ; Eq. (6)).

$$X_{riverW} = ((Q_{river1}/D_{river1} \cdot X_{river1}) + (Q_{river2}/D_{river2} \cdot X_{river2})) / (Q_{river1}/D_{river1} + Q_{river2}/D_{river2}) \quad \text{Eq. (6)}$$

Where Q is the river flow ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ), D is the distance from the river mouth to the sampling station (km) and X is the  $\delta^{13}C$ ,  $\delta^{15}N$  or C:N ratio. Then, the elemental and isotopic signatures estimated for river-POM were averaged over the 14 days preceding the sampling date of coastal POM, i.e. over the mean time lapse between two samplings.

### 2.6.3. Anthropogenic-POM signatures

As STP elemental and isotopic ratios do not exhibit seasonal patterns and were stable over time, their averages  $\pm$  standard deviations were considered (Table II. 1. S3).

For a given station, when more than one STP was considered, STP signatures were the weighted average of each STP signatures (Eq. (7)). STP signatures were weighted by the annual flow of suspended particulate material (Eq. (7)).

$$X_{STPW} = (S_{STP1} \cdot X_{STP1} + S_{STP2} \cdot X_{STP2}) / (S_{STP1} + S_{STP2}) \quad \text{Eq. (7)}$$

Where X is  $\delta^{13}C$ ,  $\delta^{15}N$  or C:N and S is the annual flow of suspended particulate material ( $kg \cdot an^{-1}$ ).

### 2.6.4. Benthic-POM signatures

As microphytobenthos elemental and isotopic ratios do not exhibit seasonal patterns and were stable over time, their averages  $\pm$  standard deviations were considered (Table II. 1. S3).

Elemental and isotopic signatures of the predominant macrophytes were first analyzed for each station by using hierarchical clustering analysis (i.e. HCA, standardized data, Euclidian distances). Groups of macroalgae were defined regarding the ANOVA and post-hoc Tukey (HDS) test. Analyses were performed with the R software (<http://cran.r-project.org>, R development core team 2009). Averages  $\pm$  standard deviations were considered for each group of macroalgae (Table II. 1. S3).

### 2.6.5. The Gironde Estuary

For the Gironde Estuary, the signatures of sources were determined based on the SOMLIT data following the approach of Savoye et al. (2012). Three sources were assessed: phytoplankton, terrestrial refractory POM and terrestrial labile POM.

### 2.7. Mixing model

Analyses were performed with the R software (<http://cran.r-project.org>, R development core team 2009). The composition of coastal POM was assessed by incorporating the selected sources of organic matter (i.e. end-members) into a mixing model using a Bayesian approach (SIAR package; Parnell et al., 2010). This model was run for each sampling date of each station by using N:C ratio,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ . N:C ratio was preferred to C:N ratio for running the mixing model since it is less sensitive to the large analytical uncertainty that may be associated with the measure of N in N-depleted OM. Nevertheless, as the values of C:N ratio are more well-known by the scientists than the values of N:C ratio, the former is described and illustrated in the following sections instead of the latter. As N:C ratio did not discriminate the two sources considered at PointB, it was not used for running the mixing model at this station. In the Gironde Estuary N:C ratio and  $\delta^{15}\text{N}$  do not discriminate the organic matter sources. Thus a different approach was performed based on the POC content in suspended particulate matter and  $\delta^{13}\text{C}$ , following the method and equations of Savoye et al. (2012, in section 4.2.1). The absolute uncertainty associated to the mixing-model outputs was usually close to 10%.

## 3. Results

### 3.1. Coastal-POM characteristics

POC:Chl *a* ratios (Fig. II. 1. 2) generally range from ca. 50 to 600  $\text{g.g}^{-1}$  in marine systems and from ca. 400 to 10000  $\text{g.g}^{-1}$  in the Gironde Estuary. 55% of the marine data set exhibits a POC:Chl *a* ratio lower than 200. The variability of POC:Chl *a* ratios is low in marine systems (mean standard deviation: 249  $\text{g.g}^{-1}$ ) compared to the Gironde Estuary (2522  $\text{g.g}^{-1}$ ). C:N ratios (Fig. II. 1. 2) exhibit values between ca. 4 and 8  $\text{mol.mol}^{-1}$  in marine systems and ca. 7 to 9  $\text{mol.mol}^{-1}$  in the Gironde Estuary. The mean standard deviation of C:N

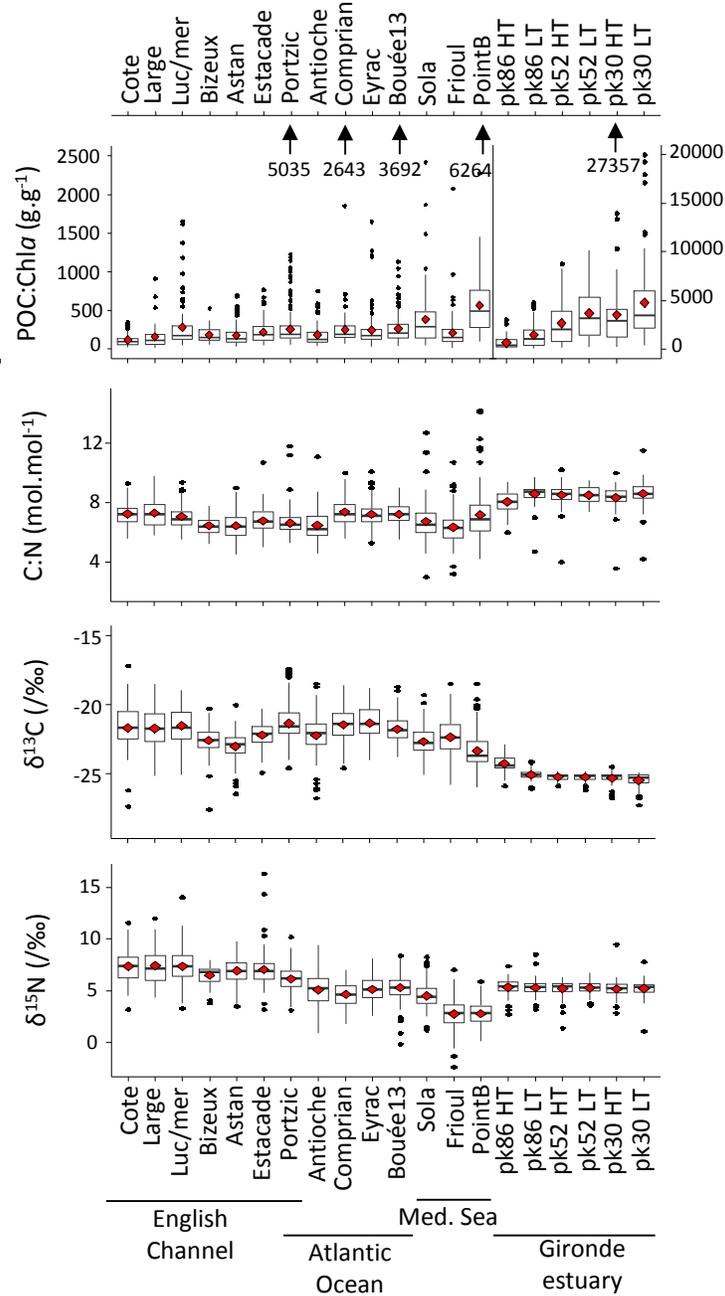


Figure II. 1. 2: Boxplots of POC:Chl  $a$ , elemental (C:N) and isotopic ( $\delta^{13}C$  and  $\delta^{15}N$ ) ratios of the seventeen stations. Estuarine stations are sampled at high (HT) and low tide (LT). Within the boxes, medians are the black lines, means are the red diamonds. First and third quartiles are hinges, outliers are black dots. In the POC:Chl  $a$  panel, the Gironde Estuary (pk30, pk52, pk86) values refer to right axis, values for other stations refers to left axis. The value below each vertical arrows represent a high value (unique) not shown on the boxplot scale. 'Med. Sea': Mediterranean Sea.

ratios is rather high in marine systems ( $0.9 \text{ mol.mol}^{-1}$ ) compared to the Gironde Estuary ( $0.7 \text{ mol.mol}^{-1}$ ).  $\delta^{13}\text{C}$  values (Fig. II. 1. 2) range between ca.  $-26$  and  $-19\text{‰}$  in marine systems and ca.  $-26$  and  $-24\text{‰}$  in the Gironde Estuary. The variability of  $\delta^{13}\text{C}$  is higher in marine systems (mean standard deviation:  $1.2\text{‰}$ ) compared to the Gironde Estuary ( $0.4\text{‰}$ ).  $\delta^{15}\text{N}$  values (Fig. II. 1. 2) usually range between ca.  $3$  and  $11\text{‰}$  in the English Channel and the Atlantic Ocean, between ca.  $0$  and  $6\text{‰}$  in the Mediterranean Sea and between ca.  $4$  and  $6\text{‰}$  in the Gironde Estuary. The mean standard deviation of  $\delta^{15}\text{N}$  is rather high in marine systems ( $1.3\text{‰}$ ) compared to the Gironde Estuary ( $0.8\text{‰}$ ).

Contrasted values between estuarine and marine stations are observed. The estuary is characterized by high POC:Chl *a* ratios, relatively high and stable C:N ratios, low and very stable  $\delta^{13}\text{C}$  and stable  $\delta^{15}\text{N}$ . Conversely, coastal stations exhibit less variable and usually low POC:Chl *a* ratios, associated with usually low C:N ratios, high and variable  $\delta^{13}\text{C}$  and also variable  $\delta^{15}\text{N}$ . A latitudinal gradient is observed for  $\delta^{15}\text{N}$  with low values in the Mediterranean stations and high values in the Eastern English Channel. Within the Gironde Estuary, POC:Chl *a* ratios exhibit an overall decrease and  $\delta^{13}\text{C}$  an overall increase from upstream (pk30) to downstream (pk86) stations. At the downstream-most station (pk86), values of POC:Chl *a* ratio, C:N ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  at high tide are intermediate between marine and upstream stations.

### 3.2. Signatures of organic matter sources

The range of values of each parameter is associated with specific signatures of the sources. C:N ratios usually range between  $5-8 \text{ mol.mol}^{-1}$  (phytoplankton, anthropogenic POM and Rance POM) and  $15-25 \text{ mol.mol}^{-1}$  (macrophytes and Leyre POM),  $\delta^{13}\text{C}$  between ca.  $-33\text{‰}$  (some macroalgae) or ca.  $-30\text{‰}$  (river POM) and  $> -18\text{‰}$  (most of macrophytes), and  $\delta^{15}\text{N}$  between ca.  $-1\text{‰}$  (diazotrophs and some anthropogenic POM) and  $> 8\text{‰}$  (some macroalgae and Rance River POM) (Table II. 1. S3).

For each station, C:N ratio,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  allow to discriminate all sources from each other (Fig. II. 1. 3, Table II. 1. S3). Phytoplankton is well discriminated from all other sources based on the three studied parameters. The C:N ratio,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  mean raw values of this source range from  $6.1$  to  $7.4 \text{ mol.mol}^{-1}$ , from  $-23.6$  to  $-21.3\text{‰}$  and from  $2.7$  to

7.4‰, respectively. Diazotrophs have the same range of C:N ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  than phytoplankton but are well discriminated from it and from the other sources based on their negative  $\delta^{15}\text{N}$  values ( $-1.2 \pm 0.9\text{‰}$ ). River POM is generally well discriminated from the other sources based on its  $\delta^{13}\text{C}$  values that are always low ( $\leq -25\text{‰}$ ). For some stations, river POM is also discriminated by a high C:N ratio (e.g. Leyre River: ca. 15 mol.mol<sup>-1</sup>, Fig. II. 1. 3). Anthropogenic POM is discriminated from most of the other sources based on low  $\delta^{15}\text{N}$  values. Microphytobenthos is mainly discriminated by intermediate C:N ratios (ca. 9.5 mol.mol<sup>-1</sup>) and relatively high  $\delta^{13}\text{C}$  values (ca. -20‰). Macrophytes are discriminated from other sources by high C:N ratios (ca. 11 to 24 mol.mol<sup>-1</sup>, Fig. II. 1. 3) and usually high  $\delta^{13}\text{C}$  values ( $\geq -18\text{‰}$ ) but some of them are characterized by very low  $\delta^{13}\text{C}$  values (ca. -33‰). For the Gironde Estuary, the stations are distributed along a gradient of salinity (from 0 to 32 psu, Table II. 1. 1), thus phytoplankton  $\delta^{13}\text{C}$  vary from -34.4 (freshwater phytoplankton, salinity 0) to -21.0‰ (estuarine phytoplankton, salinity 32). The Gironde Estuary exhibits two distinct terrestrial POMs: the refractory ( $\delta^{13}\text{C} = -25.2\text{‰}$ ) and the labile ( $\delta^{13}\text{C} = -28.9\text{‰}$ ) terrestrial POM.

Almost all coastal POM values are within the limits of the signatures of possible sources for all sites (Fig. II. 1. 3 and II. 1. 4). Phytoplankton values are in the core of coastal POM values for all stations except for the Gironde Estuary where the estuarine POM values are very similar to the values of refractory terrestrial POM (Fig. II. 1. 4). Nevertheless, in some cases, coastal POM values are distant from phytoplankton values and tend toward the values of other sources. For the Mediterranean stations (Sola, Frioul and PointB) some coastal POM samples exhibit low  $\delta^{15}\text{N}$  values. This POM tends toward diazotroph signature (i.e. negative  $\delta^{15}\text{N}$  values). Coastal POM of low  $\delta^{13}\text{C}$  and/or high C:N values is close to river-POM signature (Portzic, Antioche, Bouée13, Eyrac, Comprian, Sola, Frioul). Also, some coastal-POM samples characterized by low  $\delta^{15}\text{N}$  values tend toward anthropogenic POM (e.g. at Bouée13) and even overlap with anthropogenic POM at Frioul (Fig. II. 1. 3). At Bizeux, Eyrac and Comprian, some coastal POM values are close to microphytobenthos values.

## 4. Discussion

### 4.1. Choice of organic matter sources used as end-members

In coastal systems, the sources commonly used for running mixing models are riverine POM (i.e. mixture of terrestrial POM and freshwater phytoplankton), marine phytoplankton, benthic macrophytes and microphytobenthos, anthropogenic POM (i.e. POM originating from treated/untreated effluents of sewage treatment plants) (e.g. Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012; Dubois et al., 2012, Liénart et al., 2016). However, all of these sources do not fuel POM in all coastal systems and the right sources have to be considered as end-members in each studied system in order to avoid bias and to minimize the uncertainty associated with the mixing-model outputs (e.g. Fry, 2013; Phillips and Gregg, 2003).

Phytoplankton largely fuels the POM pool in open ocean and coastal marine systems (Bode et al., 2006; Cresson et al., 2012; Lebreton et al., 2016; Lowe et al., 2014; Savoye et al., 2003). Overall marine stations, 55% of the coastal POM exhibit POC:Chl *a* < 200, attesting the dominance of phytoplankton in the coastal POM there (Fig. II. 1. 2 and II. 1. 3). This source was thus considered as an end-member for all the marine stations. The estimates of phytoplankton  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and C:N ratios range usually from -24‰ to -20‰, from 2‰ to 8‰, and from 5 to 8 mol.mol<sup>-1</sup>, respectively (Table II. 1. S3). These values are consistent with the data reported in the literature for the temperate coastal systems (Brzezinski, 1985; Fry and Wainright, 1991; Savoye et al., 2003) and especially in the literature dedicated to the studied systems (Dubois et al., 2012, 2014, Arcachon Lagoon; Harmelin-Vivien et al., 2008, Gulf of Lion; Malet et al., 2008, Marennes-Oléron bay; Savoye et al., 2003, Bay of Seine). In contrast, the high POC:Chl *a* ratios of the Gironde Estuary (Fig. II. 1. 2), indicate that the phytoplankton is a low contributor to the POM pool there. This is consistent with previous studies indicating that the POM of this system is high dominated by the terrestrial material (Etcheber et al., 2007; Savoye et al., 2012). Nevertheless, phytoplankton was also considered as an end-member in this system.

In oligotrophic systems, some cyanobacteria are capable of fixing dissolved atmospheric N<sub>2</sub> (Capone et al., 2005; Dore et al., 2002). Because the atmospheric N<sub>2</sub>- $\delta^{15}\text{N}$  is

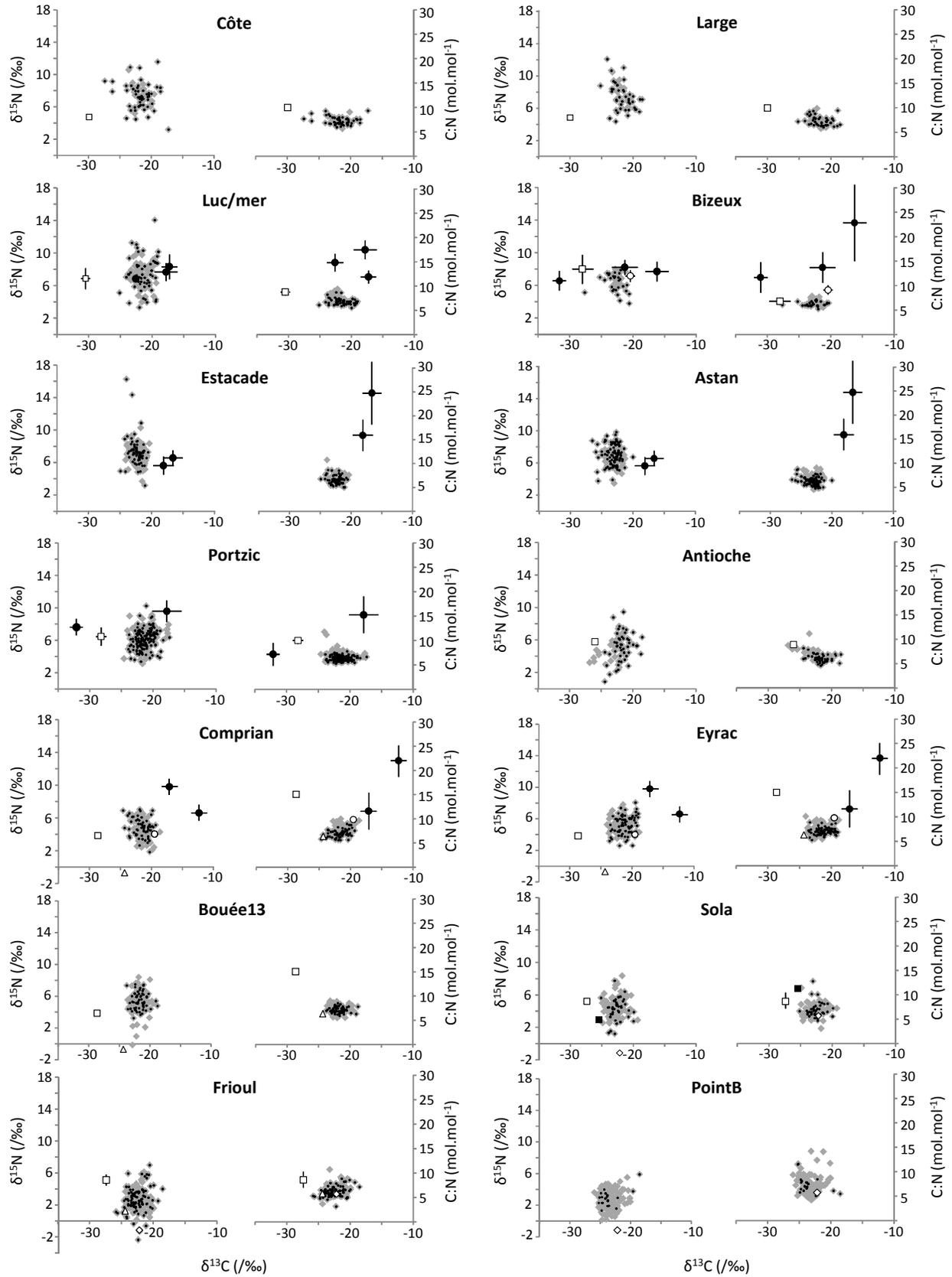
defined at 0‰, POM composed of diazotrophs exhibits low or even negative  $\delta^{15}\text{N}$  (Kerhervé et al., 2001; Pantoja et al., 2002). In the present study, the three stations of the oligotrophic Mediterranean Sea (Sola, Frioul, PointB) are characterized by such low  $\delta^{15}\text{N}$  values for some coastal POM samples of POC:Chl *a* < 200. Consequently, diazotrophs were also considered as an end-member at these three stations.

Rivers provide a tight connection between oceanic and continental organic matter pools. The contribution of river organic matter to coastal POM has been demonstrated in numerous coastal systems (e.g. Goñi et al., 2006, 1997; Harmelin-Vivien et al., 2008; Kim et al., 2007; Ramaswamy et al., 2008). Because river POM is a mixture of terrestrial organic matter and freshwater phytoplankton, river signature can experiment seasonal variations (Harmelin-Vivien et al., 2010). In the present study, for the marine stations, river POM is not explicitly discriminated between phytoplankton and organic matter of terrestrial origin. However, it is implicitly discriminated between these two sources since the temporal variability of elemental and isotopic signatures is considered (see section 2.6.2). The range of the C:N ratios (ca. 5-17 mol.mol<sup>-1</sup>; Table II. 1. S3) indicates that the POM of the sampled rivers is of both origins, depending on the rivers and the seasons. In the Gironde Estuary, the river POM has been explicitly discriminated between terrestrial labile POM, terrestrial refractory POM and phytoplankton following Savoye et al., (2012). In the studied systems, river POM is well discriminated from other sources thanks to the elemental and isotopic ratios. Elemental and isotopic signatures of the sampled rivers are in agreement with data reported for temperate rivers and estuaries (Kendall et al., 2001; Savoye et al., 2003; Middelburg and Herman, 2007; Higuera et al., 2014). River POM likely fuels the coastal POM pool in most of the studied systems as clearly illustrated for Antioche or Sola stations, where some isotopic and elemental values of coastal POM of high POC:Chl *a* ratio are close to river signatures (Fig. II. 1. 3). Thus, river POM was considered as an end-member at all stations except at the three stations that are located away from any significant river mouth (Astan, Estacade and PointB) and at Bizeux station. Indeed, even if this latter station is located at the mouth of a ria, the very low mean river flow of the Rance River (e.g. 1.7 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>; Table II. 1. S3), its deep regulation by dams, and the megatidal

characteristic of the system (tidal range of 14 m; Table II. 1. S3) confer a high marine character to this system and limit the inputs of river POM at Bizeux station.

Coastal POM and pelagic primary producers	◆	Coastal POM (POC:Chl $a$ > 200 g.g $^{-1}$ )
	◆	Coastal POM dominated by phytoplankton (POC:Chl $a$ < 200 g.g $^{-1}$ )
	◇	Diazotrophs
Continental POM	□	River POM (weighted)
	■	Mediterranean 'oued'
	△	Anthropogenic POM (weighted)
Benthic primary producers	●	Macrophytes
	○	Microphytobenthos

Figure II. 1. 3 (on two pages): Biplots of elemental (C:N) and isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) ratios of coastal particulate organic matter (POM) and organic matter sources at the studied stations of the littoral systems and embayments (i.e. marine stations). Due to its large temporal variability and for clearer reading, phytoplankton values estimated by models are not presented but only phytoplankton-dominated POM (POC:Chl  $a$  < 200 g.g $^{-1}$ ) are presented. Grey diamonds: POM of high POC:Chl $a$  ratio (> 200g.g $^{-1}$ ; raw data). Grey diamonds with black dots: phytoplankton-dominated POM (POC:Chl $a$  < 200g.g $^{-1}$ ; raw data). White diamonds: diazotrophs (mean $\pm$ standard deviation). White squares: river POM (mean $\pm$ standard deviation of raw data, modelled data and/or weighted data as used for running the mixing models; see section 2.6.2 or Table S3). Black square: POM of Mediterranean 'oued' (mean $\pm$ standard deviation of raw data). White triangles: anthropogenic POM (mean $\pm$ standard deviation of raw data at Frioul and of weighted data at Bouée13, Eyrac and Comprian). White circles: microphytobenthos (mean $\pm$ standard deviation of raw data). Black circles: macrophytes (mean $\pm$ standard deviation of raw data).



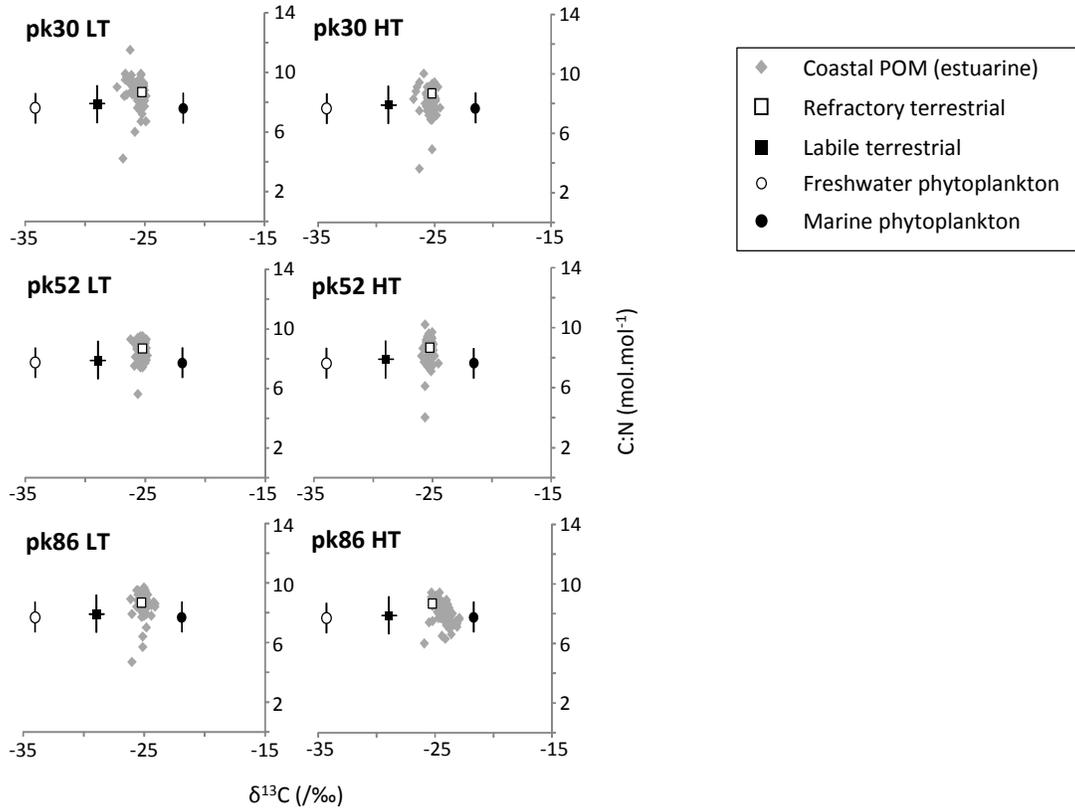


Figure II. 1. 4: Biplots of elemental (C:N) and isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$ ) ratios for the coastal particulate organic matter (POM) and organic matter sources of the three stations of the Gironde estuary sampled at low (LT) and high (HT) tides. Grey diamonds: estuarine POM (raw data). White squares: refractory terrestrial POM (mean $\pm$ standard deviation; raw data). Black squares: labile terrestrial POM (mean $\pm$ standard deviation; estimated data). White circles: freshwater phytoplankton (mean $\pm$ standard deviation; estimated data). Black circles: marine phytoplankton (mean $\pm$ standard deviation; estimated data).

Only few studies have considered anthropogenic POM as a contributor to POM composition (Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012, Liénart et al., 2016). However, its contribution can be significant e.g. in semi-enclosed systems (up to 50% in the Venice Lagoon, Berto et al., 2013). Coastal areas are potentially directly impacted by anthropogenic POM because treated sewage effluents are usually discharged into rivers or estuaries, or even directly released into the sea. In the present study, anthropogenic POM was considered as an end-member based on the local literature (at Frioul; Bănaru et al., 2014; Cresson et al., 2012) or when the effluent is quite close to the studied system (Arcachon Lagoon). In the Arcachon Lagoon, isotopic ratios of POM associated with high POC:Chl *a*

ratios tend toward the signature of the anthropogenic POM (especially low  $\delta^{15}\text{N}$  values) at station Bouée13 only (Fig. II. 1. 3). Thus, anthropogenic POM was considered as an end-member at Bouée13, but not at Eyrac neither Comprian where this pattern is not observed. In addition, stations Eyrac and Comprian are located far from the anthropogenic effluent, compared to station Bouée13 (Fig. II. 1. 1).

In shallow systems, processes such as wind-induced and tidal currents promote resuspension of benthic particles (Booth et al., 2000; Guillén et al., 2002) and benthic-pelagic coupling (Ubertini et al., 2012). Thus, in such systems, benthic organic matter may strongly contribute to the surface water POM pool (Malet et al., 2008; Modéran et al., 2012). Since sediment organic matter is usually composed of a mixture of benthic primary producers and detritus of pelagic primary producers and of continental origin (e.g. Dubois et al., 2012), sediment organic matter was not considered as an end-member in the present study. In contrast, benthic primary producers (i.e. macrophytes and microphytobenthos) were considered as end-members when they are present in the studied systems in the vicinity of the sampling stations. For instance, benthic sources were considered at the two shallowest stations (Comprian and Eyrac) but not at the deepest station (Bouée13) of the Arcachon Lagoon. At station Portzic, one group of red macroalgae has not been considered as an end-member because of its very low  $\delta^{13}\text{C}$  values, partly redundant with river POM values and distant from the coastal POM values. Considering this source as an end-member would lead to mathematically bias the results of the mixing model (Phillips and Gregg, 2003). Microphytobenthos isotopic signature (Table II. 1. S3) is within the range of values reported for other coastal systems (Dubois et al., 2007; Jaschinski et al., 2008). At Bizeux, Eyrac and Comprian, where microphytobenthos has been considered as an end-member, its elemental and isotopic signatures are very close to some of the POM values (Fig. II. 1. 3), suggesting that this source is a non-negligible contributor to the POM composition in the water column.  $\delta^{15}\text{N}$  values of macrophytes sampled in the studied systems range between 5 and 11‰ (Fig. II. 1. 3, Table II. 1. S3). These values are similar to those reported in temperate systems (Leclerc et al., 2013; Marchais et al., 2013; Riera et al., 1996; Schaal et al., 2009, 2008), except when these systems are N-enriched (Riera et al., 2000).  $\delta^{13}\text{C}$  values are low or intermediate for red algae (from -33 to -19‰),

intermediate for the other groups of macroalgae (from -20 to -14‰) and high for the seagrasses (ca. -12‰) (Table II. 1. S3). These values are also consistent with values reported in the literature for temperate systems (Leclerc et al., 2013; Marchais et al., 2013; Riera et al., 1996; Schaal et al., 2009, 2008). C:N values are usually high (>10 mol.mol<sup>-1</sup>) because of the advanced decay status of the sampled macroalgae (see section 2.3.2). Most of the elemental and/or isotopic signatures of macrophytes are very distant from the coastal POM values, indicating that macrophytes do not contribute in large amounts to the POM pool.

Finally, the mixing model was run for each sampling date at each station by considering two (stations Côte, Large, Antioche, PointB) to five (stations Luc/mer, Bizeux, Eyrac, Comprian) sources as end-members.

## **4.2. POM composition: spatial variations**

### **4.2.1. A multi-systems overview**

For each station, the relative contributions of each source were integrated over time in order to get a mean annual picture of the POM composition. The three stations of the Gironde Estuary were also integrated over space in order to get a picture at this system scale. Overall, it appears that the POM pool of coastal systems is highly dominated by phytoplankton, with the exception of the Gironde Estuary (Fig. II. 1. 5). Indeed, in this system, POM is composed by 93% of terrestrial material (ca. 89% of refractory material and ca. 3% of labile material). Phytoplankton mean contribution amounts only 7% there. Savoye et al., (2012) found a similar composition of POM in this estuary. Compared to other temperate estuaries, the Gironde Estuary is defined as a 'tidal-dominated estuary (Middelburg and Herman, 2007) characterized by high concentration of suspended matter and long residence times of water and particles. This induces low primary production, intense remineralization of POM, and consequently the dominance of refractory terrestrial material within the Gironde Estuary (Abril et al., 2002, 1999; Etcheber et al., 2007; Savoye et al., 2012).

The coastal POM of the other studied systems (i.e. marine systems) is largely dominated by phytoplankton (84% in average). Depending on the station, river contributions vary from 0% (Astan, Estacade) to 19% (Antioche), benthic contributions (i.e. macrophytes and microphytobenthos) from 0% (Côte, Large, Antioche, Bouée13 and Mediterranean stations) to 19% (Comprian), diazotroph contributions from 10% to 17% in Mediterranean stations, and anthropogenic contributions amount 6% at Bouée13 and Frioul. Thus, three groups of stations can be identified: stations where POM is highly composed of phytoplankton ( $\geq 93\%$ ; littoral stations of the English Channel), systems characterized by a non-negligible contribution of benthic (8 to 19%) and/or riverine (7 to 19%) sources (other stations of the English Channel and Atlantic façades), and the Mediterranean systems that are characterized by diazotroph contribution (ca. 14%).

The dominance of phytoplankton contribution to the POM is a very common feature in marine-dominated coastal systems, i.e. out of estuaries and river plumes (e.g. Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012; Lowe et al., 2014; Miller et al., 2013; Savoye et al., 2003), although seasonal variations exist (see section 4.3). However, phytoplankton is not the only pelagic primary producer. Indeed, diazotrophs play an important role in primary production in oligotrophic systems such as the Subtropical North Pacific Ocean (Dore et al., 2002), the Subtropical North Atlantic Ocean (Landrum et al., 2011) or the North-eastern tropical Atlantic (Wannicke et al., 2010). Indeed, Atmospheric  $N_2$ -fixation is often associated with nutrient depletion that characterizes oligotrophic areas (Carpenter et al., 1999; Meador et al., 2007; Mulholland and Capone, 2000). In the Mediterranean Sea, Kerhervé et al. (2001) and Pantoja et al. (2002) suggested from their negative  $\delta^{15}N$ -POM values that the nitrogen pool of POM may strongly originate from the  $N_2$ -fixing organisms.  $N_2$ -flux experiments indicated that  $N_2$ -fixation accounted for 4 to 9% of the primary production in the western basin and 2% in the eastern basin of the Mediterranean Sea (Rahav et al., 2013), but up to 35% of new primary production during the stratified period in the western basin (Bonnet et al., 2011). At our studied Mediterranean stations, we calculated that diazotrophs annually contribute to 10%-17% of the POM composition, but this contribution highly varies within a year (Section 4.3). The contribution of diazotrophs to the POM composition was scarcely estimated in the literature and mainly in Atlantic

Ocean open systems (Landrum et al., 2011; Mino et al., 2002; Montoya et al., 2002). As an exemple, Mino et al. (2002) reported that in the equatorial zone of the Atlantic Ocean, over 38% of the suspended particulate nitrogen came through N<sub>2</sub>-fixation.

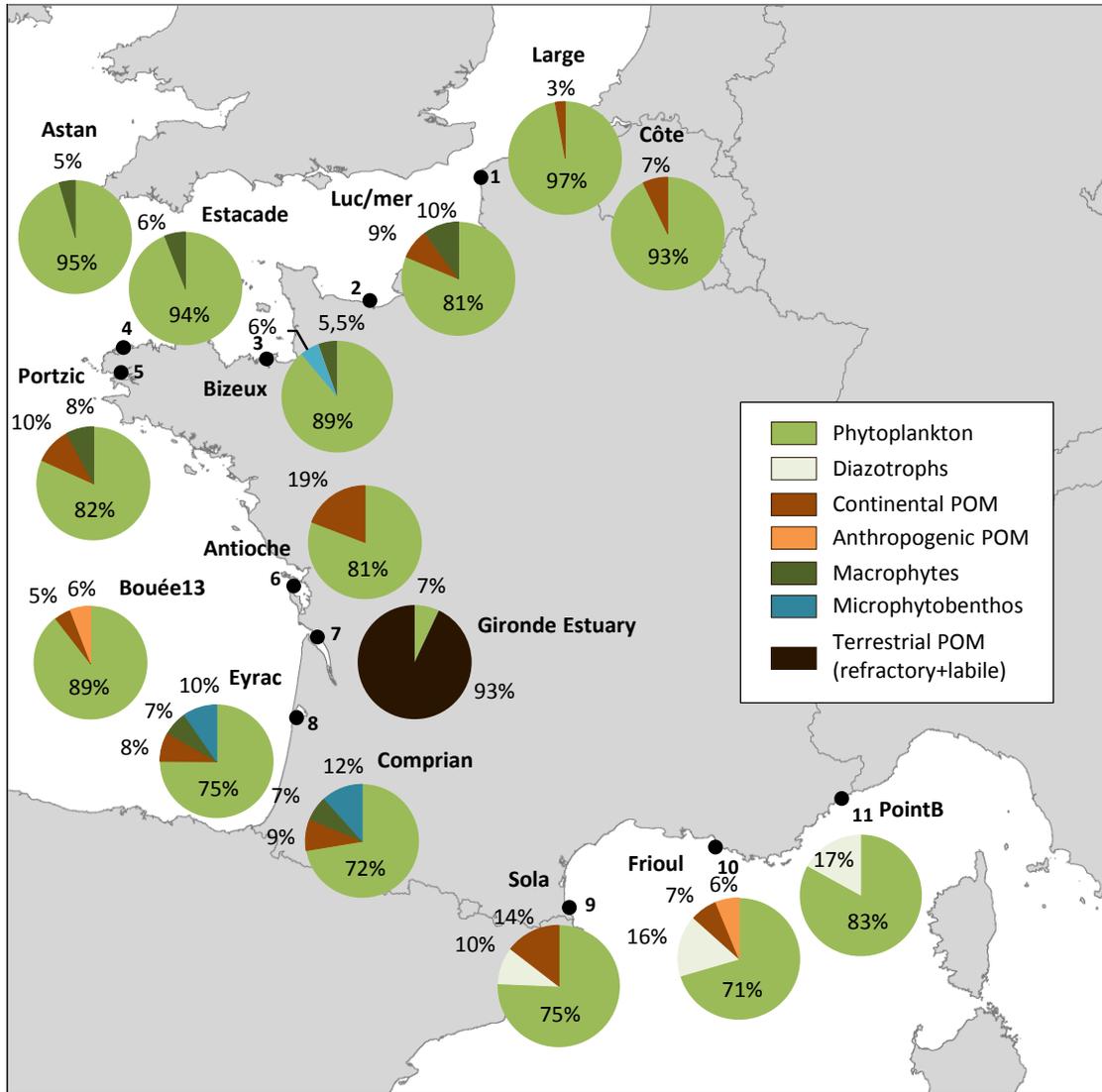


Figure II. 1. 5: Mean inter-annual contribution of organic matter sources to the coastal POM pool for each station. The three stations of the Gironde estuary have been integrated over space in order to get a picture at the system scale.

The contribution of anthropogenic POM to the coastal POM composition was also poorly studied in the literature. In our systems, it annually contributes to 6% of the POM pool at Bouée13 and Frioul. This contribution is similar to that reported in the

southwestern Bay of Biscay ( $5.7 \pm 7.4\%$ ; Liénart et al., 2016) and in the Bay of Marseille ( $\leq 10\%$ ; Cresson et al., 2012), but much lower than that reported in the Venice Lagoon (ca. 30%; Berto et al., 2013).

In coastal systems, the POM imported from rivers is another important source that may largely contribute to the coastal POM composition (Goñi et al., 1997; Ramaswamy et al., 2008; Tesi et al., 2007b). For instance, annual contributions of terrestrial and/or riverine POM to coastal POM were 5-35% in the Bay of Marseille (Cresson et al., 2012) and 33% in the Venice Lagoon (Berto et al., 2013). In our study, River POM annually contributes between 3 and 19% of the coastal POM at the stations located in river-influenced area. The highest contribution is observed at Antioche (19%) and Sola (14%). Station Antioche, even if away from river mouths, is located in the plume of the Gironde Estuary (especially during flood events, Fontugne and Jouanneau, 1987) (Table II. 1. 1), and station Sola is under the influence of the numerous French Catalan rivers due to westward coastal currents (Goberville et al., 2010; Souchu et al., 1997). Influence of river POM to coastal POM composition has been described in the literature as depending on different parameters such as the hydrological regime of the river (Bănaru et al., 2007; Bourrin et al., 2008; Sanchez-Vidal et al., 2013), river particle size and type, and the ocean hydrodynamics (e.g. coastal currents, tidal cycles) (Bourrin et al., 2008).

Similarly, in shallow systems, benthic POM (i.e. microphytobenthos and macrophytes) possibly contributes to the POM pool of the surface water. Indeed, processes of resuspension of microphytobenthos (Malet et al., 2008; Ubertini et al., 2012) or decaying macrophytes (Leclerc et al., 2013; Schaal et al., 2009) lead to strong benthic-pelagic coupling in these systems. In the studied systems, annual benthic contributions to surface POM pool are within the range 7-19% in the five shallowest stations (Luc/mer, Estacade, Portzic, Eyraç, and Comprian) and at a deeper station that is very close to the shore (Bizeux).

In addition to large scale variability, the relative contribution of POM sources to the coastal POM experiences spatial variability at the ecosystem scale.

#### 4.2.2. Spatial variability at system scale

Four of the eleven studied systems were sampled at two to three stations, allowing the study of the spatial variability at system scale. These stations are located along a shore-offshore and/or an upstream-downstream gradient (Fig. II. 1. 1).

In the Gironde Estuary, POM composition is highly dominated by the refractory terrestrial material, but nevertheless varies along the salinity gradient: the contribution of refractory terrestrial POM decreases from 94% to 69%, whereas the phytoplankton contribution increases from 2% to 27% along the estuary (Fig. II. 1. 6). In this system, phytoplankton production is limited by light availability and thus is only possible in the downstream estuary (Savoie et al., 2012, and references therein). Thus, in the upper estuary, freshwater phytoplankton is imported from the upper rivers by the river flows; in the downstream estuary, phytoplankton is brought by local production and marine phytoplankton importation; in the middle estuary, phytoplankton is imported from downstream waters thanks to tidal currents (Savoie et al., 2012). The contribution of labile terrestrial POM is always low (from 0% to 4%) throughout the estuary. In the upper estuary, labile terrestrial POM is imported from upper rivers during high river flows, whereas it likely comes from local and riparian inputs in the downstream estuary (Savoie et al., 2012). This spatial dynamics of POM origin is typical of long-residence time estuaries but contrasts to short-residence time estuaries where organic matter is less refractory and phytoplankton contribution higher (Goñi et al., 2009; He et al., 2014; Middelburg and Herman, 2007; Savoie et al., 2003).

In each marine system, the outermost station (i.e. Large, Astan, and Bouée13) exhibits higher phytoplankton contributions (97%, 96% and 89%, respectively) than the innermost stations (93% at Côte, 94% at Estacade, 75% at Eyrac and 72% at Comprian; Fig. II. 1. 5). Conversely, the stations closer to the shore (i.e. also closer to the river mouths) exhibit higher contributions of river POM compared to outer stations (7% at Côte compared to 3% at Large; 9% at Comprian and 7% at Eyrac, compared to 5% at Bouée13). Such a pattern is very usual and has been strongly related to (1) increasing distance to the river mouth (Bănarău et al., 2007; Darnaude et al., 2004; Tesi et al., 2007a,b), (2) intensity of river

flows (Goñi et al., 2009) and even (3) particle sizes and coastal currents (Bourrin et al., 2008). Similarly, contributions of benthic POM (i.e. macrophytes and microphytobenthos) are higher at stations close to the shore (i.e. the shallowest stations) compared to outer stations (6% at Estacade compared to 5% at Astan; 19% at Comprian and 17% at Eyrac, compared to 0% at Bouée13). The literature focused on local-scale spatial variability of benthic organic matter influence is scarce and the observations are mainly linked to spatial variability of sediment type (Chapman et al., 2010) or site-specific factors (Guarini et al., 2002; Schaal et al., 2009). This contribution is likely due to wind-induced and/or tide-induced currents that promote resuspension of microphytobenthos (de Jonge and van Beusekom, 1995; Guarini et al., 1998; Zurburg et al., 1994) or decaying macrophytes (Leclerc et al., 2013; Schaal et al., 2009), leading to strong benthic-pelagic coupling shallow-water column sites.

However, the horizontal or vertical distance from the source is not the only driver of POM dynamics, and especially of the temporal dynamics of POM composition.

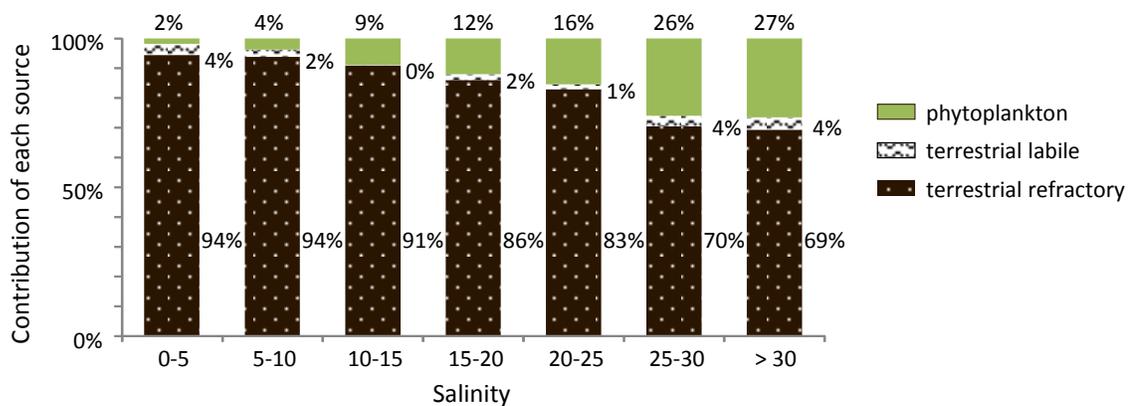


Figure II. 1. 6: Contributions of phytoplankton, labile and refractory terrestrial POM over the salinity gradient of the Gironde estuary.

### 4.3. POM composition: seasonal patterns

Results of mixing models considered over time series for each site (Fig. II. 1. 7A, B) reveal three types of functioning that could be described as a gradient of seasonality. Some systems exhibit clear seasonal variations (Iuc/mer, Bizeux, Portzic, Comprian, Eyrac, pk86),

other reveals low or no seasonal patterns (Côte, Large, Astan, Estacade, Sola, Frioul, PointB, pk30 and pk52) and in between, some stations show an intermediate patterns with a less pronounced seasonality (Antioche and Bouée13).

Seasonality in the studied coastal systems is marked by (1) the large dominance of phytoplankton contribution during spring and summer and (2) the increase of river and/or benthic POM contribution during autumn and winter. The stations of Luc/mer and Portzic clearly illustrate this high seasonality: phytoplankton contributions are ca. 90% during the productive period (March/April to October/November) and decrease to ca. 70-50% during the other period (October/November to March/April). Both benthic and river POM account for ca. 15 to 50% of coastal POM composition at wintertime, depending on year and station. Such a pattern has been described for different coastal systems such as the Yangtze River estuary and the western East China Sea (Gao et al., 2014) where the authors found that the seasonal variations of isotopic parameters ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) were attributed to changes in the suspended particulate matter composition (i.e. more phytoplankton in summer versus more resuspended sediment particles in winter). Other studies showed that the contribution of benthic or terrestrial material to POM composition is enhanced at wintertime. Based on isotopic ratios, Malet et al., (2008) found that in the Marennes-Oléron Bay (Atlantic coast) in winter, POM was composed of a mixture of decayed terrigenous river inputs and resuspended microphytobenthos. Seasonal patterns are mainly related to variations of environmental parameters such as the increase of freshwater inputs (Berto et al., 2013; Lebreton et al., 2016) and resuspension processes due to local wind or waves increase (de Jonge and van Beusekom, 1995; Lucas et al., 2000), variations in along-shore currents and winds (Bourrin et al., 2008; Le Boyer et al., 2013) and even type and nature of particles delivered by rivers (Bourrin et al., 2008; Harmelin-Vivien et al., 2010).

The seasonality can be lowered because of inter-annual variability. At Bouée13, the anthropogenic contribution exhibited a seasonal variability during the first two years of the survey, but was very low without any seasonality during the following four years (Fig. II. 1. 7). At Antioche, the riverine contribution was low during the winter 2012-2013 compared to the previous and the following winters. This station is under the influence of

the Gironde (Fontugne and Jouanneau, 1987; Lazure and Jegou, 1998). Also, Boutier et al., (2000) found from field data and simulations of 3D hydrodynamic model that Antioche strait is impacted by the Gironde plume, but that the plume of the Charente River, which is the closest river, is usually diluted in the bay by marine waters. In the present study, most of the periods of large river-POM contribution at Antioche station are linked with large river flows of the Gironde (e.g. winter 2011-2012 and 2013-2014, Fig. II. 1. S1). However, Gironde and Charente flows cannot explain alone the temporal dynamics of river-POM contribution (e.g. in winter 2012-2013): current speed and direction matter (Boutier et al., 2000; Lazure and Jegou, 1998; Strady et al., 2011).

Two patterns can be pointed out for stations exhibiting low or no seasonality: (1) stable POM composition over time (e.g. upper and middle Gironde Estuary), and (2) large and stochastic variations in POM composition (stations of the Mediterranean Sea). The upper and middle Gironde Estuary exhibits very stable composition over time due to the large dominance of the refractory terrestrial material (ca. 95% at pk30 and pk52). This estuary is a typical example of long-residence time estuary, characterized by uniform C:N and  $\delta^{13}\text{C}$  signatures over time (Middelburg and Herman, 2007), where the large maximum turbidity zone deeply limits the phytoplankton production in most of the estuary (see also section 4.2.2). Nevertheless, a slight seasonal variability appears downstream (pk86) with an increase of phytoplankton contribution at summertime. Similar POM composition (ca. 90% of terrestrial material and 10% of phytoplankton in average) has been reported for the Rhône River with similar seasonal variations (i.e. phytoplankton up to 27% in summer) (Harmelin-Vivien et al., 2010). At last, the Mediterranean stations exhibit no clear seasonal variation. The POM of these stations is largely dominated by primary producers (ca. 90% of phytoplankton + diazotrophs). However, diazotroph contribution does not vary seasonally. In oligotrophic systems, the spring bloom is supported by nitrate; then, when waters are depleted in nitrate and when stratification of the water masses occurs and limits the vertical input of nitrate in summer,  $\text{N}_2$ -fixing organisms can become the main primary producers (Dore et al., 2002; Garcia et al., 2007; Rahav et al., 2013). In the Mediterranean Sea, wind events and thus vertical input of nutrients are stochastic events (Andersen and Prieur, 2000; Durrieu de Madron et al., 2011). This likely precludes any

seasonality in diazotroph contribution. The influence of river POM at Sola and Frioul exhibits random patterns over the study period (contributions from 1 to 50% at Sola and 1 to 42% at Frioul). In the northwestern Mediterranean Sea, the Rhône River is the major source of particulate matter (Harmelin-Vivien et al., 2008; Locht and Leveau, 1990; Sempéré et al., 2000) corresponding to roughly 80% of the total riverine particulate flux entering the Gulf of Lions (Durrieu de Madron et al., 2000). However, contribution of allochthonous sources to coastal POM composition largely depends on river plume dynamics, which is tightly linked to the highly dynamic and variable physical environment (e.g. in terms of winds, currents, waves and tides) that characterize the Mediterranean Sea (Durrieu de Madron et al., 2011). Mediterranean rivers are also characterized by large variations in river flows especially the oueds that experience extreme flash floods during or after rain events (Bourrin et al., 2008; Kim et al., 2007). Sola is temporarily influenced by the oued Baillaury but the frequency and intensity of its contribution to POM composition (< 1% in average) are low and episodic. Thus, the absence of seasonality in source contribution to coastal POM composition at Mediterranean stations may be explained by sudden and rapid changing direction and strength of winds, surface currents and vertical mixing that locally influence horizontal and vertical inputs of nutrients and allochthonous particulate organic matter.

Interestingly, the seasonality is related to the salinity gradient and/or to the distance to the shore. Indeed, in the Gironde Estuary, the seasonality increases along the salinity gradient, as increases the phytoplankton contribution to the POM. In the Eastern English Channel, the riverine contribution exhibits nearly no seasonality at station Large whereas it increases for variable periods at station Côte, which is closer to the shore. In the Arcachon Lagoon, the shallowest stations (Comprian and Eyrac) exhibit a large seasonality whereas the deepest station (Bouée13) exhibits only a low seasonality. In fact the shallowest stations and the stations located close to the shore exhibit high gradient of seasonality regarding riverine inputs and resuspension processes.

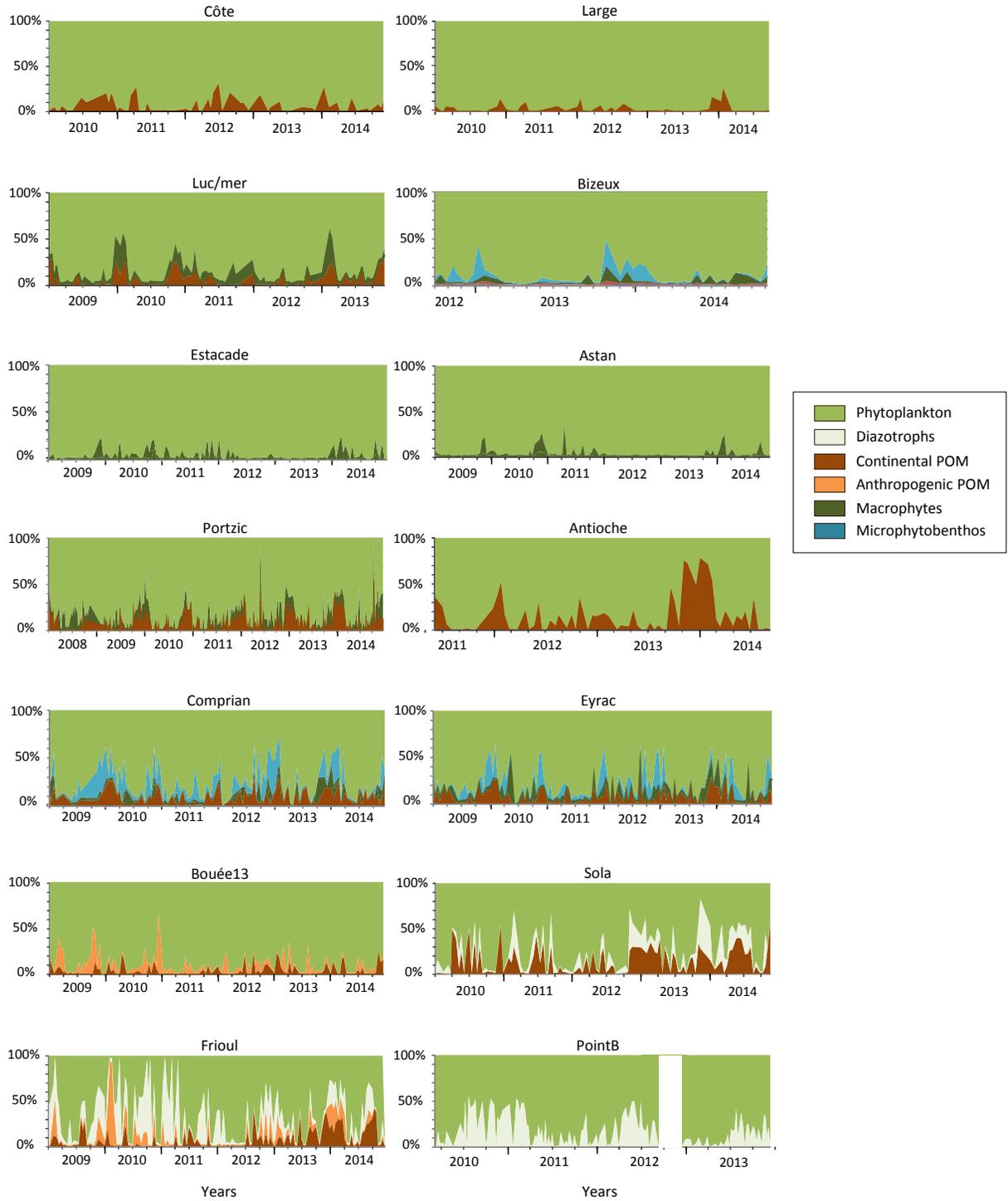


Figure II. 1. 7A: Time series of the contribution of organic matter sources to the coastal POM pool in the littoral systems and embayments (i.e. marine systems).

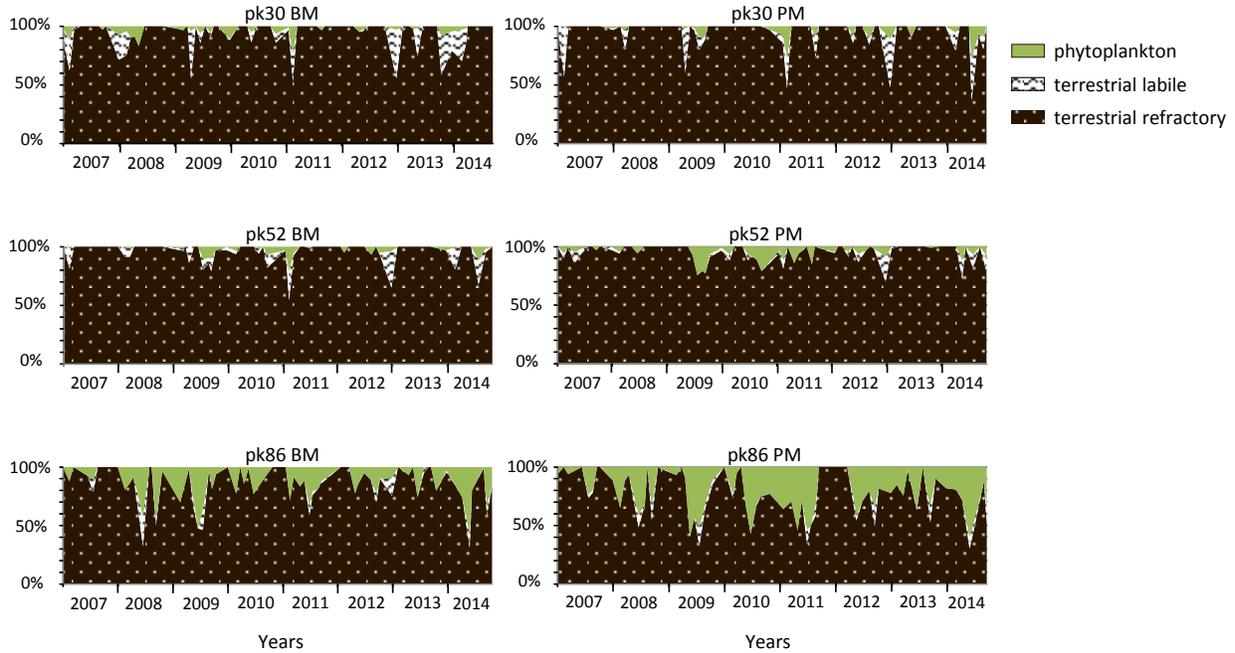


Figure II. 1. 7B: Time series of the contribution of organic matter sources to the coastal POM pool in the Gironde estuary.

## 5. Conclusion

The originality of this study lies in 1) the quantification of organic matter sources contribution to the POM pool, 2) the taking into account sources like anthropogenic POM and diazotrophs that were poorly considered in previous studies, 3) the multiplicity of the studied systems, which allows the study of POM composition at local to multi-systems scale, and 4) the wide distribution of the stations along three maritime façades, which allows the examination of environmental and ecological gradients, and reveals gradients in POM composition and seasonality.

Overall, coastal-POM composition is dominated by phytoplankton except in the studied estuary that is largely dominated by terrestrial material. Coastal-POM composition exhibits an offshore-inshore gradient with decreasing contribution of phytoplankton and increasing contribution of benthic and/or river POM. Also, within a system, the seasonality of POM composition varies depending on the geographical location of the stations: in

marine-dominated systems, the seasonality is higher for stations located close to the coast; in the studied estuary, the seasonality increases along the salinity gradient.

Spatial and temporal variations of POM composition are likely related to physical and/or chemical processes. Local hydrodynamics and sedimentary hydrodynamics (i.e. local currents, resuspension processes, etc.) as well as the lability of POM sources have to be taken into account to understand these variations. Further studies investigating environmental forcings at local and multi-systems scales would help to better understand the dynamics of POM composition in coastal systems. Also, similar studies focused on tropical or polar zones would be of high interest to better assess the POM composition at a global scale.

## Acknowledgements

This work has been supported by the research project MOSLIT (EC2CO-DRIL national interdisciplinary program, CNRS-INSU). A large part of the datasets was retrieved from the SOMLIT network (Service d'Observation en Milieu Littoral; <http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr/fr>), MOOSE program, the SIBA (Syndicat intercommunal du bassin d'Arcachon; <http://www.siba-bassin-arcachon.fr>), the Communauté d'Agglomération de La Rochelle (Isabelle Cloux, Service Assainissement), the SERAMM (service d'Assainissement Marseille Metropole), the Agence de l'Eau Adour-Garonne (<http://adour-garonne.eaufrance.fr>), BanqueHydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr>) and the Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse (<http://eaurmc.fr>) and Compagnie Nationale du Rhône (<http://www.cnr.tm.fr>). Authors thank B. Sautou, P.I. of the SOMLIT, P. Rodriguez-Tress (computer skills) and the crewmembers of R/V Sépia II, Marphysa, Neomysis, l'Estran, Côtes de la Manche, Planula IV, Néréis II, Antedon II, Sagitta II and Téthys II.

## Supplementary material

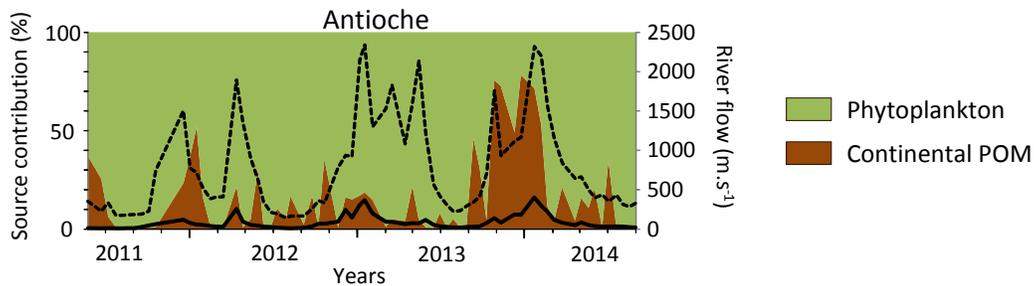


Figure II. 1. S1: Time series of the contribution of organic matter sources to the coastal POM pool in the station Antioche with Gironde (dashed black line) and Charente (solid black line) flows.

	Station	Model ( $\delta^{15}\text{N} =$ ) (‰)	uncertainty
Eng. Channel	Côte	$6.997 - 0.178 (1+\ln(f))$	1.5
	Large	$6.682 - 0.307 (1+\ln(f))$	1.2
	Luc/mer	$6.895 - 0.523 (1+\ln(f))$	1.5
	Bizeux	$5.582 - 0.339 (1+\ln(f))$	0.8
	Estacade	7.0	1.0
	Astan	6.9	1.4
Atl. Ocean	Portzic	$5.833 - 0.242 (1+\ln(f))$	0.9
	Antioche	$4.838 - 0.328 (1+\ln(f))$	1.8
	Comprian	$5.396 - 1.404 (f)$	1.2
	Eyrac	$5.038 - 0.227 (1+\ln(f))$	1.2
	Bouée13	$5.169 - 0.314 (1+\ln(f))$	0.9
Med.	Sola	4.0	1.2
	Frioul	3.3	1.1
	PointB	3.2	1.3

$$f = [\text{NO}_3^-]_t / [\text{NO}_3^-]_{\text{max}}$$

$[\text{NO}_3^-]_t$  : nitrate concentration at a given time (t)

$[\text{NO}_3^-]_{\text{max}}$  : the most recent maximum of nitrate concentration  
(usually observed during previous winter)

Table II. 1. S1: Model equations estimating phytoplankton  $\delta^{15}\text{N}$  based on POM of POC:Chl a < 200 g.g-1. Uncertainty is standard deviation of model residuals. . Eng. Channel: English Channel, Atl. Ocean : Atlantic Ocean, Med. : Mediterranean Sea.

River	Model (C:N =) (mol.mol <sup>-1</sup> )	uncertainty	Model ( $\delta^{13}\text{C} =$ ) (‰)	uncertainty	Model ( $\delta^{15}\text{N} =$ ) (‰)	uncertainty
Canche	10.3	0.7	-29.2	0.4	4.2	0.5
Somme	9.6	0.8	-30.6	1.0	5.2	0.5
Seine	$10.977 - 816.616/Q$	0.6	$-26.759 - 1341.776/Q$	0.4	$4.251 - 983.417/Q$	1.1
Orne	$10.416 - 9.924/Q$	0.7	-29.3	1.0	$5.083 + 0.081/Q$	0.7
Elorn	$12.175 - 3.579/Q$	1.1	$-28.163 + 1.249/Q$	0.9	6.6	0.9
Aulne	$10.380 - 6.239/Q$	1.0	-28.5	1.1	$5.120 + 9.475/Q$	1.6
Charente	$12.467 - 90.214/Q$	1.9	$-28.611 - 27.697/Q$	0.6	6.9	1.6
Gironde	8.5	0.8	-25.2	0.3	5.5	0.4
Leyre	15.0	1.7	$-28.234 - 4.065/Q$	0.4	$2.464 + 14.069/Q$	0.9
Baillaury	11.2	0.1	-25.5	0.6	2.9	0.6
Têt	6.3	1.9	$-26.360 - 0.554/Q$	0.9	7.6	1.9
Aude	$8.580 - 11.997/Q$	2.3	$-27.221 - 11.951/Q$	1.1	$4.828 + 13.928/Q$	1.3
Hérault	7.5	2.5	$-27.931 - 5.739/Q$	1.2	$5.641 + 5.254/Q$	1.5
Rhône	8.6	1.8	-27.4	0.7	5.1	1.1

Table II. 2. S2: Model equations or mean value used for estimation of river signature. Q is the river flow. Uncertainty is the standard deviation of model residuals or standard deviation of raw data before weighed.

Table II. 2. S3 (next page): Signatures of the organic matter sources. sd: standard deviation. Signatures used for running the mixing models are modelled data or mean values when model was not significant. \* calculated following Savoye et al. (2012). For the Gironde estuary, phytoplankton signature ranges from freshwater to marine phytoplankton.

## Chapitre II : Composition de la MOP dans les systèmes côtiers

Type of source / Station / River	C:N (mol.mol <sup>-1</sup> )		δ <sup>13</sup> C (‰)		δ <sup>15</sup> N (‰)	
	raw data (mean±sd)	modelled data (mean±sd)	raw data (mean±sd)	modelled data (mean±sd)	raw data (mean±sd)	modelled data (mean±sd)
<b>Phytoplankton</b>						
Côte	7.3±0.9	-	-21.6±1.5	-21.6±1.0	7.3±1.7	7.1±0.8
Large	7.2±0.8	-	-21.7±1.9	-21.7±1.3	7.2±1.8	7.2±0.5
Luc/mer	6.7±0.6	-	-21.4±1.5	-21.7±1.2	7.4±2.1	7.0±0.8
Bizeux	6.2±0.5	-	-22.7±1.5	-23.0±0.9	6.3±1.1	6.0±0.9
Estacade	6.5±0.8	-	-22.3±0.9	-	7.3±1.8	-
Astan	6.2±0.8	-	-23.1±1.1	-	7.0±1.3	-
Portzic	6.3±0.5	-	-21.3±1.2	-21.0±1.1	6.1±1.2	6.0±0.5
Antioche	6.1±0.7	-	-21.7±1.3	-22.1±1.1	5.2±1.7	4.9±0.4
Bouée13	7.1±0.6	-	-21.8±1.4	-22.0±0.6	5.4±1.1	5.6±0.5
Eyrac	7.1±0.7	-	-21.3±1.9	-21.8±1.1	5.1±1.3	5.2±0.4
Comprian	6.9±0.9	-	-21.6±1.2	-22.0±1.0	4.9±1.2	4.8±0.6
Sola	6.9±1.5	-	-22.5±1.1	-	4.3±1.3	-
Frioul	6.1±0.9	-	-22.5±1.3	-22.8±0.5	2.7±1.5	-
PointB	7.4±1.7	-	-23.6±1.7	-	2.9±1.0	-
Gironde estuary	-	7.5±1.6	-	-33.4 to -20.5	-	-
<b>Diazotrophs</b>						
Sola, Frioul, PointB	5.7±0.5	-	-22.2±0.8	-	-1.2±0.9	-
<b>Riverine POM</b>						
Canche	10.3±0.7	-	-29.2±0.4	-	4.2±0.5	-
Somme	9.7±0.8	-	-30.6±1.0	-	5.3±0.5	-
Côte (weighted values)	9.9±0.7	-	-29.9±0.5	-	4.7±0.4	-
Large (weighted values)	9.9±0.7	-	-30.0±0.6	-	4.8±0.4	-
Seine	8.8±1.3	8.8±0.6	-30.4±2.0	-30.4±0.4	6.4±2.9	6.9±1.1
Orne	9.5±1.0	9.5±0.7	-29.3±1.0	-	4.2±2.2	5.1±0.7
Luc/mer (weighted values)	8.8±0.6	-	-30.5±0.7	-	6.9±1.6	-
Rance	6.8±1.0	-	-28.0±2.1	-	8.0±2.5	-
Elorn	10.9±1.4	11.0±1.1	-27.7±0.9	-27.7±0.9	6.6±1.1	-
Aulne	9.5±1.3	9.6±1.0	-28.0±1.5	-	6.7±1.5	6.4±1.5
Portzic (weighted values)	10.0±0.7	-	-28.2±0.8	-	6.4±1.1	-
Charente	10.5±2.2	10.5±1.9	-29.2±0.7	-29.2±0.6	6.9±1.6	-
Gironde (refractory)	8.7±0.7	-	-25.2±0.2	-	5.5±0.4	-
Gironde (labile)*	-	7.9±2.0	-	-28.9±1.0	-	-
Antioche (weighted values)	8.9±0.8	-	-26.0±0.3	-	5.8±0.5	-
Leyre	15.0±1.7	-	-28.6±0.5	-28.6±0.4	3.7±1.2	3.8±0.9
Baillaury	11.2±0.1	-	-25.5±0.6	-	2.9±0.6	-
Têt	6.3±1.9	-	-26.9±1.1	-26.9±0.9	7.6±1.9	-
Aude	7.8±2.8	7.4±2.3	-28.4±1.5	-28.4±1.1	6.1±1.8	6.2±1.3
Hérault	7.5±2.5	-	-28.6±1.4	-28.6±1.2	6.2±1.6	6.2±1.5
Rhône	8.6±1.8	-	-27.4±0.7	-	5.1±1.1	-
Sola (weighted values)	8.5±1.7	-	-27.4±0.6	-	5.2±0.1	-
<b>Anthropogenic POM</b>						
Biganos	6.5±0.7	-	-26.1±0.5	-	1.8±1.0	-
SKCP	6.7±1.5	-	-24.0±0.4	-	-0.9±0.9	-
La Teste	6.3±1.0	-	-26.0±1.1	-	0.7±1.1	-
Cazaux	5.9±0.3	-	-25.9±0.4	-	4.4±1.9	-
Bouée13 (weighted values)	6.3±0.3	-	-24.3±0.4	-	-0.7±0.7	-
Cortiou	5.7±0.3	-	-24.3±1.2	-	1.2±0.9	-
<b>Microphytobenthos</b>						
Bizeux	9.1±0.9	-	-20.4±0.7	-	7.1±0.7	-
Eyrac/Comprian	9.8±0.7	-	-19.5±0.6	-	4.0±0.6	-
<b>Macrophytes</b>						
Luc/mer (Brown algae)	17.5±1.9	-	-17.8±1.8	-	7.7±1.1	-
Luc/mer (Red algae)	14.8±1.8	-	-22.6±1.3	-	6.8±1.0	-
Luc/mer (Green algae)	11.9±1.3	-	-17.3±1.2	-	8.3±1.5	-
Bizeux (Brown algae)	22.8±7.8	-	-16.2±1.8	-	7.7±1.2	-
Bizeux (Red algae Group 1)	13.7±3.1	-	-21.3±2.0	-	8.2±0.9	-
Bizeux (Red algae Group 2)	12.0±3.2	-	-32.9±0.8	-	7.4±1.1	-
Astan/Estacade (Brown algae Group 1)	24.7±7.5	-	-16.6±1.5	-	6.6±0.9	-
Astan/Estacade (Brown algae Group 2)	15.9±3.8	-	-18.1±1.6	-	5.6±1.1	-
Portzic (Mixed Group)	15.3±4.0	-	-17.8±2.3	-	9.6±1.3	-
Portzic (Red algae)	7.2±2.3	-	-32.1±1.0	-	7.6±1.0	-
Eyrac/Comprian (Macroalgae)	11.6±4.1	-	-17.1±1.6	-	9.8±1.6	-
Eyrac/Comprian (seagrasses)	22.0±3.7	-	-12.3±1.7	-	6.6±1.2	-

## **PARTIE 2 : Dynamics of particulate organic matter in a coastal system characterized by the occurrence of marine mucilage – a stable isotope study.**

Journal of Sea Research 116 (2016) 12–22



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Sea Research

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/seares](http://www.elsevier.com/locate/seares)



### Dynamics of particulate organic matter in a coastal system characterized by the occurrence of marine mucilage – A stable isotope study



Camilla Liénart <sup>a,b,\*</sup>, Nicolas Susperregui <sup>c,d</sup>, Vanessa Rouaud <sup>c,e</sup>, Joana Cavalheiro <sup>c,e</sup>, Valérie David <sup>a,b</sup>, Yolanda Del Amo <sup>a,b</sup>, Robert Duran <sup>c,e</sup>, Béatrice Lauga <sup>c,e</sup>, Mathilde Monperrus <sup>c,e</sup>, Thierry Pigot <sup>c,e</sup>, Sabrina Bichon <sup>a,b</sup>, Karine Charlier <sup>a,b</sup>, Nicolas Savoye <sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, Laboratoire d'Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC), UMR 5805, Allée Geoffroy Saint-Hilaire, 33615 Pessac Cedex, France

<sup>b</sup> CNRS, Laboratoire d'Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC), UMR 5805, Allée Geoffroy Saint-Hilaire, 33615 Pessac Cedex, France

<sup>c</sup> Univ. de Pau et des Pays de l'Adour, Institut des sciences analytiques et de Physicochimie Pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR CNRS 5254, 2 Avenue du Président Pierre Angot, 64000 Pau, France

<sup>d</sup> Institut des Milieux Aquatiques (IMA), 1 rue de Donzac, 64100 Bayonne, France

<sup>e</sup> Univ. de Pau et des Pays de l'Adour, Fédération MIRA, FR4155, Allée du parc Montaury, 64600 Anglet, France

### **Abstract**

In coastal systems, particulate organic matter (POM) originates from various autochthonous and allochthonous organic matter sources. Also, some coastal systems are characterized by the occurrence of large amounts of mucilaginous material from biologic origin (i.e. phytoplankton, bacteria), that aggregates and potentially traps other organisms and particles present in the water column. This study focuses on POM origin and spatio-temporal dynamics in the South East coast of the Bay of Biscay, an area subject to mucilage occurrence. At two sites, which experience different mucilage occurrence and river influence, sampling was performed throughout the water column and over a full annual cycle in order to investigate POM quantitative and qualitative (C and N elemental and isotopic ratios) characteristics. Sources contribution to coastal-POM composition was calculated using a three-sources (phytoplankton, terrestrial POM and anthropogenic POM) mixing model. At last, the interaction between POM and mucilage was investigated. Overall, phytoplankton dominated the coastal-POM composition at all seasons, sites and most of the depths ( $71.6 \pm 24.2\%$ ). Terrestrial-POM contribution was moderate ( $22.7 \pm 21.8\%$ ) and

anthropogenic-POM contribution was usually negligible ( $5.7 \pm 7.4\%$ ). Both sites mainly exhibited similar vertical and temporal variations in terms of POM origin and dynamics: terrestrial-POM contribution increased with depth and was higher in winter at all depths and in autumn in bottom waters, compared to other seasons. The main differences between both sites were related to the vertical dynamics of the terrestrial contribution to the coastal POM. Horizontal, vertical and temporal variation of POM composition was linked to processes driving the sedimentary hydrodynamics: the river flow, the direction of the river plume and events of sediment resuspension/deposition. During the study period, the mucilage occurred only as flocs (small aggregates). The mucilage was of autochthonous origin and did not trap detectable amount of allochthonous material.

**Keywords:** particulate organic matter, stable isotopes, marine mucilage, coastal systems, Bay of Biscay.

## 1. Introduction

Coastal systems are defined as the portion of global ocean where physical, biological and biogeochemical processes are directly affected by land (Gattuso and Smith, 2007). Coastal zones are among the most productive ecosystems of the planet: although they cover only 5% of the surface area of the global ocean, they account for about 12% of oceanic primary production, 71% of organic matter burial (Dunne et al., 2007) and offer 60 times more ecosystem services per surface area unit than the open ocean (de Groot et al., 2012). Especially, these systems act as dynamical land/sea interfaces by regulating numerous fluxes of matter and energy. Coastal systems are under the influence of different sources of organic matter (OM) (Bode et al., 2006). Indeed, the pool of particulate organic matter (POM) in coastal systems is a mixture of organic particles as living organisms and/or detritus originating from autochthonous (*in situ* pelagic and benthic primary producers) as well as allochthonous (continental) reservoirs (Savoye et al., 2012; Tesi et al., 2007a,b). All these POM sources potentially fuel the coastal food webs (Bode et al., 2006). Indeed, primary producers and detrital organic matter contribute to a large part of 'energy channels' in food webs (Moore et al., 2004) leading to consider POM as one of the structuring compartments for coastal ecosystem functioning. In order to better understand

ecological and biogeochemical functioning of coastal systems, it is thus essential to determine the origin and ideally quantify the relative contribution of these sources to the POM pool in these systems.

Worldwide in the ocean, exacerbated and evolved stages of marine snow (Fogg, 1995) appear within the water column, forming large mucilaginous aggregates of various sizes and shapes (Bongiorni et al., 2007; Giani et al., 1992; Stachowitsch et al., 1990). This phenomenon was particularly reported in the Mediterranean sea, mainly during summer months (Bongiorni et al., 2007; Giani et al., 1992; Precali et al., 2005; Rinaldi et al., 1995). These mucilaginous aggregates are composed of organic matter, together with a significant inorganic fraction (Giani et al., 2005), and are supposed to be initially generated by different aquatic microorganisms such as phytoplankton or bacteria (Azam et al., 1999; Giani et al., 2005; Najdek et al., 2002; Pompei et al., 2003). Biological and physico-chemical factors are responsible for mucilaginous aggregate occurrence, but this phenomenon also depends on the nature of the aggregating organic matter, environmental conditions of the site of formation and transformation during ageing (Giani et al., 2005). When mucilage aggregates, it creates microhabitats that host various organic particles and organisms (bacteria, phytoplankton, zooplankton, marine and terrestrial detritus) as well as inorganic particles (Kjørboe, 2000; Passow, 2002; Silver et al., 1984; Simon et al., 2002). Mucilaginous aggregates are thus an important vector for vertical carbon export to deep ocean (Passow, 2002; Passow et al., 2001) but also have an impact on food web and plankton community structures (Passow, 2002; Riley, 1963; Verdugo et al., 2004).

Many tools exist to characterize and quantify the POM composition in coastal systems. Among them, mass, element, and isotope ratios are the more conventional. Particulate organic carbon to chlorophyll *a* ratio (POC:Chl*a*) discriminates living phytoplankton (POC:Chl*a*  $\leq 100 \text{ g.g}^{-1}$ ) or phytoplankton-dominated POM (POC:Chl*a*  $< 200 \text{ g.g}^{-1}$ ) from other material (POC:Chl*a*  $> 200 \text{ g.g}^{-1}$ ). C:N ratio discriminates heterotrophs (C:N  $\approx 3\text{-}6 \text{ mol.mol}^{-1}$ ) from phytoplankton (C:N  $\approx 6\text{-}10 \text{ mol.mol}^{-1}$ ) and from terrestrial detritus (C:N  $> 12 \text{ mol.mol}^{-1}$ ). Carbon isotope ratio ( $\delta^{13}\text{C}$ ) discriminates continental POM (i.e. terrestrial POM, freshwater phytoplankton and/or anthropogenic POM;  $\delta^{13}\text{C} < -26\text{‰}$ ) from marine POM ( $\delta^{13}\text{C} > -24\text{‰}$ ) in temperate systems

(Savoye et al., 2003, and references therein). Nitrogen isotope ratio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) of POM exhibits no universal values but it is largely used, in combination to the above ratios, to characterize and quantify POM composition in coastal systems (e.g. Berto et al., 2013). Quantification of POM composition is usually performed using a mixing model, which is a system of mass balance equations based on the above parameters (e.g. Dubois et al., 2012).

Within this context, the aims of the present study are 1) to characterize POM composition and its spatio-temporal dynamics over an annual cycle in a coastal system subject to mucilage occurrence, the southeastern Bay of Biscay, and 2) to investigate the interaction between POM and mucilage using isotopic and elemental tools. Only few studies investigated POM-mucilage interaction using this approach (Faganeli et al., 2009; Giani et al., 2006) and it is the first study in this oceanic region.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Study area**

The study area is located in the coastal zone of the South-East of the Bay of Biscay (Fig. II. 2. 1). In this area, mucilage occurrence has been reported for fifteen years by fishermen (d'Elbée et al., 2016). Because of geomorphology characterized by no embayment, strait coastline and sandy sea floors, this area is homogenized by alongshore oceanic currents (Ferrer et al., 2009). As a general functioning in the Bay of Biscay, the water circulation over the continental shelf is mainly controlled by winds and thus highly variable over the seasons (Koutsikopoulos and Le Cann, 1996). In the South-East of the Bay of Biscay, freshwater inputs mainly come from the Adour River (mean annual flow of ca.  $300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , Puillat et al., 2004; Stoichev et al. 2004). The Adour River plume mainly flows toward the south, south-west (Petus et al., 2014; Sagarminaga et al., 2005). However, it is a very reactive system and its direction is mainly controlled by river discharge rates and modulated by seasonal prevalence of winds (Ferrer et al., 2009; Petus et al., 2014, 2010). The southern coastal waters are exposed to the Adour River plume (Petus et al., 2014). Exposure increases under light wind conditions (Dailloux, 2008), whereas under south or south-west wind conditions and when river discharge increases, the plume exposure is toward the north and attached to the coast (Petus et al., 2014). Low-salinity waters due to

the Adour River discharge can be observed 15-20 km off the coast line and down to 50 m depth (Ferrer et al., 2009).

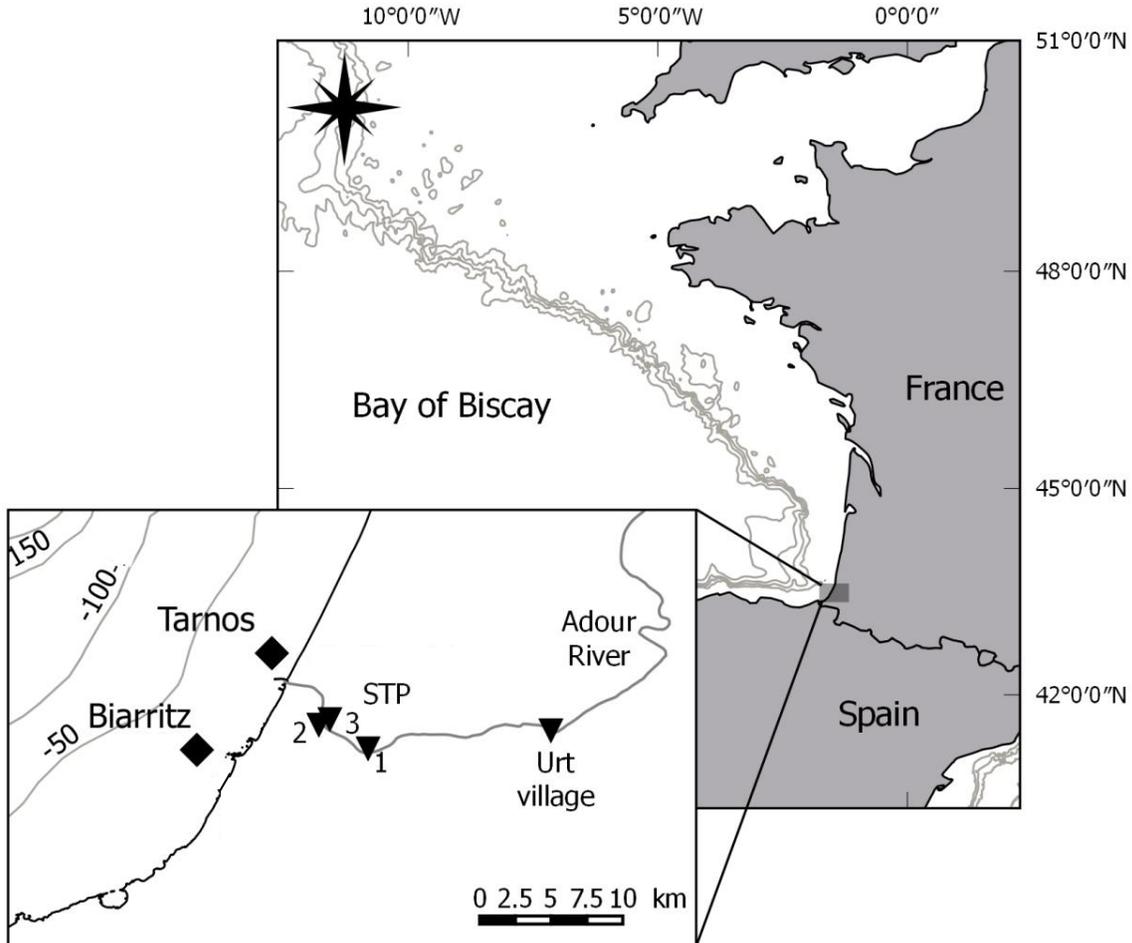


Figure II. 2. 1: Location of the studied sites, Biarritz and Tarnos (diamonds), in the southeastern coast of the Bay of Biscay (France) and the sites sampled for organic matter sources (triangles): Urt village in the Adour River and three sewage treatment plants (STP 1, 2 and 3) flowing in the Adour estuary.

## 2.2. Sampling strategy

Two study sites were selected in the coastal zone of this area: 'Biarritz' site (off the city of Biarritz;  $1^{\circ}36'1''$  W,  $43^{\circ}29'14''$  N) and 'Tarnos' site (off the city of Tarnos;  $1^{\circ}32'8''$  W,  $43^{\circ}32'52''$  N) (Fig. II. 2. 1), located respectively 3 km and 1.8 km from the shore, and 8 km South and 2.7 km North of the Adour River mouth. Biarritz site is more influenced by the

Adour plume than Tarnos site (Petus et al., 2010; Sagarminaga et al., 2005). At both sites, sampling was performed at three depths in surface (-1 m), intermediate (ca. -8 m) and bottom (ca. -23 m) waters.

At both sites, coastal water was sampled on a monthly basis from June 2013 to June 2014. A more intensive sampling (ca. every three days) was performed at Biarritz site, which is more subject to mucilage occurrence (Susperregui, unpublished data), during targeted periods of mucilage occurrence in spring and autumn. Also, sampling of mucilaginous material was performed at Biarritz site during these periods from October 2013.

In order to determine the origin and composition of coastal POM, possible sources (i.e. end-members) of POM were also sampled (Fig. II. 2. 1): surface riverine water was monthly sampled at Urt Village in the Adour River ; water of three sewage treatment plants (STP) effluents was sampled downstream the effluent treatment before dilution into surrounding environment. STP 1 (Saint Frédéric) collects industrial effluent whereas STP 2 (Pont l'aveugle) and 3 (Saint Bernard) collect urban effluents. The three STP flow directly into the Adour Estuary. Sampling of STP was performed during the two official operating modes defined according to the flow entering the STP: the dry-weather operating mode (D; all the inflow is treated), which is the usual mode, and the wet-weather operating mode (W; when the inflow is higher than an upper limit, the additional inflow is only pretreated and then by-passed to the river). During extreme rain events, part of the rain water is directly by-passed. Such events were very rare during the study period and never appeared during the sampling dates. Since 'pure' phytoplankton (i.e. phytoplankton cells without miscellaneous particles) cannot be sampled or extracted from bulk POM, its signature was estimated from our dataset considering that POM of low POC:Chl $a$  ratio is phytoplankton-dominated (see section 4.2.1).

Seawater, freshwater, STP water and mucilaginous material were sampled for particulate organic carbon (POC), particulate nitrogen (PN) and isotopic ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ). Seawater and freshwater, were also sampled for chlorophyll  $a$  (Chl $a$ ). Water temperature and salinity were measured *in situ* at all sites and dates.

### 2.3. Data base, sampling, processing and storage procedures

Daily river-flow data were provided by Banque Hydro ([www.hydro.eaufrance.fr/](http://www.hydro.eaufrance.fr/)). Temperature and salinity were measured using a HORIBA U53G probe. Seawater was sampled using a 20 L Niskin bottle and stored in the dark in a pre-cleaned container before sub-sampling for filtration. Freshwater Adour River was sampled 10 m far from the shore from the end of a pontoon, with a 5 L pre-cleaned bottle attached to a pole. After-treatments effluent from STP was sampled from the 24 h refrigerated composite sampler with 1 L pre-cleaned glass bottles. The mucilaginous material was collected thanks to its sticky property: it was aggregated using a net (200  $\mu\text{m}$  mesh size) in order to collect enough material for isotopic and elemental ratios. The net was rinsed with seawater. 1 L of water from net collector was poured in a pre-cleaned container, stored in the dark and kept cold before filtration.

Back to the laboratory, water samples were gently filtrated through pre-combusted (4 h - 450 °C) GF/F filters (47 mm $\varnothing$ ) for POC, PN, C:N ratio,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ . All parameters were analyzed on the same filter. Another GF/F filter was used for Chl $a$ . After filtration, coastal and riverine filters were rinsed using pre-filtered *in situ* water and STP filters using Q-water. Chl $a$  filters were stored frozen at -80 °C. Filters for the other parameters were dried overnight at 50 °C and then stored in a desiccator. 1L of the water collected from the net was filtrated on a Nitrex nylon filtration cloth (60  $\mu\text{m}$  mesh size) and the mucilaginous aggregates retained on the filter were collected and stored in a cryotube at -80 °C.

### 2.4. Samples analysis

Chlorophyll  $a$  was extracted using 90% acetone and analyzed by fluorescence (Turner Design 10-AU Fluorometer) following Yentsch and Menzel (1963). Filters for the other parameters were decarbonated by contact with HCl vapour (4 h for seawater filters, 8 h for freshwater and STP filters; Lorrain et al., 2003). One piece of each filter was punched (11 mm $\varnothing$ ) and analyzed for POC and PN using an elemental analyzer (Thermo Finnigan Flash EA 1112 analyser). The rest of the filter was analyzed for isotopic and elemental ratios. Mucilage samples were freeze-dried, and ground into powder using a ball mill. Powders were weighed into tin cups for the determination of N isotopic composition, and in

silver cups for the determination of C isotopic composition. The latter were in-cup decarbonated using 1.2 N HCl (Kennedy et al., 2005). Isotopic and elemental ratios were analyzed using an Elemental Analyzer (ThermoFisher Scientific Flash 2000) connected to an Isotope Ratio Mass Spectrometer (Isoprime, GV instruments). According to the recommendations of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), isotopic data are expressed in the conventional delta notation (Coplen, 2011):

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

where  $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$  or  ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ , and the references were Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) for  $\delta^{13}\text{C}$  and atmospheric  $\text{N}_2$  for  $\delta^{15}\text{N}$ . Analytical uncertainties were  $\leq 0.2\text{‰}$  for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\leq 0.2 \text{ mol.mol}^{-1}$  for C:N ratio.

## 2.5. Statistical analysis and mixing model

All statistical analyses were performed with the R software (<http://cran.r-project.org/>, R development core team 2009). Because normality and homoscedasticity were not observed for the isotopic and elemental parameters, all data were analyzed using non-parametric tests.

Paired by time non-parametric ANOVA (Friedman test and post-hoc tests) were performed to assess differences between depths for each site and parameter, and differences between sites for each depth and parameter. A Kruskal-Wallis test was performed to assess, for surface and intermediate data pooled by date, the differences in  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and C:N ratio of POM sampled during and in absence of mucilage occurrence.

In order to define seasonal groups over the annual cycle, a constraint agglomerative hierarchical classification (CAHC, *chclust* function, rioja package) method, which preserves chronological order of the data, was performed on  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and C:N data. Surface and intermediate data at Biarritz and Tarnos were averaged in order to get one single value per sampling date. Then, data were standardized and the Euclidean distance was used to build the association matrix before applying the CAHC. Groups were defined using a broken-stick model (Bennett, 1996; *bstick* function, rioja package).

To estimate the organic matter composition of coastal POM, each selected sources of organic matter was incorporated into a mixing model using a Bayesian approach (package SIAR; Parnell et al., 2010). This model was used to quantify the relative contribution of organic matter sources (phytoplankton, terrestrial POM and anthropogenic POM) to coastal POM composition using three variables ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and N:C ratios). The absolute uncertainty associated to the model outputs was usually close to 10%.

A qualitative index, based on visual net observations, was defined to qualify mucilage amount: a clear net without mucilage was qualified as 'nil', a net with some mucilage was qualified as 'moderate', and finally a net clogged by large amount of brown mucilage was qualified as 'large'.

### 3. Results

#### 3.1. Environmental characteristics

Water temperature varied from ca. 11 to ca. 23 °C over the annual cycle at both sites. As a general pattern, mean temperature was higher for surface than bottom waters with ca. 1.5 °C difference. For both sites, salinity was  $33.2 \pm 1.9$  (mean  $\pm$  standard deviation). Salinity increased with depth by about 2 salinity units. Episodically, salinities of 28-29 were recorded in surface waters. The Adour River flow was low from August to October with values ranging from 80 to 300  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Fig. II. 2. 2). Pulsed high river flows occurred from November to late spring. Maximum flow ( $> 3000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) was observed in January.

Over the studied annual cycle, the mucilage appeared in June, September, October, and December 2013 and from March to May 2014, i.e. mainly during low river flow (Fig. II. 2. 2) and calm weather conditions (not shown). Duration of the mucilage occurrence varied from few days in March 2014 to at least one month in September-October 2013.

#### 3.2. Spatio-temporal variability of coastal-POM characteristics

For most of the studied parameters, there are no significant differences (p-value  $> 0.05$ ) between Biarritz and Tarnos sites, whatever the depth (Supplementary Table II. 2. 1a). Only the C:N ratio was significantly different (p-value  $< 0.05$ ) in surface

+ intermediate waters mainly because of two dates (27/11/2013 and 07/03/2014; Supplementary Table II. 2. 2) where Biarritz exhibited higher values than Tarnos (9-10 mol.mol<sup>-1</sup> vs ca. 7.5 mol.mol<sup>-1</sup>). Thus, the overall description of the results below (sections 3.2.1 and 3.2.2; Fig. 3 to 5) is valid for both sites. The only few specific differences are pointed out.

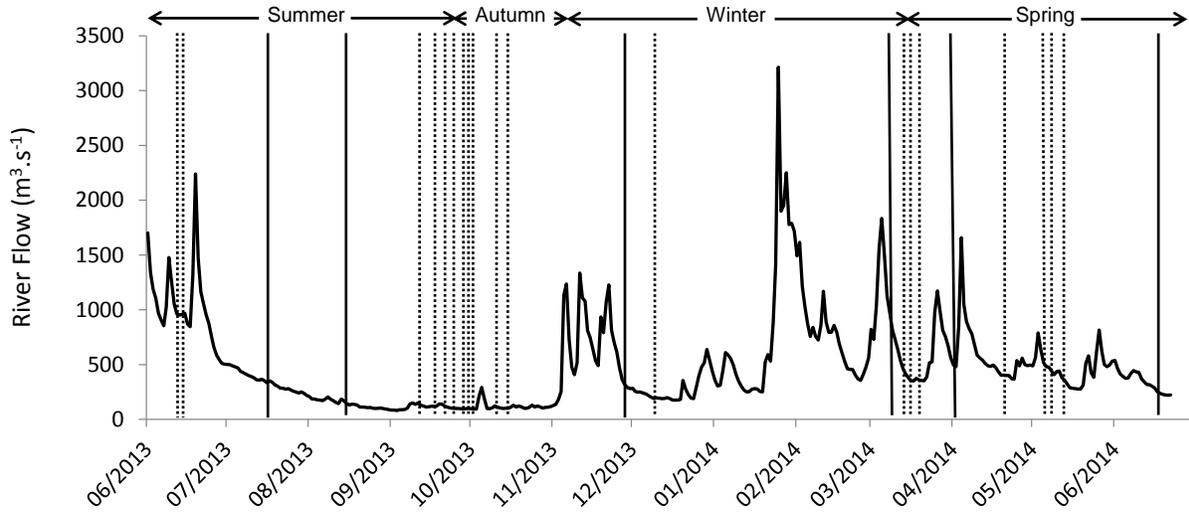


Figure II. 2. 2: Adour River flow from 01/06/2013 to 30/06/2014. POM sampling dates are represented by the vertical full lines (dates without mucilage occurrence) and dotted lines (dates with mucilage occurrence).

### 3.2.1. Vertical variability

Chlorophyll *a* concentration varied usually from 0.1 to ca. 3.5 µg.l<sup>-1</sup> with only few higher values of 4-6 µg.l<sup>-1</sup> in surface waters and one extreme value in bottom water; values exhibited an overall decrease with depth (Fig. II. 2. 3a). POC concentration mainly ranged between 100 and 500 µg.l<sup>-1</sup> with only few higher values in surface and bottom waters (Fig. II. 2. 3b). Overall, POC concentrations were higher in surface waters than intermediate and bottom waters (Fig. II. 2. 3b). Consequently POC:Chl*a* ratios were usually higher in bottom waters than in surface and intermediate waters (Fig. II. 2. 3c). Especially, 47%, 44%, and 22% of the POC:Chl*a* values were lower than 200 g.g<sup>-1</sup> in surface, intermediate and bottom waters, respectively. δ<sup>13</sup>C, δ<sup>15</sup>N and C:N ratios were very variable

( $-26.5 \leq \delta^{13}\text{C} \leq -19.1\text{‰}$ ;  $1.7 \leq \delta^{15}\text{N} \leq 9.8\text{‰}$ ;  $5.3 \leq \text{C:N} \leq 15.5 \text{ mol.mol}^{-1}$ , Fig. II. 2. 3d,e,f). In average,  $\delta^{13}\text{C}$  values were lower in bottom than surface and intermediate waters (Fig. II. 2. 3d). This was statistically significant ( $p\text{-value} < 0.05$ ) for Biarritz site (Supplementary Table II. 2. 1b). C:N values usually ranged between 6 and 10  $\text{mol.mol}^{-1}$ , but were sporadically higher; they roughly increased with depth (Fig. II. 2. 3f).

Overall, surface waters were characterized by higher concentrations of chlorophyll *a* and POC, and by lower values of POC:Chl*a* and C:N ratios, whereas bottom waters were characterized by lower concentrations of chlorophyll *a* and POC, higher values of POC:Chl*a* and C:N ratios and lower  $\delta^{13}\text{C}$  values. Intermediate waters usually exhibited values similar to that observed at surface waters or showed intermediate values between surface and bottom waters. These overall trends with depth were usually significant in Biarritz site. In Tarnos site, these trends were valid for part of the dates (e.g. 12/06/2013, 11/10/2013, 07/03/2014; Supplementary Tables II. 2. 1 and II. 2. 2).

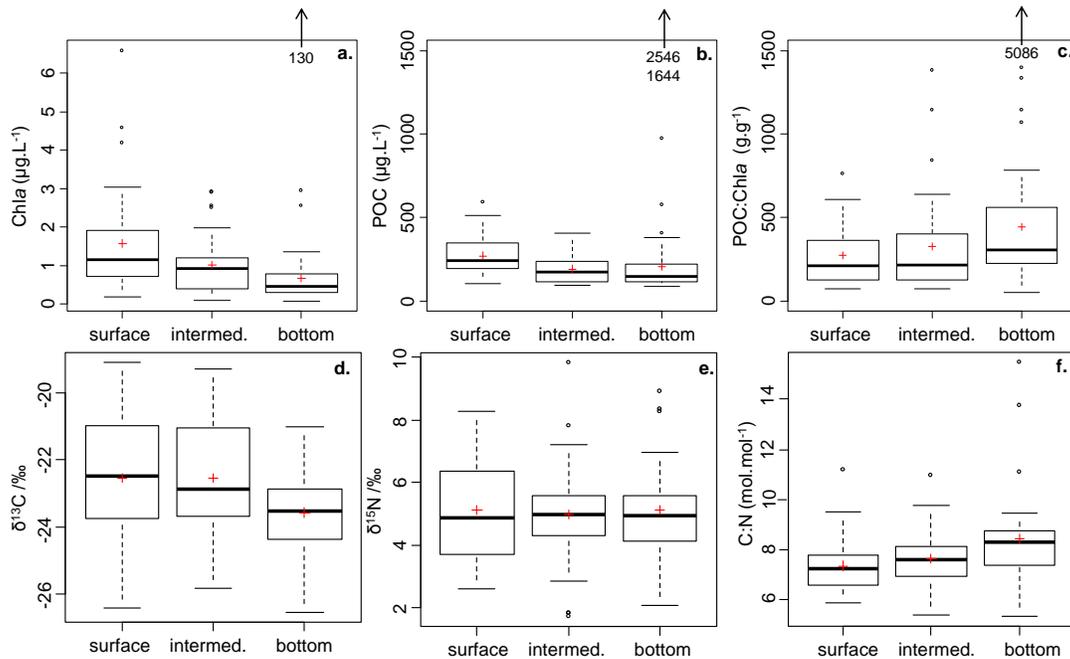


Figure II. 2. 3: Concentrations of chlorophyll *a* (Chl *a*) (a.) and of particulate organic carbon (POC) (b.), POC:Chl*a* ratio (c.), stable isotopic ratio of carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) (d.) and nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) (e.), and elemental carbon to nitrogen ratio (C:N) (f.) for Biarritz and Tarnos sites (pooled data sets) at the three depths (surface, intermediate, bottom). Median (bold line) and mean (crosses) values are shown in the boxplot. Hinges are 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles. Whiskers are 5<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentiles. The values below the vertical arrow are high values not shown on the boxplot scale.

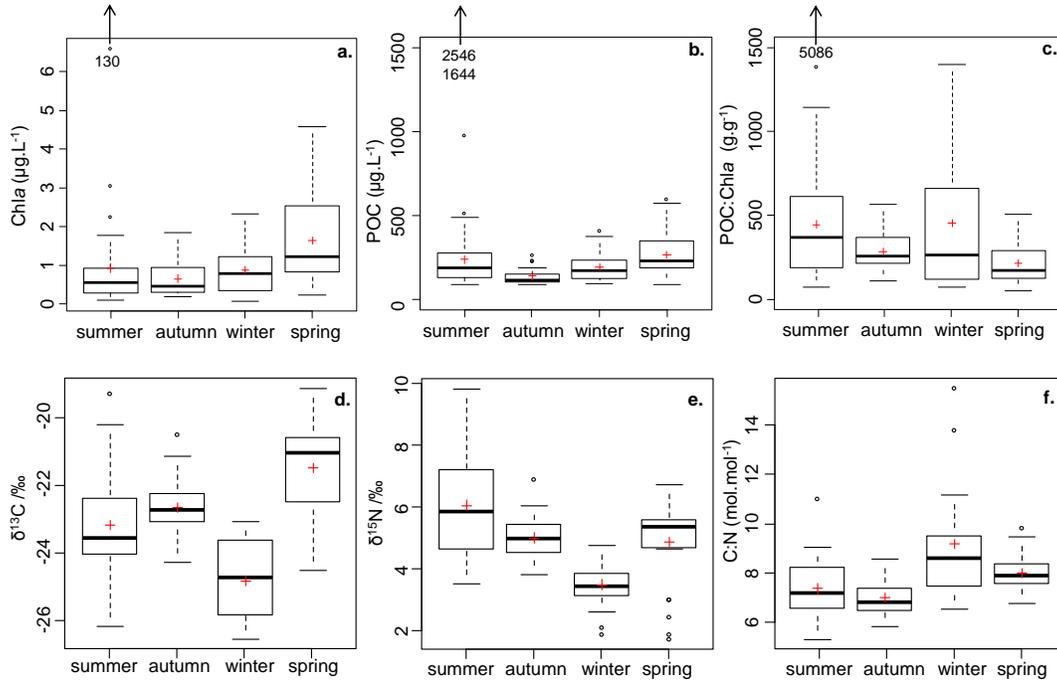


Figure II. 2. 4: Concentrations of chlorophyll *a* (Chl *a*) (a.) and of particulate organic carbon (POC) (b.), POC:Chl*a* ratio (c.), stable isotopic ratio of carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) (d.) and nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) (e.), and elemental carbon to nitrogen ratio (C:N) (f.) for Biarritz and Tarnos sites (pooled data sets) for the four seasons. Median (bold line) and mean (crosses) values are shown in the boxplot. Hinges are 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles. Whiskers are 5<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentiles. The values below the vertical arrow are high values not shown on the boxplot scale.

### 3.2.2. Temporal variability

A constraints agglomerative hierarchical clustering analysis (Supplementary Fig. II. 2. 1) revealed four groups corresponding to four seasons: ‘summer’ (12/06/13 to 25/09/13), ‘autumn’ (27/09/13 to 14/10/13), ‘winter’ (27/11/13 to 12/03/14) and ‘spring’ (14/03/14 to 19/06/14). Each season exhibited different POM characteristics (Fig. II. 2. 4a,b,c,d,e,f). In summer, chlorophyll *a* and POC concentrations were low (with the exception of few high values), the range of POC:Chl*a* values was very large ( $75 \leq \text{POC:Chl}a \leq 1380$ ),  $\delta^{13}\text{C}$  exhibited mean values ( $-23.2 \pm 1.4\text{‰}$ ),  $\delta^{15}\text{N}$  was high ( $6.1 \pm 1.7\text{‰}$ ) and C:N ratio relatively low ( $7.4 \pm 1.2 \text{ mol.mol}^{-1}$ ). In autumn, chlorophyll *a* and POC concentrations were low, POC:Chl*a* values were low and exhibited a narrow range ( $284 \pm 131 \text{ g.g}^{-1}$ ),  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-22.7 \pm 1.0\text{‰}$ ) and  $\delta^{15}\text{N}$  ( $5.0 \pm 0.8\text{‰}$ ) also exhibited narrow ranges and

intermediate values and C:N ratio ( $7.0 \pm 0.8 \text{ mol.mol}^{-1}$ ) was the lowest. In winter, chlorophyll *a* and POC concentrations were low, the range of POC:Chl*a* values was very large ( $71 \leq \text{POC:Chl}a \leq 1396$ ),  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-24.8 \pm 1.2\text{‰}$ ) and  $\delta^{15}\text{N}$  ( $3.5 \pm 0.8\text{‰}$ ) were low and C:N ratio ( $9.2 \pm 2.5 \text{ mol.mol}^{-1}$ ) was relatively high. In spring, chlorophyll *a* concentration, POC concentration and  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-21.5 \pm 1.4\text{‰}$ ) were high, POC:Chl*a* ratio was low and exhibited a narrow range ( $221 \pm 126 \text{ g.g}^{-1}$ ), and C:N ratio was relatively low ( $8.0 \pm 0.8 \text{ mol.mol}^{-1}$ ).

### 3.3. Characteristics of OM sources and of mucilage

Adour POM (Table II. 2. 1) showed constant signatures over the annual cycle with, comparatively to other OM sources, low  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-26.5 \pm 0.7\text{‰}$ ), mean  $\delta^{15}\text{N}$  ( $4.6 \pm 0.9\text{‰}$ ) and relatively high C:N ratio ( $9.0 \pm 0.9 \text{ mol.mol}^{-1}$ ), except for the POC:Chl*a* ratio that was always high but also very variable ( $1300 \pm 1200 \text{ g.g}^{-1}$ ; not shown). Anthropogenic POM (sewage treatment plants, Table II. 2. 1) showed low  $\delta^{13}\text{C}$  and C:N ratio (average  $\pm$  standard deviation of the two operating modes:  $-25.9 \pm 0.5\text{‰}$  and  $6.3 \pm 0.3 \text{ mol.mol}^{-1}$ , respectively). Anthropogenic  $\delta^{15}\text{N}$  varied according to the operating mode:  $\delta^{15}\text{N}$  was high during dry weather condition ( $6.6 \pm 0.6\text{‰}$ ) and low during wet weather condition ( $4.4\text{‰}$ ). Phytoplankton signatures were estimated from coastal-POM data of low POC:Chl*a* ratio (see section 4.2.1) for each season. Values exhibited large variations over time for  $\delta^{13}\text{C}$  and, to a lesser extent, for  $\delta^{15}\text{N}$ .  $\delta^{13}\text{C}$  ranged from  $-24.2 \pm 0.9\text{‰}$  in winter to  $-20.6 \pm 1.0\text{‰}$  in spring;  $\delta^{15}\text{N}$  ranged from  $3.4 \pm 0.6\text{‰}$  in winter to  $5.7 \pm 1.5\text{‰}$  in summer. C:N ratio was less variable: it ranged from  $6.4 \pm 0.6 \text{ mol.mol}^{-1}$  in summer to  $7.8 \pm 0.8 \text{ mol.mol}^{-1}$  in spring (Table II. 2. 1).  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and C:N values of mucilaginous material (Table II. 2. 1) varied over time and were lower in winter and early spring ( $\delta^{13}\text{C} \approx -22.5\text{‰}$ ;  $\delta^{15}\text{N} \approx 3.5\text{‰}$ ; C:N  $\approx 5 \text{ mol.mol}^{-1}$ ) than in spring and autumn ( $\delta^{13}\text{C} \approx -19.5\text{‰}$ ;  $\delta^{15}\text{N} \approx 6\text{‰}$ ; C:N  $\approx 6.5\text{-}9 \text{ mol.mol}^{-1}$ ).

Overall, elemental and/or isotopic signatures of Adour POM, anthropogenic POM and phytoplankton were usually different to each other at all seasons (Fig. II. 2. 5).

<b>a.</b>		summer	autumn	winter	spring	
Phytoplankton	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$-22.3 \pm 1.6$	$-21.0 \pm 0.4$	$-24.4 \pm 0.9$	$-20.6 \pm 1.0$	
	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$5.7 \pm 1.5$	$5.1 \pm 0.5$	$3.4 \pm 0.6$	$3.9 \pm 1.4$	
	C:N (mol.mol <sup>-1</sup> )	$6.4 \pm 0.6$	$6.6 \pm 0.2$	$7.5 \pm 0.6$	$7.8 \pm 0.8$	
Mucilaginous material					early spring (march)	late spring (april/may)
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	-	$-19.5 \pm 0.2$	$-22.5$	$-22.5 \pm 0.1$	$-18.6 \pm 1.0$
	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	-	$5.6 \pm 0.1$	$3.0$	$3.9 \pm 0.3$	$6.7 \pm 0.3$
	C:N (mol.mol <sup>-1</sup> )	-	$6.5 \pm 0.04$	$4.6$	$5.6 \pm 1.1$	$8.4 \pm 1.9$
<b>b.</b>		Adour River	anthropogenic POM (W)	anthropogenic POM (D)		
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$-26.5 \pm 0.7$	$-25.5$	$-26.3 \pm 0.2$		
	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$4.6 \pm 0.9$	$4.4$	$6.6 \pm 0.6$		
	C:N (mol.mol <sup>-1</sup> )	$9.0 \pm 0.9$	$6.1$	$6.5 \pm 0.2$		

Table II. 2. 1 : Estimated elemental and isotopic signatures of phytoplankton (a.) and measured elemental and isotopic signatures of mucilaginous material sampled using a net (a.), terrestrial POM from the Adour River (b.) and anthropogenic POM from sewage treatment plants sampled during wet (W) and dry (D) operating modes (b.). Data are reported as average  $\pm$  standard deviation. Note that phytoplankton signatures were estimated from coastal-POM data of low POC:Chl *a* ratio (see section 4.2.1).

## 4. Discussion

### 4.1. Dynamics of particulate organic matter

One of the main patterns of coastal POM characteristics is an overall similarity between Biarritz and Tarnos sites. Indeed, a date-to-date horizontal comparison of POM concentrations and signatures reveals the absence of significant differences between Biarritz and Tarnos sites for POC and Chl *a* concentrations, POC:Chl *a* ratio,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  (Supplementary Table II. 2. 1). Thus, both sites are likely to have the same general functioning regarding POM origin and dynamics. The studied area experiences wind-induced alongshore currents that lead to horizontally-homogenized water masses and its associated particles (Ferrer et al., 2009; Fontán et al., 2006; González et al., 2008). Nevertheless, some differences were observed between both sites for C:N ratio at some winter dates in surface and intermediate waters. They were characterized by higher values at Biarritz than Tarnos sites (Supplementary Table II. 2. 2). These high C:N values ( $> 9$  mol.mol<sup>-1</sup>) in Biarritz site are mainly associated with low  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\leq$  ca.  $-24.5\text{‰}$ ). This

point out a higher influence of terrestrial material to the POM composition in Biarritz compared to Tarnos sites at these depths. Indeed, the turbid plume of the Adour River is usually oriented toward the South, South-West (Petus et al., 2010; Sagarminaga et al., 2005).

The vertical dynamics of POM is also similar between both sites with an overall decrease in chlorophyll *a* and POC concentrations, an overall increase in POC:Chl*a* and C:N ratios and an overall decrease in  $\delta^{13}\text{C}$  with depth (Fig. II. 2. 3). In ocean systems, the vertical decrease in chlorophyll *a* and POC concentrations as well as increase in POC:Chl*a* and C:N ratios are common features (Boyd et al., 1999; Martin et al., 1987). In coastal systems, the latter indicates phytoplankton remineralization throughout the water column and/or the input of terrestrial POM at depth. Indeed these ratios increase with phytoplankton decay due to a preferential remineralization of chlorophyll *a* and PN over POC, and both ratios are high for terrestrial POM (e.g. Savoye et al., 2003, and references therein). However  $\delta^{13}\text{C}$  increases with phytoplankton remineralization (Savoye et al., 2003) but decreases with terrestrial inputs (Savoye et al., 2012). In the present study, the  $\delta^{13}\text{C}$  decrease with depth indicates thus a higher proportion of terrestrial material in coastal POM at depth in the studied system.

POM characteristics also vary over time following common features for coastal temperate systems (Fig. II. 2. 4): the contrasted seasons were spring (high concentrations of chlorophyll *a* and POC, high  $\delta^{13}\text{C}$ , and low POC:Chl*a* ratio) and winter (relatively low concentrations of chlorophyll *a* and POC, lowest  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ , relatively high POC:Chl*a* and highest C:N ratios). Summer and autumn usually exhibited intermediate characteristics but are nevertheless characterized by low concentration of chlorophyll *a* and POC, and by the lowest C:N ratio. The low C:N ratio associated with intermediate to high POC:Chl *a* ratio may indicate the presence of bacteria and/or heterotrophs in the water column. Spring POM reveals overall characteristics of phytoplankton-dominated POM, whereas winter POM characteristics indicated a higher influence of terrestrial material.

Such horizontal, vertical and temporal variations of POM characteristics at local or regional scales are common features in coastal temperate systems (Cresson et al., 2012;

Tesi et al., 2007b). Especially the influence of terrestrial POM usually depends on the proximity of the river mouth and the river flows (Berto et al., 2013; Miller et al., 2013). In the present study, the terrestrial influence characterized by low  $\delta^{13}\text{C}$  and high C:N ratio was observed at both sites and all depths, but mainly in autumn and winter, and more frequently in bottom than surface waters and in Biarritz site than in Tarnos site. Indeed, the Adour plume usually flows toward the South, South-West (Sagarminaga et al., 2005) where is located Biarritz site. As an example, the terrestrial influence was observed throughout the water column at Biarritz site but only in the bottom water at Tarnos site on the 07/03/14, and then only in Biarritz bottom water on the 12/03/14 (Supplementary Table II. 2. 2). This influence was observed after the flood crest of the 05/03/14 (Fig. II. 2. 2). In contrast, the terrestrial influence was also observed during periods of low river flow, as in late summer and early autumn (Fig. II. 2. 2 and II. 2. 5). During these periods, direct export of terrestrial POM from the Adour River does not explain this terrestrial influence to coastal POM. It is likely due to processes of resuspension-deposition of terrestrial POM deposited on the sediment surface and redirected into the water column by bottom currents. Indeed, alongshore oceanic currents and wind regimes are able to promote horizontal POM exchanges (Tesi et al., 2007b) and to induce continuous resuspension-deposition processes of sediment OM in shallow dynamic systems (Dubois et al., 2012). Such processes homogenize sediment organic matter at the system scale in a shallow semi-enclosed system (Dubois et al., 2012). Resuspension events are illustrated by the highest values of POC concentration in bottom water (Fig. II. 2. 3b).

#### **4.2. Origin and composition of particulate organic matter**

Coastal POM is most often the result of the mixing of numerous OM sources originating from the continent, and from benthic and pelagic reservoirs (Berto et al., 2013; Tesi et al., 2007b). However, outside estuaries and river plumes, coastal POM is usually mainly composed of phytoplankton (Cresson et al., 2012; Tesi et al., 2007b). In the present study C:N ratio mainly ranged between 6 and 9 mol.mol<sup>-1</sup>, indicating that phytoplankton should be a major contributor to the coastal POM. Especially ca. 45% of surface and intermediate coastal POM exhibited POC:Chl $\alpha$  lower than 200 g.g<sup>-1</sup>. Thus coastal POM composition was often dominated by phytoplankton. Nevertheless, episodic high C:N ratios

associated to low  $\delta^{13}\text{C}$  indicated the influence of terrestrial POM to coastal POM (section 4.1; Fig. II. 2. 3-5). In order to estimate the contribution of organic matter sources to the coastal POM composition, a mixing model was performed.

#### 4.2.1. Choice of the OM sources for running the mixing model

In coastal systems, OM sources (i.e. end-members) that are commonly used for running mixing models are riverine POM, that consists of terrestrial POM and/or freshwater phytoplankton, 'marine' POM, usually considered as marine phytoplankton, benthic macrophytes, microphytobenthos, sediment organic matter, anthropogenic POM originating from treated/untreated effluents of sewage treatment plants, etc. (e.g. Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012).

Sediment organic matter being itself a mixture composed of the other above-cited OM sources (e.g. Dubois et al., 2012), it was not considered as an end-member in the present study. Also, because the water column of the study sites was ca. 30 m deep and because of the strong bottom currents and waves and the sandy nature of the sediment, benthic primary producers likely were not able to grow there. Thus, no benthic primary producers were considered as end-members.

Pure phytoplankton end-member could not be sampled or extracted from bulk particulate organic matter. Thus, elemental and isotopic signatures of *in situ* phytoplankton could not be measured. In many studies, authors used the signature of off-shore POM as a proxy of coastal phytoplankton signature. This assumes that 1) off-shore POM is only/mainly composed of phytoplankton, and 2) the signatures of off-shore and coastal phytoplankton are similar in space and time. This assumption is usually not valid and has led to erroneous outputs of mixing models and ecological misinterpretations (Miller and Page, 2012). Another option for estimating phytoplankton elemental and isotopic signature is to consider that POM of low POC:Chl $a$  is a proxy of phytoplankton. Indeed phytoplankton exhibits low POC:Chl $a$  ratio (ca. 40-140 g.g $^{-1}$ ) and it is considered that the POM of POC:Chl $a$  ratio lower than 200 g.g $^{-1}$  is dominated by phytoplankton (Savoye et al., 2003, and references therein). Thus it was considered here that the elemental and isotopic ratios of the POM of POC:Chl $a$  ratio lower than 200 g.g $^{-1}$  was the best estimate for the elemental and

isotopic ratios of phytoplankton. Such an approach has already been used in previous studies (e.g., Dubois et al., 2012, 2014; Savoye et al., 2012). In temperate systems, phytoplankton  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  usually exhibit large variation over an annual cycle because of the large variation of environmental conditions, such as light conditions, temperature, nutrient availability, which also lead to large variation in cell productivity and isotopic fractionation (Fry, 1996; Lowe et al., 2014; Savoye et al., 2003). This was the case in the present study:  $\delta^{13}\text{C}$  varied by 6‰ and  $\delta^{15}\text{N}$  by 4‰ throughout the study period. Thus, for running the mixing model, phytoplankton elemental and isotopic signatures were discriminated on a seasonal basis (Fig. II.2. 5, Table II. 2. 1).

Adour POM was also considered as an end-member. As the Adour River signatures exhibited low seasonal variability ( $\delta^{13}\text{C} = -26.5 \pm 0.7\text{‰}$ ,  $\delta^{15}\text{N} = 4.6 \pm 0.9\text{‰}$ , C:N =  $9.0 \pm 0.9 \text{ mol.mol}^{-1}$ ) the average values were used for running the mixing model. Adour river POM was mainly of terrestrial origin and almost never phytoplankton-dominated, as deduced by high POC:Chl $a$  and C:N ratios. In the following the term 'terrestrial POM' will be used for describing the Adour POM.

Anthropogenic POM is rarely considered as a contributor to coastal POM. However, it could contribute to up to 50% of POM composition in some coastal systems (e.g. Berto et al., 2013). POM originating from three sewage treatment plants (STP) was sampled in the present study. Their elemental and isotopic signatures varied according to 1) the sewage treatment characterized by the type of effluent (urban vs industrial), the residence time, the availability of tertiary treatment, etc., and/or 2) the weather conditions leading to different operating mode, which affect STP functioning. Consequently, anthropogenic POM signatures were discriminated according to the treatment and/or the weather condition (Table II. 2. 1; Fig. II. 2. 5) and STP were considered as an end-member.

The different sources of coastal POM were well discriminated by their elemental and/or isotopic signatures (Table II. 2. 1; Fig. II. 2. 5). For instance, anthropogenic POM and terrestrial POM exhibited similar  $\delta^{13}\text{C}$  values but were well discriminated by their  $\delta^{15}\text{N}$  and/or C:N ratio values. Also, even if the C:N ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  of the three anthropogenic POM at both functioning (wet and dry conditions) were very similar, their  $\delta^{15}\text{N}$  allowed their

discrimination. Most of the coastal POM elemental and isotopic values were similar to phytoplankton signatures or intermediate between the phytoplankton and terrestrial signatures. This indicated that the latter sources are the main contributors to coastal POM composition in this area. However there were few departures from this overall pattern indicating that anthropogenic POM also episodically contributed to this composition (e.g. in autumn, Fig. II. 2. 5c,d).

Finally, the mixing model was run for each sampling date, site and depth using terrestrial POM, phytoplankton and anthropogenic POM as end-members (Table II. 2. 1). The isotopic and elemental values used for running the mixing model were: the annual average values for terrestrial POM, the seasonal average values for phytoplankton, and the average of the operating mode values for anthropogenic POM.

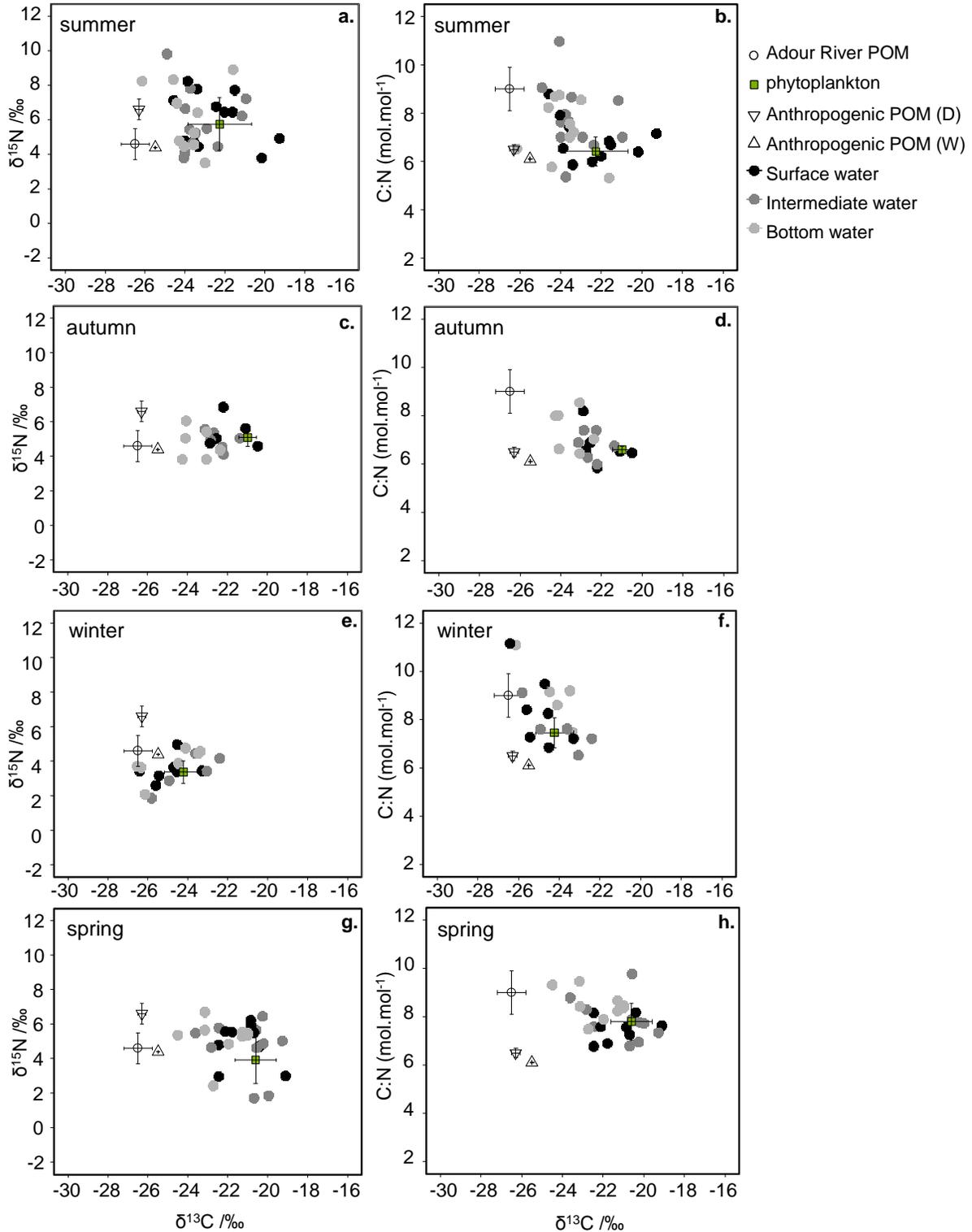


Figure II. 2. 5: Biplots showing  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and C:N ratio of coastal POM (circles; Biarritz and Tarnos data sets), terrestrial POM from the Adour River, phytoplankton, and anthropogenic POM sampled in sewage treatment plants functioning in dry (D) and wet (W) modes. Error bars refer to standard deviations

#### 4.2.2. Composition of particulate organic matter

At annual time scale, considering the two sites and the three depths, the results of the mixing model (averages  $\pm$  standard deviations) indicated that coastal POM was dominated by phytoplankton ( $71.6 \pm 24.2\%$ ), that the contribution of terrestrial POM was moderate ( $22.7 \pm 21.8\%$ ), and that the contribution of anthropogenic POM was usually negligible ( $5.7 \pm 7.4\%$ ) (Fig. II. 2. 6). The dominance of phytoplankton contribution to coastal POM composition was recorded at all seasons, sites and depths, except in Tarnos bottom water during autumn (Fig. II. 2. 6). This contribution was higher than 70% in surface and intermediate waters of Tarnos site at all seasons and of Biarritz site from spring to autumn (Fig. II. 2. 6). Such pattern is commonly observed in coastal systems (e.g. Cresson et al., 2012; Savoye et al., 2003; Tesi et al., 2007b).

The contribution of terrestrial POM to the coastal POM composition was generally higher in bottom waters than in surface and intermediate waters (in average, ca. +20%), and, for the bottom waters, in autumn and winter than in spring and summer (in average, ca. 40% compared to 20%; Fig. II. 2. 6). This higher contribution of terrestrial POM in bottom waters suggests that this refractory material accumulated on the sediment surface and was resuspended due to the bottom currents in autumn and winter, when the weather condition goes toward stronger wind- and wave-induced currents. The only large contribution of terrestrial POM to surface and intermediate waters was recorded in winter at the Biarritz site (in average, 25%), i.e. at the season where the Adour flow was the highest (Fig. II. 2. 2) and at the site that is the more located in the vicinity of the Adour plume (Petus et al., 2010). Similar trends of higher contribution of terrestrial POM in wet versus dry seasons and in bottom versus surface waters were observed in other coastal systems (e.g Gao et al., 2014; Tesi et al., 2014).

Finally, the contribution of the anthropogenic POM to the coastal POM was usually negligible ( $< 10\%$ ) (Fig. II. 2. 6), i.e. within the range of the mixing model uncertainty (see section 2.5). Anthropogenic POM contributions higher than 10% were only encountered in Biarritz bottom waters, i.e., at the site the more in the vicinity of the Adour plume (Fig. II. 2. 6). As for the terrestrial POM, the refractory anthropogenic POM may accumulate

on the sediment surface and be resuspended in the bottom water. Anthropogenic POM is usually not considered as a source for coastal POM and when it is considered, its contribution is usually low (e.g. <20%; Cresson et al., 2012). However, it has been estimated as contributing to 25-50% of the POM composition in the Venice lagoon (Berto et al., 2013). Nonetheless, the Venice lagoon is a microtidal semi-enclosed system whereas the southern Bay of Biscay is a mesotidal open system. Thus, anthropogenic POM input is largely diluted within POM of autochthonous origin in the latter system.

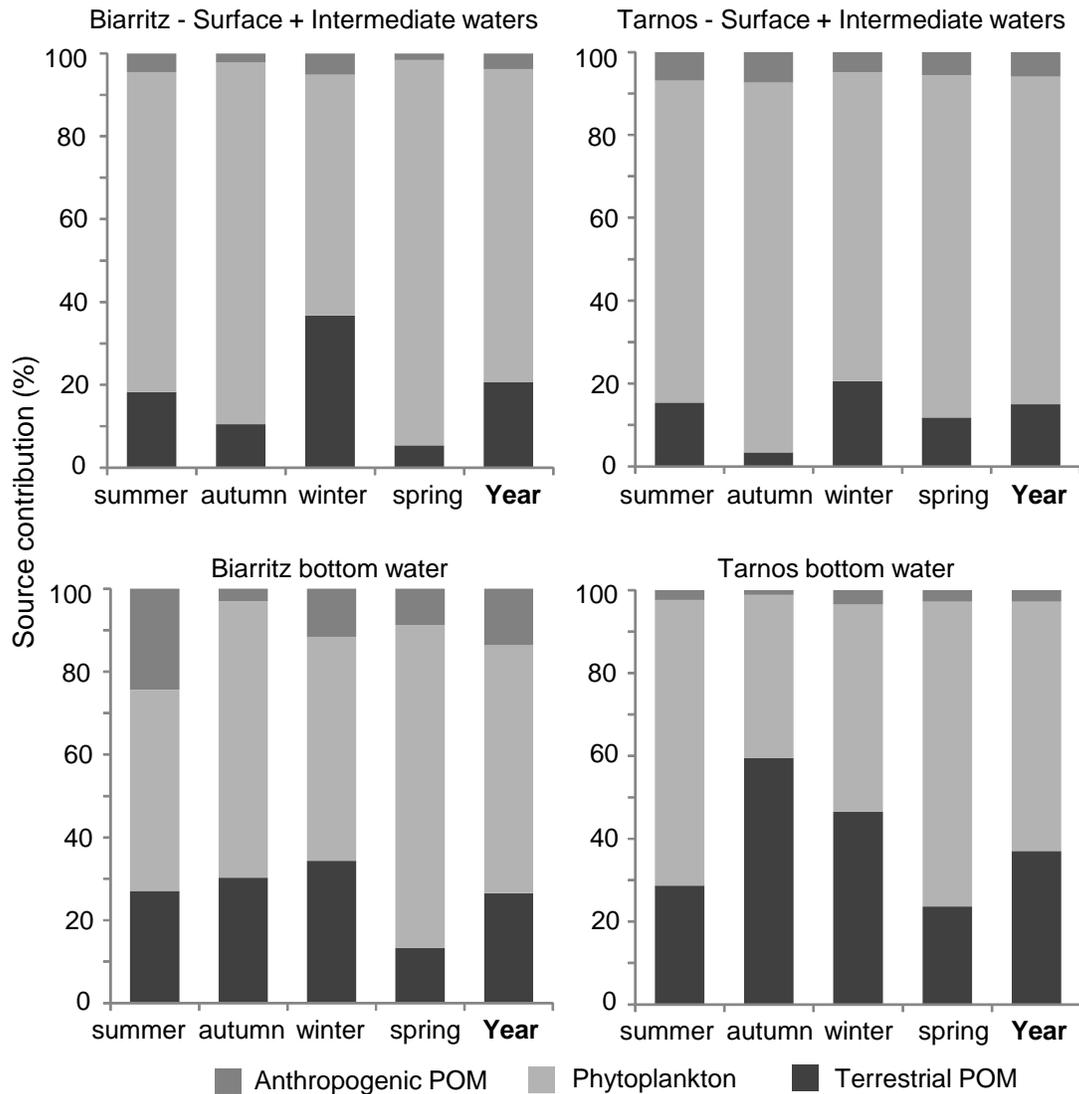


Figure II. 2. 6: Composition of the coastal POM (results of mixing model) for each of the four seasons and for the whole year. As there were no significant differences ( $p$ -value > 0.05) in POM isotopic and elemental ratios between surface and intermediate waters (see section 3.2.1), mixing model results were pooled for surface and intermediate waters.

### 4.3. Mucilage characteristics and relationship with POM

Biotic and abiotic processes inducing the formation of mucilaginous aggregates has been extensively studied (Mecozzi et al., 2005; Passow, 2002; Turk et al., 2010; Verdugo et al., 2004). The production of exudates by phytoplanktonic and/or bacterial cells (Passow, 2002; Simon et al., 2002) is usually related to abrupt salinity changes, or nutrient pulses or depletion in coastal waters (Degobbis et al., 1999; Giani et al., 2012; Mecozzi et al., 2005). Meteorological conditions (i.e. winds, waves, etc.) are also liable to influence aggregation or break up of the mucilaginous material (Degobbis et al., 1999; Precali et al., 2005). Repetitive collision and sticking process lead to different degrees of mucilage aggregation and determine their ability to trap particles and organisms in the water column.

When it starts to aggregate, mucilage can be morphologically classified based on visual observations (Precali et al., 2005; Stachowitsch et al., 1990). Studies separate mucilage macroaggregates in categories based on a set of microbial or biochemical parameters (Bongiorni et al., 2007). Usually, flocs (<1cm) are present at the beginning, before massive mucilage events. Then, macroflocs (1-5cm) and stringers (2-25cm) appear after a maximum abundance of flocs (Precali et al., 2005). Larger aggregates such as ribbons (10-20cm to over 1m), cobwebs (complex structure of few meters) and clouds (0.5 to 3-4m) float in the upper water column and can form large and dense layers of aggregates in intermediate water masses or cover the sediment. Also, layers of different size, thickness and with creamy or gelatinous consistency may appear at the water surface. During the study year, visual observations indicated that the mucilage was only present as flocs, in contrast to the previous years where field observations indicated that mucilage reached higher degrees of aggregation (Susperregui, pers. obs.; d'Elbée et al., 2016).

In the literature mucilage is described as “composed of various organic and inorganic materials depending largely on the given system and environmental conditions” (Simon et al., 2002). Particles trapped by the aggregates and thus mucilage composition largely depend on what is present in water column. This induces different functions, such as attachment surfaces, refuges for predation, substrate, etc., and degradation processes of the mucilage (Verdugo et al., 2004). In order to assess the composition of mucilage, a previous

study was conducted on the Basque coast (d'Elbée et al., 2016). It consisted in trapping mucilage using vertically anchoring nets (mesh size 750  $\mu\text{m}$ ) deployed at different depth of the water column during six months (April-September). Mucilage was recovered weekly. A wide variety of both planktonic and benthic components composed of 111 taxonomic units, and exogenous matter of terrestrial origin, such as seeds, mammal's hairs and pollens was found associated to the mucilaginous aggregates (d'Elbée et al., 2016). However, this sampling method provided a substrate for the organisms and led to an artificial ecosystem, which allowed the development of benthic organisms. This was not representative of the phenomenon that occurs in the water column. In contrast, sampling mucilage directly in the water column was intended in the present study.

When macroaggregates are large enough, *in situ* collection of mucilage is usually performed by scuba diving using syringe or peristaltic pump (Giani et al., 2006), or by centrifugation of water samples (Faganeli et al., 2009). These methods allow sampling the mucilage without sampling large amounts of organisms or particles that are not directly associated with mucilage. Such sampling strategies could not be implemented in the present study, essentially because mucilage was not forming large enough aggregates. In order to investigate the relationship between mucilaginous material and coastal POM, and to determine whether mucilaginous material trapped autochthonous and/or allochthonous particles, two approaches were performed: 1) the comparison of isotopic and elemental signatures between the mucilaginous material trapped using a net (mesh size of 200 $\mu\text{m}$ ) and the coastal POM (see section 2.3), and 2) the comparison of coastal POM isotopic and elemental signatures between periods of occurrence and of absence of mucilage.

Mucilaginous material collected by the net exhibited overall values (average  $\pm$  standard deviation) of  $-19.9 \pm 1.9\text{‰}$  for the  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $5.7 \pm 1.4\text{‰}$  for the  $\delta^{15}\text{N}$  and  $7.4 \pm 1.9 \text{ mol.mol}^{-1}$  for the C/N ratio. These values were similar to the scarce values reported in the literature for mucilage ( $\delta^{13}\text{C} = -19.2 \pm 0.6\text{‰}$  (Giani et al., 2006);  $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$  and  $\delta^{15}\text{N} = 5\text{‰}$  (Faganeli et al., 2009)).  $\delta^{13}\text{C}$  of the mucilaginous material was very different from the terrestrial and anthropogenic  $\delta^{13}\text{C}$  but similar to phytoplankton  $\delta^{13}\text{C}$  (Table II. 2. 1) and  $\delta^{13}\text{C}$  of surrounding coastal POM (Supplementary Table II. 2. 2).

This indicates that this material was mainly of autochthonous origin and did not aggregate detectable amounts of terrestrial and anthropogenic POM. Date-to-date comparison of isotopic values between coastal POM or phytoplankton and net material showed that, in most cases, isotopic values of the latter were higher than those of the formers. Taking into account the fact that  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  increase with the trophic level of organisms (Middelburg, 2014), this comparison indicates that the mucilaginous material collected by the net may have been influenced by organisms of higher trophic levels. The net material was observed with a stereomicroscope and among the mucilaginous matrix, phytoplankton and zooplankton organisms were identified. The presence of zooplankton in this material explained the higher values of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in this material compared to the coastal POM or to the phytoplankton. These organisms may have been trapped by the mucilage in the water column. However, the sampling method used in the present study may also have collected organisms that were not *in situ* associated with the mucilage.

Isotopic and elemental values of coastal POM (surface and intermediate water) were also compared between periods with and without occurrence of mucilage within each season. Whatever the season, there was no significant difference in isotopic or elemental values of coastal POM between periods with and without mucilage occurrence except for the  $\delta^{13}\text{C}$  in spring as POM  $\delta^{13}\text{C}$  was in average 1‰ higher during mucilage events. This overall lack of difference indicated that the mucilage had an elemental and isotopic signature similar to that of coastal POM, which was dominated by phytoplankton in this system (section 4.2.2). Interestingly, in average, phytoplankton contribution increased from 66% to 78% and 86% when the mucilage amount was 'nil', 'moderate' or 'large' (see section 2.5 for the definition of the mucilage amount and the dedicated index). This illustrates the tight relationship between mucilage and phytoplankton, as reported in other coastal regions (Flander-Putrlle and Malej 2008; Najdek et al., 2002).

The above results indicate that the mucilage present in the waters of the south-eastern Bay of Biscay was of autochthonous origin, did not aggregate detectable amounts of terrestrial or anthropogenic material and had likely an isotopic and elemental signature similar to that of phytoplankton.

## 5. Conclusion

This study investigated coastal POM composition and its interaction with mucilaginous material by using C and N elemental and isotopic ratios and a three-sources mixing model.

Coastal POM composition of the South-East of the Bay of Biscay revealed a phytoplankton-dominated POM at all seasons, sites and most of the depths ( $71.6 \pm 24.2\%$ ). Terrestrial POM contribution was moderate ( $22.7 \pm 21.8\%$ ) and anthropogenic POM contribution was usually negligible ( $5.7 \pm 7.4\%$ ) and remained ca. constant over the year. Both sites mainly exhibited similar vertical and temporal variations in terms of POM origin and dynamics. Terrestrial POM contribution increased with depth and was higher in winter at all depths and in autumn in bottom waters, compared to other seasons. This was consistent with the literature focused on coastal areas. The main differences between the two sites were: 1) the higher contribution of terrestrial POM in surface and intermediate waters and the higher contribution of anthropogenic POM to the bottom water for the site located south of the Adour River mouth (Biarritz), whereas 2) the contribution of terrestrial POM was higher in the bottom water of the site located north of the Adour River mouth (Tarnos). Horizontal, vertical and temporal variations of coastal POM composition were linked to the dynamics of the Adour plume and events of sediment resuspension/deposition.

Finally, mucilaginous material was mainly of autochthonous phytoplankton origin and trapped no detectable amounts of allochthonous terrestrial or anthropogenic POM. There was a tight relationship between phytoplankton relative contribution and mucilage. During the study period, and contrary to previous years where larger aggregates were observed, mucilage was only present at floc stage. Consequently, a direct comparison of elemental and isotopic signatures between mucilage, coastal POM and POM sources was not possible, making the investigation of the relationship between coastal POM and mucilage difficult and incomplete. Such an investigation would be of high interest if it would be performed during the whole process of mucilage aging, from flocs to higher levels of aggregation.

## Acknowledgements

Authors thank Nathalie Anglade, Laurent Dubois, Josiane Popowsky and Maxime Saudemont for their help on the field, and Paco Rodriguez-Tress for computer skills. The work was supported by the program PERMALA-LIGA, founded by the Aquitaine Regional Council, and by the French national program EC2CO-DRIL MOSLIT.

## Supplementary material

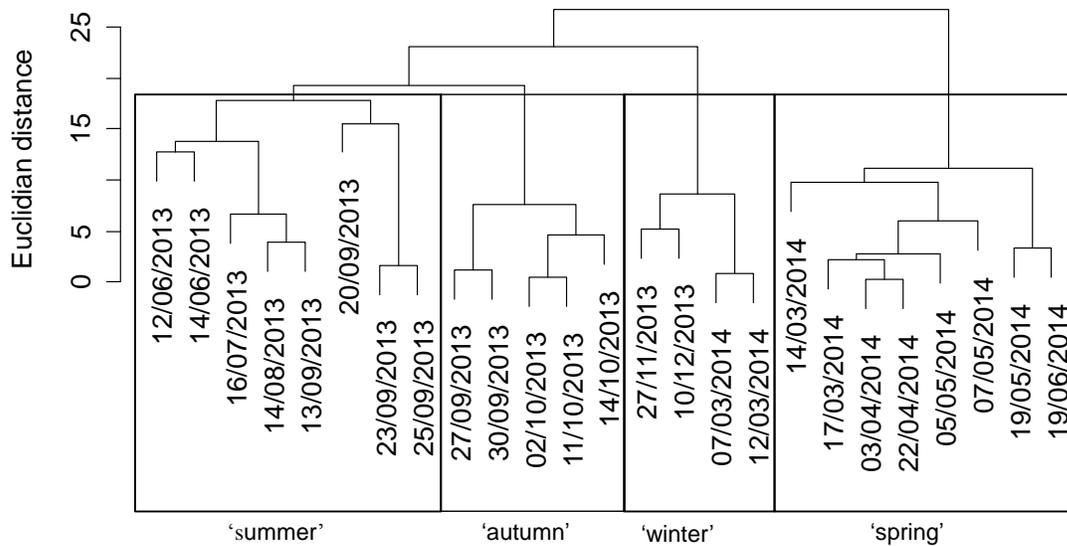


Figure II. 2. 1S: Constraint agglomerative hierarchical classification (CAHC) cluster performed on data ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and N:C ratios) averaged for each date from Biarritz and Tarnos, surface and subsurface values. Data were standardized. Seasonal groups were defined using a broken-stick model.

<b>a.</b>						
Chla	POC	POC:Chla	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	C:N	
Friedman paired ANOVA						( $\alpha = 0.05$ )
Surface + Intermediate	-	-	-	-	-	*
Bottom	-	-	-	-	-	-

	Chla		POC		POC:Chla		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{15}\text{N}$		C:N	
	Friedman paired ANOVA ( $\alpha = 0.05$ )	Friedman FC post-hoc test	Friedman paired ANOVA ( $\alpha = 0.05$ )	Friedman FC post-hoc test	Friedman paired ANOVA ( $\alpha = 0.05$ )	Friedman FC post-hoc test	Friedman paired ANOVA ( $\alpha = 0.05$ )	Friedman FC post-hoc test	Friedman paired ANOVA ( $\alpha = 0.05$ )	Friedman FC post-hoc test	Friedman paired ANOVA ( $\alpha = 0.05$ )	Friedman FC post-hoc test
Biarritz	*	S - I *	*	S - I *	*	S - I -	*	S - I -	*	S - I -	*	S - I -
		S - B *		S - B *		S - B *		S - B *		S - B -		S - B -
		I - B -		I - B -		I - B -		I - B *		I - B -		I - B -
Tarnos		S - I -		S - I -		S - I -		S - I -		S - I -		S - I -
		S - B -		S - B -		S - B -		S - B -		S - B -		S - B -
		I - B -		I - B -		I - B -		I - B -		I - B -		I - B -

Supplementary Table II. 2 1: Paired by time non-parametric ANOVA tests (Friedman test and post-hoc tests) to assess differences between sites for each depth and parameter (a.), and differences between depths for each site and parameter (b.). “-” means not significant; “\*” means significant. Chla: chlorophyll *a*. POC: particulate organic carbon.

Chapitre II : Composition de la MOP dans les systèmes côtiers

Season	Date	Site	Chl <i>a</i> (µg.L <sup>-1</sup> )			POC (µg.L <sup>-1</sup> )			POC:Chl <i>a</i>			δ <sup>13</sup> C (‰)			δ <sup>15</sup> N (‰)			C:N (mol.mol <sup>-1</sup> )		
			S	I	B	S	I	B	S	I	B	S	I	B	S	I	B	S	I	B
Summer	12/06/2013	Biarritz	3.04	0.93	130	512	175	1644	168	189	NA	-19.3	-24.0	-26.2	4.9	4.2	8.3	7.2	7.0	6.5
		Tarnos	6.59	0.87	0.35	491	111	144	75	128	410	-20.2	-22.9	-23.6	3.8	5.5	5.3	6.4	7.0	7.0
	14/06/2013	Biarritz	1.37	1.18	0.66	247	112	191	180	95	291	-23.4	-23.8	-24.4	7.8	7.8	7.0	5.9	5.4	5.8
		Tarnos	0.91	1.78	0.31	413	390	350	453	219	1144	-21.6	-21.0	NA	7.7	7.2	NA	6.7	7.0	6.4
	16/07/2013	Biarritz	1.11	0.76	0.5	384	277	2546	345	364	5086	-21.6	-21.2	NA	6.5	6.2	NA	6.8	8.5	NA
		Tarnos	0.43	0.26	0.28	202	132	192	465	508	697	-23.6	-23.8	-24.1	4.7	5.4	4.5	7.5	8.0	8.7
	14/08/2013	Biarritz	0.58	0.25	0.46	212	157	175	363	637	379	-23.9	-24.0	-23.4	8.3	6.7	6.4	6.6	7.6	7.2
		Tarnos	1.5	0.7	0.48	242	114	127	162	163	262	-22.0	-22.4	-24.3	6.5	4.5	4.8	6.2	6.7	8.7
	13/09/2013	Biarritz	2.23	0.55	0.91	276	118	973	124	216	1067	-22.5	-23.5	-21.6	6.8	5.2	8.9	6.0	8.7	5.3
		Tarnos	0.25	0.23	0.41	144	190	252	573	841	621	-24.6	-24.9	-24.6	7.2	9.8	8.3	8.8	9.1	8.2
23/09/2013	Biarritz	0.25	0.15	0.18	152	91	132	610	610	726	-24.0	-23.6	-23.0	4.8	4.7	3.5	7.9	7.7	8.6	
25/09/2013	Biarritz	0.71	0.1	0.28	215	142	106	304	1380	385	-23.4	-24.1	-23.6	4.5	3.8	4.6	7.2	11.0	7.6	
Autumn	27/09/2013	Biarritz	0.45	0.33	0.3	106	91	112	235	274	370	-22.8	-22.7	-24.1	4.9	5.4	5.1	6.6	6.3	8.0
	30/09/2013	Biarritz	0.2	0.18	0.28	115	99	117	563	548	412	-22.2	-23.2	-23.1	6.9	5.6	5.4	5.9	6.9	6.5
	02/10/2013	Biarritz	0.5	0.25	0.46	125	102	121	250	411	265	-22.6	-22.9	-24.1	5.1	5.0	6.1	6.9	7.4	6.6
	11/10/2013	Biarritz	1.11	1.06	0.41	262	226	117	236	214	288	-22.9	-22.3	-23.1	4.8	4.5	3.8	8.2	7.4	8.6
		Tarnos	1.84	0.73	0.64	233	153	142	127	210	223	-21.1	-22.2	-24.3	5.6	4.1	3.8	6.5	6.0	8.0
	14/10/2013	Biarritz	1.69	0.95	0.43	191	106	116	113	112	267	-20.5	-21.4	-22.4	4.6	5.0	4.4	6.5	6.8	7.0
Winter	27/11/2013	Biarritz	0.19	0.11	0.08	143	122	113	759	1141	1396	-24.7	-24.1	-24.5	3.7	NA	3.9	9.5	9.0	9.2
		Tarnos	0.52	0.55	0.17	NA	NA	134	NA	NA	784	-24.6	-22.4	-24.1	5.0	4.2	4.8	8.3	7.2	8.6
	10/12/2013	Biarritz	1.69	1.08	0.44	196	133	115	116	123	261	-23.3	-23.6	-23.5	3.5	4.5	4.5	7.2	7.6	9.2
		Tarnos	1.94	1.31	0.78	194	94	104	100	71	134	-24.5	-23.1	-23.4	3.4	3.4	4.6	6.9	6.5	7.5
	07/03/2014	Biarritz	0.78	1.14	0.28	407	291	379	519	254	1333	-26.4	-25.8	-26.5	3.4	1.8	3.7	11.2	9.1	15.5
		Tarnos	0.76	1.07	0.4	266	197	223	350	184	558	-25.5	-24.9	-26.2	3.2	2.9	2.1	7.3	7.6	11.1
12/03/2014	Biarritz	2.32	1.63	0.45	249	172	150	107	105	333	-25.6	-24.5	-26.4	2.6	NA	3.7	8.4	7.9	13.8	
Spring	14/03/2014	Biarritz	4.18	1.22	0.61	337	150	89	81	123	146	-22.5	-20.7	NA	4.8	1.7	NA	6.8	6.8	8.6
	17/03/2014	Biarritz	1.55	2.91	2.95	196	204	156	126	70	53	-22.5	-20.6	-21.0	3.0	5.7	5.5	8.2	7.9	8.5
	03/04/2014	Biarritz	1.91	2.51	0.23	349	305	118	183	121	509	-20.4	-20.0	-23.2	4.7	1.8	5.7	8.2	7.7	9.5
		Tarnos	4.58	1.98	2.55	593	350	574	129	176	226	NA	NA	NA	3.2	2.8	6.9	8.2	NA	9.5
	22/04/2014	Biarritz	1.11	2.55	1.37	206	356	227	185	140	166	-20.8	-20.2	-22.8	NA	4.9	2.4	7.7	7.8	7.5
		Tarnos	1.72	1.13	0.88	201	196	144	117	173	165	-20.7	-20.6	-21.0	5.5	4.6	5.4	7.3	9.8	8.4
	07/05/2014	Biarritz	2.96	2.93	0.77	338	287	130	114	98	169	-19.1	-19.3	-22.0	3.0	5.0	4.9	7.6	7.4	7.9
	19/05/2014	Biarritz	1.21	1.17	1.02	352	404	188	292	347	183	-20.9	-20.3	-21.3	6.0	6.5	5.3	7.6	7.0	8.3
		Tarnos	NA	0.64	0.62	236	250	182	NA	392	291	-21.8	-22.5	-21.3	5.5	5.8	5.6	6.9	7.6	8.7
	19/06/2014	Biarritz	0.77	0.48	1.01	352	207	237	458	431	235	-20.9	-23.6	-23.2	6.2	5.5	6.7	7.6	8.8	8.4
Tarnos		1.1	0.58	1.25	315	198	406	287	340	325	-22.1	-22.9	-24.5	5.6	4.7	5.4	7.6	8.3	9.3	

Supplementary Table II. 2 2: Raw data of the coastal POM (Chlorophyll *a* (Chl *a*), particulate organic carbon (POC), and POC:Chl*a*, isotopic (δ<sup>13</sup>C, δ<sup>15</sup>N) and elemental (C:N) ratios) at surface (S) intermediate (I) and bottom (B) waters. NA: no data.

## **Conclusion générale**

Ce chapitre a permis de répondre aux objectifs initialement posés à savoir quantifier la composition de la MOP et en définir les variations spatiales et temporelles à différentes échelles et ce sur douze systèmes d'études répartis sur les trois façades du littoral français.

La prise en compte de certaines sources, peu couramment considérées dans les études, telles que la MOP anthropique et les organismes diazotrophes, fait l'originalité de cette étude. La large empreinte spatiale de l'étude et la prise en compte de la variabilité temporelle des sources en est également un point fort. Aussi, l'étude du mucilage marin de la côte Basque a permis d'en révéler l'origine marine, en lien avec le phytoplancton. La large distribution des stations a permis d'examiner des gradients de conditions environnementales et écologiques et a révélé des gradients de composition de la MOP.

La MOP des stations côtières est dominée par le phytoplancton à l'exception de l'estuaire de la Gironde dont la MOP est majoritairement composée de matériel terrestre. Un gradient large-côte de composition de la MOP est également observé dans les systèmes marins avec une diminution de la contribution du phytoplancton et une augmentation de la contribution du matériel benthique et/ou continental à la côte. Au sein de chaque système, la saisonnalité de la composition de la MOP varie selon la localisation des stations : le schéma saisonnier est plus marqué pour les systèmes proches de la côte. En système estuarien, il augmente, pour l'estuaire, le long du gradient de salinité.

Les variations spatiales et temporelles de la composition de la MOP sont très probablement liées à des processus physiques et/ou chimiques tels que l'hydrodynamisme et l'hydrodynamique sédimentaire locale ou encore la labilité des sources de matière organique. Ces processus doivent être pris en compte pour une meilleure compréhension de la variabilité de la composition de la MOP. Ceci est investigué dans un chapitre suivant.

# Chapitre III : Les acides gras, une approche complémentaire pour lever le voile sur le compartiment bactérien

---

## 1. Introduction

Les systèmes côtiers sont parmi les plus productifs de la planète (Duarte and Cebrián, 1996; Gattuso et al., 1998) et reçoivent des apports de matière organique multiples des compartiments adjacents. Au sein de ces systèmes, la matière organique particulaire (MOP) se compose potentiellement de nombreuses sources de carbone organique incluant le phytoplancton, les bactéries, les producteurs primaires macro- et micro- benthiques, des débris d'origine terrestre apportés par les rivières (Volkman and Tanoue, 2002). Cependant, la multiplicité des sources et des processus entrant en jeu dans la composition de la MOP rend complexe la quantification de leur contribution à ce pool hétérogène. De plus, le compartiment bactérien est bien souvent négligé dans ces approches.

Les organismes hétérotrophes et notamment les bactéries jouent un rôle essentiel dans la transformation de la matière organique dans l'océan (Azam et al., 1983). En effet, la consommation de carbone organique particulaire (COP) par les hétérotrophes (i.e. bactéries ou zooplancton) dans la zone épipélagique contribue au recyclage de plus de 90% de la MO produite par la photosynthèse (Wakeham et al., 1984), la convertissant en nouvelle biomasse, en particules dégradées et matière organique et inorganique dissoute (Wakeham and Lee, 1993) dont une partie peut servir de nutriment régénérés. Cette forte dégradation de la MOP est notamment dû à une dégradation enzymatique externe par les bactéries attachés à ces particules (e.g. Smith et al., 1992). Dans la colonne d'eau, les bactéries peuvent être présentes sous forme 'libre' ou bien 'attachées' aux particules de matière qu'elles utilisent comme support mais également comme substrat pour leur croissance (Kjørboe et al., 2002). La biomasse bactérienne liée aux particules a été estimée comme pouvant représenter jusqu'à 14% de la production bactérienne totale en milieux pélagiques oligo- et mésotrophes et peut atteindre 30% dans les zones eutrophiques et

systèmes estuariens présentant de plus grandes concentrations de particules (Simon et al., 2002 et références associées). Autre exemple, la contribution bactérienne potentielle au pool total de COP a été estimée comme d'environ 20% dans l'estuaire du St Laurent (Bourgoin and Tremblay, 2010) ainsi que dans l'estuaire de la Gironde présentant de fortes concentrations en particules (Savoie et al., 2012). Cette contribution bactérienne, très variable selon les systèmes, dépend donc majoritairement de la concentration en particules (Simon et al., 2002) mais la provenance et la nature (labilité) de la matière organique sont autant de critères influençant sur la contribution de celle-ci au pool de MOP.

Etudier le compartiment bactérien a toujours posé des problèmes méthodologiques notamment pour l'isolement des cellules, du fait de la petite taille de ces organismes, présentes au sein d'un mélange complexe de particules de toutes sortes (e.g. cellules phytoplanctoniques, détritiques; Kemp et al., 1993). L'approche la plus courante pour estimer la contribution d'une source dans les budgets de carbone ou dans la composition de la MOP consiste à utiliser les isotopes stables ou des biomarqueurs comme les acides gras (e.g. Connelly et al., 2016; He et al., 2014). Cependant l'estimation de la biomasse de cette source ne peut être réalisée par le biais d'études isotopiques classiques (i.e. sur le 'bulk') : la signature isotopique des bactéries étant supposée identique à celle de leur substrat, il est impossible de définir une signature propre aux organismes bactériens en milieu naturel. Les acides gras s'avèrent être un proxy plus pertinent pour révéler de manière qualitative voire semi-quantitative le compartiment bactérien. Les acides gras présentent l'avantage d'être les principaux composés structurant les membranes cellulaires du vivant et sont également une source d'énergie métabolique importante (Dalsgaard et al., 2003). A ce titre, ils sont conservés tels quels, contrairement à d'autres molécules (e.g. protéines), à plus ou moins long terme dans les cellules. De plus, la biosynthèse des acides gras présente d'importantes différences entre les d'organismes (e.g. producteurs primaires, consommateurs, bactéries), permettant ainsi l'identification d'une source spécifique (Dalsgaard et al., 2003). Ces biomarqueurs sont fréquemment utilisés dans le but de caractériser les sources de MOP dans la colonne d'eau et leur transfert le long des réseaux trophiques (Dalsgaard et al., 2003; Hall et al., 2006; Kelly and Scheibling, 2012). Ils permettent de différencier les sources de production primaire : comme les bactéries *versus*

les fungi dans les sols (Frostegård et al., 1993; Frostegård et al., 1996) ou le phytoplancton *versus* les macroalgues dans les sédiments marins (Meziane et al., 2006, 1997) mais encore pour définir les sources autochtones (i.e. production primaire) et allochtones (i.e. terrestre) de POM dans les eaux côtières (Lowe et al., 2014; Xu and Jaffé, 2007) et potentiellement d'en investiguer la contribution bactérienne (Meziane et al., 2002). Les acides gras de la MOP peuvent être utilisés comme proxy de l'origine et la qualité de cette dernière et s'avèrent également utiles pour comprendre ses variations spatiales et temporelles à grande échelle (Mortillaro et al., 2012).

Afin de caractériser la MOP au sens large, l'utilisation de ces biomarqueurs peut se baser sur l'étude des grands groupes fonctionnels d'acides gras, classés principalement par degré d'insaturation : les acides gras saturés (SFA), les acides gras mono- (MUFA) et polyinsaturés (PUFA), ces derniers incluant les acides gras essentiels (EFA) pouvant être considérés à part et enfin, les acides gras ramifiés (BFA). A titre d'exemple, le rapport des acides gras polyinsaturés sur les acides gras saturés (PUFA/SFA) est un indicateur de qualité de la ressource trophique (Dalsgaard et al., 2003; Meziane et al., 2006). De même la longueur des chaînes carbonées (C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>, etc.) témoigne des différences de voies de synthèses entre grands types d'organismes (Dalsgaard et al., 2003), les C<sub>18</sub> et C<sub>20</sub> constituant les principaux PUFA des macroalgues contrairement aux C<sub>22</sub> qui sont plus abondants dans les microalgues (Graeve et al., 2002). Plus communément, les études se basent sur des acides gras uniques dont la présence et la combinaison donne des schémas caractéristiques et reconnaissables chez les producteurs primaires mais également chez les consommateurs. Ce concept de marqueur trophique ou 'FATM' (Fatty Acid Trophic Marker) permet donc, selon la spécificité des voies de biosynthèse qui leur sont associées, d'identifier des groupes taxonomiques spécifiques (Dalsgaard et al., 2003). Les producteurs primaires marins (i.e. macroalgues et phytoplancton) sont essentiellement les seuls organismes possédant les enzymes nécessaires pour produire *de novo* des PUFA  $\omega$ 3 et  $\omega$ 6 à longue chaîne carbonée comme le 20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3 (e.g. Cook, 1996; Sargent and Henderson, 1995). Ils possèdent également la capacité d'ajouter des doubles liaisons et d'allonger les chaînes carbonées à partir de SFA ou de MUFA (Dalsgaard et al., 2003). Selon ces particularités de biosynthèse, l'association du 16:1 $\omega$ 7 et du 20:5 $\omega$ 3 est, par exemple, communément définie comme

caractéristique des diatomées en milieu marin (Dalsgaard et al., 2003; Viso and Marty, 1993). De la même manière, les BFA ont été démontrés comme étant spécifiquement ou fortement synthétisés par les bactéries (Dalsgaard et al., 2003; Rajendran et al., 1993; Volkman et al., 1980). Les iso- et anteiso- à 15 et 17 carbones (15:0iso, 15:0anteiso, 17:0iso, 17:0anteiso) sont régulièrement décrits comme marqueurs du bactérioplancton (Budge and Parrish, 1998; Desvillettes et al., 1997; Hall et al., 2010). Ils en sont donc un indicateur au sein de la matière organique de la colonne d'eau ou du sédiment (Bouillon and Boschker, 2006; Meziane et al., 2002; Mortillaro et al., 2011).

Cependant, établir une relation entre les acides gras spécifiques des bactéries et leur biomasse s'avère compliqué (Harvey and Macko, 1997) du fait de l'implication de plusieurs processus opposés (production vs turnover de la biomasse, biosynthèse vs dégradation de composés spécifiques). Cet outil reste donc principalement qualitatif lorsque considéré pour estimer la contribution bactérienne dans la MOP (e.g. Haack et al., 1994; Harvey and Macko, 1997).

Ce chapitre se focalise sur la caractérisation de la composition en acides gras de la MOP de cinq stations réparties au sein de trois systèmes aux caractéristiques biologiques, biogéochimiques et géomorphologiques différentes : l'estuaire de la Gironde qui compte trois stations (stations pk30, pk52 et pk86) réparties d'amont en aval, le bassin d'Arcachon (station Eyrac) et la baie de Banyuls (station Sola). Il vise 1) à déterminer l'origine et la variabilité saisonnière de la MOP d'un point de vue des acides gras pour chacune des stations, 2) à comparer les résultats obtenus par le biais de cette méthode avec ceux obtenus *via* les modèles de mélange basés sur les données isotopique du chapitre précédent (Chapitre II, Partie 2), et a pour but final 3) d'évaluer la contribution bactérienne au pool de MOP pour chaque station ainsi que la relation entre ce compartiment et les différentes sources de MOP.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Systèmes d'étude et échantillonnage

Cinq stations réparties au sein de trois systèmes aux caractéristiques différentes (Figure III. 1) ont été échantillonnées en surface pour l'analyse des acides gras de la MOP sur l'année 2014-2015. Sur la façade Atlantique, l'estuaire de la Gironde regroupe les stations du pk30, pk52 et pk86 réparties de l'amont vers l'aval le long du gradient de salinité (ca. 0-30) et échantillonnées de manière ca. mensuelle, à pleine mer (pk30PM, pk52PM, pk86PM) et à basse mer (pk30BM, pk52BM, pk30BM), de mars 2014 à mars 2015. Le bassin d'Arcachon a été prélevé à la station d'Eyrac, située à mi-chemin entre l'ouverture du bassin vers l'océan et le fond du bassin où se déverse le principal tributaire (la Leyre), de manière bimensuelle, à pleine mer, de février 2014 à février 2015. Enfin, sur la façade Méditerranéenne, la station de Sola localisée dans la Baie de Banyuls a été prélevée de manière bimensuelle de décembre 2014 à décembre 2015. Les prélèvements de MOP pour la mesure des acides gras ont été réalisés aux mêmes dates que les paramètres mesurés dans le cadre du suivi SOMLIT.

L'eau a été échantillonnée à l'aide d'une bouteille Niskin puis transférée dans un bidon préalablement nettoyé à l'HCl 10% et conservé au frais et dans le noir le temps du retour au laboratoire. L'échantillon a ensuite été filtré sur des filtres GF/F (0,7µm de porosité, 47mmØ) à l'aide d'un système de tulipe et verre et de pompe à vide à faible pression. Les filtres ont préalablement été brûlés (4h - 450°C) et pesés individuellement. Des quadruplicats ont été échantillonnés pour chaque date et station, puis conservés congelés (-80°C) jusqu'à l'analyse. Toutefois par manque de temps, seuls trois réplicas ont été analysés pour l'ensemble des stations et pour Sola la série temporelle analysée s'arrête en août 2015.

### 2.2. Extraction et analyse des acides gras

Les échantillons ont été lyophilisés et pesés avant analyse. L'extraction des lipides a été réalisée selon la méthode de Bligh and Dyer, (1959) telle que modifiée par Meziane et al., (2006). Un standard interne (chaîne carbonée synthétique, C23:0) a préalablement été

ajouté aux échantillons. Les lipides ont été extraits *via* ultrasonication durant 20 minutes dans un mélange d'eau distillée, chloroforme, méthanol ( $H_2O:CHCl_3:MeOH$ , 1:1:2, v:v:v).

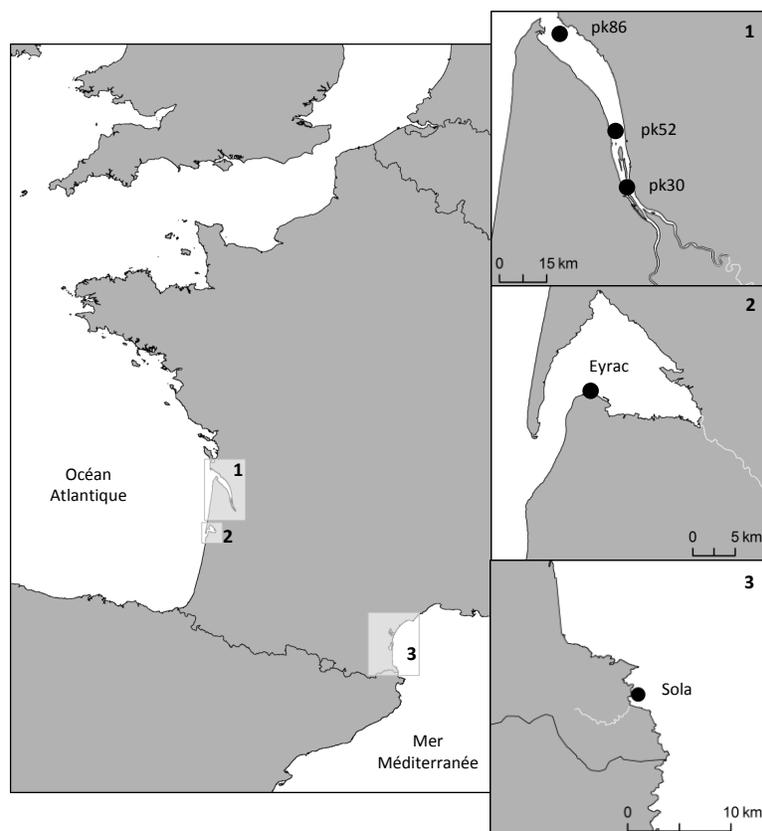


Figure III. 1 : Systèmes et stations d'étude : 1. l'estuaire de la Gironde (3 stations, pk30, pk52 et pk86), 2. le bassin d'Arcachon (1 station: Eyrac), 3. la baie de Banyuls (1 station: Sola).

L'ajout supplémentaire d'eau distillée et de chloroforme (1:1, v:v), permet la formation d'un système bicouche, accentué par centrifugation (5min, 3000rpm). Afin d'optimiser le transfert des lipides vers la phase organique, une seconde extraction a été réalisée sur le même filtre suivant le protocole décrit précédemment. Les deux extraits sont regroupés et la phase organique contenant les lipides a ensuite été concentrée sous flux d'azote. L'extrait lipidique obtenu saponifié sous reflux (90min à 90°C) après ajout de soude (2mol) et de méthanol ( $NaOH:MeOH$ , 1:2, v:v). Les étapes de saponification et de méthylation ont été réalisées selon la méthode de Meziane and Tsuchiya, (2000) qui permet

d'obtenir les lipides totaux sous forme 'ester méthylique d'acide gras'. Les acides gras ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID; Varian CP-3800 couplée à un détecteur à ionisation de flamme) équipée avec une colonne à phase stationnaire polaire (VF-WAXms) avec l'Hélium comme gaz vecteur. Les acides gras ont ensuite été identifiés en comparant leur temps de rétention avec ceux de standard calibrés (Supleco™ 37 FAME mix, Sigma-Aldrich®; Supleco™ Bacterial Mix, Sigma-Aldrich®). L'identification a été complétée et confirmée par lecture de certains échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS ; Varian 450-GC 220-Ion Trap MS ; gaz vecteur Hélium). Les acides gras sont désignés sous forme X:Y $\omega$ Z tels que X est le nombre de carbones, Y le nombre de double liaisons et Z la position de la dernière double liaison en partant de l'extrémité méthyle.

### 2.3. Analyses numériques

#### 2.3.1. Prétraitement des données

La matrice de données brutes obtenue regroupe les 58 acides gras identifiés pour l'ensemble des stations. Pour chaque date d'échantillonnage, une moyenne des triplicats a été réalisée afin de gommer la variabilité d'échantillonnage. L'information a été résumée de deux manières. Premièrement, en regroupant pour chaque date les acides gras selon les classes suivantes : la somme des acides gras saturés ( $\Sigma$  SFA), la somme des monoinsaturés ( $\Sigma$  MUFA), la somme des acides gras polyinsaturés ( $\Sigma$  PUFA) et la somme des acides gras polyinsaturés auxquels ont été enlevés les acides gras essentiels ( $\Sigma$  PUFA\*), la somme des acides gras essentiels ( $\Sigma$  EFA : 20:4 $\omega$ 6, 20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3) et enfin la somme des acides gras ramifiés ( $\Sigma$  BFA : iso- et anteiso-). Deuxièmement, sont regroupées les données présentant l'ensemble des acides gras excepté ceux dont la contribution moyenne calculée par station est, pour l'ensemble des stations, inférieure à 1% du total des acides gras. Au total, sur les 58 acides gras identifiés, 28 ont été conservés dans ce jeu de données.

L'ensemble des traitements statistiques ont été réalisés à l'aide du logiciel libre R (<http://cran.r-project.org/>, R development core team 2009). La différence entre les stations pour chaque classe d'acides gras a été testée, après vérification des conditions d'application,

par un test de Kruskal-Wallis suivi d'un test post-hoc de comparaison par paires (Nemenyi test, package 'PMCMR').

### 2.3.2. Analyses multivariées

Afin d'expliquer la variabilité spatiale, une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée i) sur les données par classes d'acides gras pour les 8 stations regroupées (pk30, pk52 et pk86 à pleine mer et à basse mer, Eyraçet Sola), ii) sur l'ensemble des acides gras pour les 8 stations regroupées. La même procédure (ACP) a été réalisée station par station, sur l'ensemble des acides gras uniquement, dans le but d'expliquer la variabilité temporelle (i.e. saisonnière) pour chaque station.

Une ACP a également été réalisée pour les 8 stations regroupées, sur les données de contribution des différentes sources à la MOP (pourcentages) issues des modèles de mélange (cf. résultats du Chapitre II, Partie 1, section 4.2).

Afin de déterminer des périodes sur le cycle annuel étudié, une méthode de classification ascendante hiérarchique contrainte (CAHC, fonction *chclust* du package 'rioja') qui préserve l'ordre chronologique des données a été appliquée à partir d'une matrice d'association basée sur la distance Euclidienne, sur l'ensemble des acides gras, pour chaque station.

## 3. Résultats

### 3.1. Résultats généraux

Au total, 58 acides gras ont été identifiés sur l'ensemble des échantillons : 38 pour les stations de l'estuaire de la Gironde, 41 pour Eyraç et 48 pour Sola (Annexe II). Pour chacune des stations, 5 acides gras contribuant individuellement à plus de 10% du total des acides gras (TFA) sont systématiquement identifiés : 14:0, 16:0, 16:1 $\omega$ 7, 18:0, et 18:1 $\omega$ 9. L'ensemble de ces 5 acides gras représente à lui seul une contribution de 61 à 67% du TFA selon les stations. Les acides gras secondaires (i.e. les acides gras contribuant individuellement à 1-10% du TFA) identifiés diffèrent en termes de présence et de contribution selon les stations. De manière générale on retrouve le 20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3

(deux acides gras essentiels ou EFA), ainsi que les 15:0, 15:0sio, 15:0anteiso, 17:0anteiso, 16:1 $\omega$ 5, 16:1 $\omega$ 9, 18:1 $\omega$ 7, 18:2 $\omega$ 6, 18:3 $\omega$ 3, 18:4 $\omega$ 3.

Pour chacune des stations et chacun des moments de marée (Tableau III. 1), la somme des acides gras saturés ( $\Sigma$  SFA) contribue à la moitié ou plus du TFA, (53 à 61%). La somme des acides gras mono insaturés ( $\Sigma$  MUFA) montre une proportion relativement constante (19 à 24%). La somme des acides gras polyinsaturés ( $\Sigma$  PUFA) et la somme des acides gras ramifiés ( $\Sigma$  BFA) présentent des contributions plus variables selon les stations (respectivement 9-20% et 2,5-10% du TFA). La somme des acides gras essentiels ( $\Sigma$  EFA) à savoir les 20:4 $\omega$ 6, 20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3 représente de 3,6 à 7,3% du TFA. De manière générale, la plupart des acides gras identifiés sont des acides gras à courtes chaînes carbonées ( $\leq C_{20}$ ) qui constituent ca. 95% du TFA (Annexe II).

(% du TFA)	pk30BM (n=10)	pk30PM (n=10)	pk52BM (n=10)	pk52PM (n=10)
$\Sigma$ SFA	56,3 $\pm$ 0,5	59,8 $\pm$ 0,6	55,8 $\pm$ 0,8	59,4 $\pm$ 0,6
$\Sigma$ MUFA	23,8 $\pm$ 1,3	19,6 $\pm$ 0,8	23,3 $\pm$ 0,9	20,3 $\pm$ 0,7
$\Sigma$ PUFA	9,4 $\pm$ 0,4	10,2 $\pm$ 0,3	10,7 $\pm$ 0,5	10,9 $\pm$ 0,4
$\Sigma$ PUFA*	5,7 $\pm$ 0,3	6,7 $\pm$ 0,2	6,5 $\pm$ 0,4	6,5 $\pm$ 0,3
$\Sigma$ BFA	10,5 $\pm$ 0,6	10,3 $\pm$ 0,5	10,2 $\pm$ 0,6	9,4 $\pm$ 0,5
$\Sigma$ EFA	3,6 $\pm$ 0,5	3,6 $\pm$ 0,9	4,2 $\pm$ 0,9	4,4 $\pm$ 1,4
	pk86BM (n=9)	pk86PM (n=9)	Sola (n=18)	Eyrac (n=22)
$\Sigma$ SFA	52,8 $\pm$ 0,9	55,7 $\pm$ 1,0	61,4 $\pm$ 0,3	52,8 $\pm$ 0,4
$\Sigma$ MUFA	21,5 $\pm$ 0,9	21,8 $\pm$ 0,8	23,3 $\pm$ 0,2	24,0 $\pm$ 0,4
$\Sigma$ PUFA	18,1 $\pm$ 0,8	15,9 $\pm$ 0,7	11,7 $\pm$ 0,4	20,7 $\pm$ 0,6
$\Sigma$ PUFA*	11,1 $\pm$ 0,7	9,7 $\pm$ 0,6	6,0 $\pm$ 0,3	13,4 $\pm$ 0,5
$\Sigma$ BFA	7,5 $\pm$ 0,6	6,7 $\pm$ 0,3	3,6 $\pm$ 0,1	2,5 $\pm$ 0,2
$\Sigma$ EFA	7,1 $\pm$ 1,8	6,1 $\pm$ 1,4	5,7 $\pm$ 1,2	7,3 $\pm$ 1,6

Table III. 1 : moyenne et écart type des classes d'acides gras pour les 8 stations d'études (en % de contribution au total d'acides gras (TFA)). SFA : saturés, MUFA : monoinsaturés, PUFA : polyinsaturés, PUFA\* : polyinsaturés sans les EFA, EFA : essentiels (20:4 $\omega$ 6, 20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3), BFA : ramifiés. n= nombre de dates échantillonnées.

### 3.2. Variabilité spatiale

La contribution des SFA (Figure III. 2) ne présente pas de différence significative entre les stations (Kruskal-Wallis,  $p > 0,05$ ) à une nuance près entre Sola et Eyrac (Kruskal-Wallis, post-hoc Nemenyi,  $p < 0,05$ ). La contribution des MUFA (Figure III. 2) ne montre pas de différence significative (Kruskal-Wallis,  $p > 0,05$ ) entre les stations.

La contribution des PUFA\* (Figure III. 2) est significativement différente (Kruskal-Wallis, post-hoc Nemenyi,  $p < 0,01$  pour l'ensemble des tests) entre Eyrac et le reste des stations à l'exception du pk86BM et pk86PM. Les contributions en EFA (Figure III. 2) sont significativement différentes (Kruskal-Wallis, post-hoc Nemenyi,  $p < 0,05$ ) entre Eyrac et la station la plus en amont de l'estuaire (pk30BM et pk30PM). Enfin, la contribution des BFA (Figure III. 2) est significativement différente (Kruskal-Wallis, post-hoc Nemenyi,  $p < 0,01$  pour l'ensemble des tests) entre Eyrac et l'ensemble des stations estuariennes ainsi qu'entre Sola (Kruskal-Wallis, post-hoc Nemenyi,  $p < 0,01$  pour l'ensemble des tests) et les stations estuariennes de l'amont de l'estuaire (pk30BM, pk30PM, pk52BM, pk52PM).

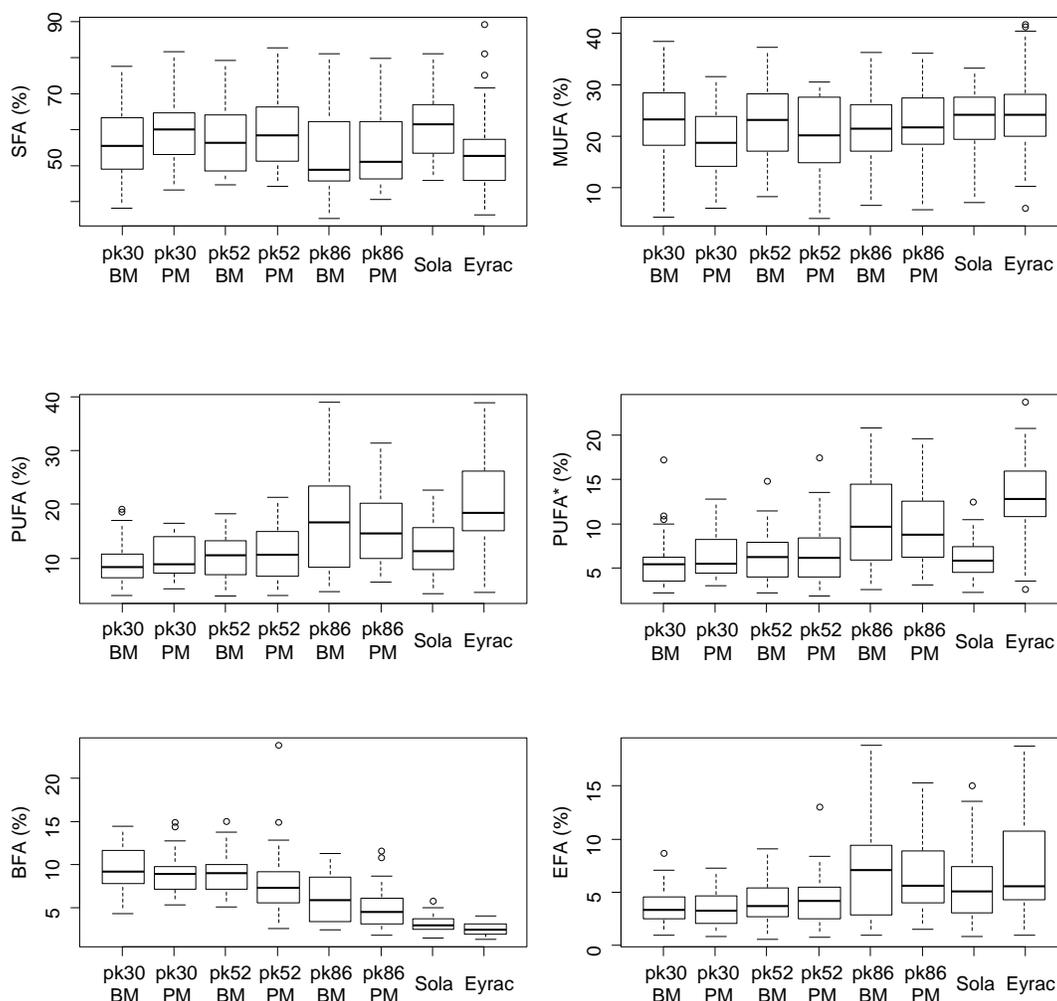


Figure III. 2 : Boxplots des classes d'acides gras pour les 8 stations d'études (en % de contribution au total d'acides gras (TFA)). SFA : saturés, MUFA : monoinsaturés, PUFA : polyinsaturés, PUFA\* : polyinsaturés sans les EFA, EFA : essentiels (20:4 $\omega$ 6, 20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3), BFA : ramifiés.

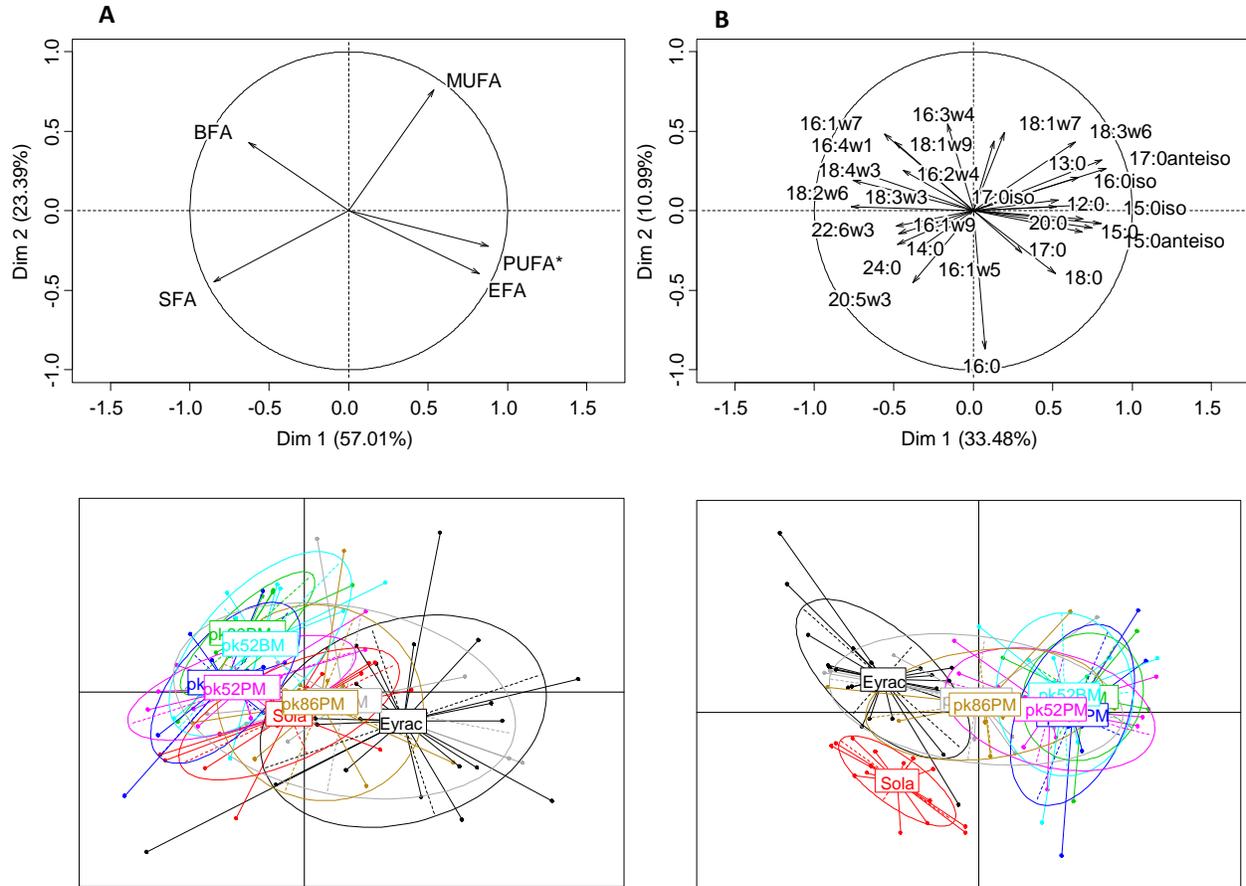


Figure III. 3 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) et de l'analyse des groupes relatifs à la contribution des classes d'acides gras (A, partie de gauche) et de l'ensemble des acides gras (B, partie de droite). SFA : saturés, MUFA : monoinsaturés, PUFA\* : polyinsaturés sans les EFA, EFA : essentiels (20:4 $\omega$ 6, 20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3), BFA : ramifiés.

La variabilité spatiale de la composition en acides gras de la MOP sur l'ensemble de nos stations est présentée sur deux ACP : l'une réalisée sur les classes d'acides gras (ACP A ; Figure III. 3), la seconde sur l'ensemble des acides gras (ACP B ; Figure III. 3). L'axe 1 de l'ACP A explique 57% de la variance et se caractérise par une opposition entre les PUFA\* et EFA avec les BFA et SFA et discrimine respectivement Eyrac des stations amont de l'estuaire (pk30PM, pk30BM, pk52PM et pk52BM). Sola, pk86PM et pk86BM sont intermédiaires sur ce gradient. L'axe 2 explique 23% de la variance et permet de différencier au sein de l'estuaire amont, les stations pk30 et pk52 selon le moment de marée. L'axe 1 de l'ACP B explique 33% de la variance et montre le même gradient que pour l'axe 1 de l'ACP A : une opposition des SFA et BFA suivants, 13:0, 15:0, 15:0iso, 17:0iso,

17:0anteiso principalement associés avec les stations amont de l'estuaire de la Gironde et de PUFA 18:2 $\omega$ 6, 18:4 $\omega$ 3, 22:6 $\omega$ 3 ou MUFA 16:1 $\omega$ 7, 16:1 $\omega$ 9 associés avec Eyrac et Sola. L'axe 2 de l'ACP B explique 11% de la variance et permet de distinguer Sola et Eyrac sur la base de certains acides gras comme le 16:1 $\omega$ 7 et le 20:5 $\omega$ 3. Ces deux analyses mettent en évidence une opposition entre les stations estuariennes et les stations à dominance marine. Toutefois, dans l'ACP A, Sola se trouve plus proche des stations de l'estuaire que d'Eyrac alors que le schéma inverse est observé dans l'ACP B. Etudier la variabilité de la composition en acides gras de la MOP en résumant l'information sous forme de classes d'acides gras semble potentiellement biaiser la comparaison inter-stations. L'utilisation de l'ensemble des acides gras semble donner une image plus réaliste de la variabilité de la composition de la MOP. La suite des analyses sera donc réalisée uniquement sur l'ensemble des acides gras, sans regroupement par classes.

### 3.3. Variabilité temporelle

La variabilité au cours du cycle annuel a été étudiée pour chacune des stations indépendamment. En premier lieu, la classification ascendante hiérarchique contrainte (CAHC) permet de définir plusieurs périodes chronologiques, puis l'ACP présente la variabilité relative à l'ensemble des acides gras entre ces périodes.

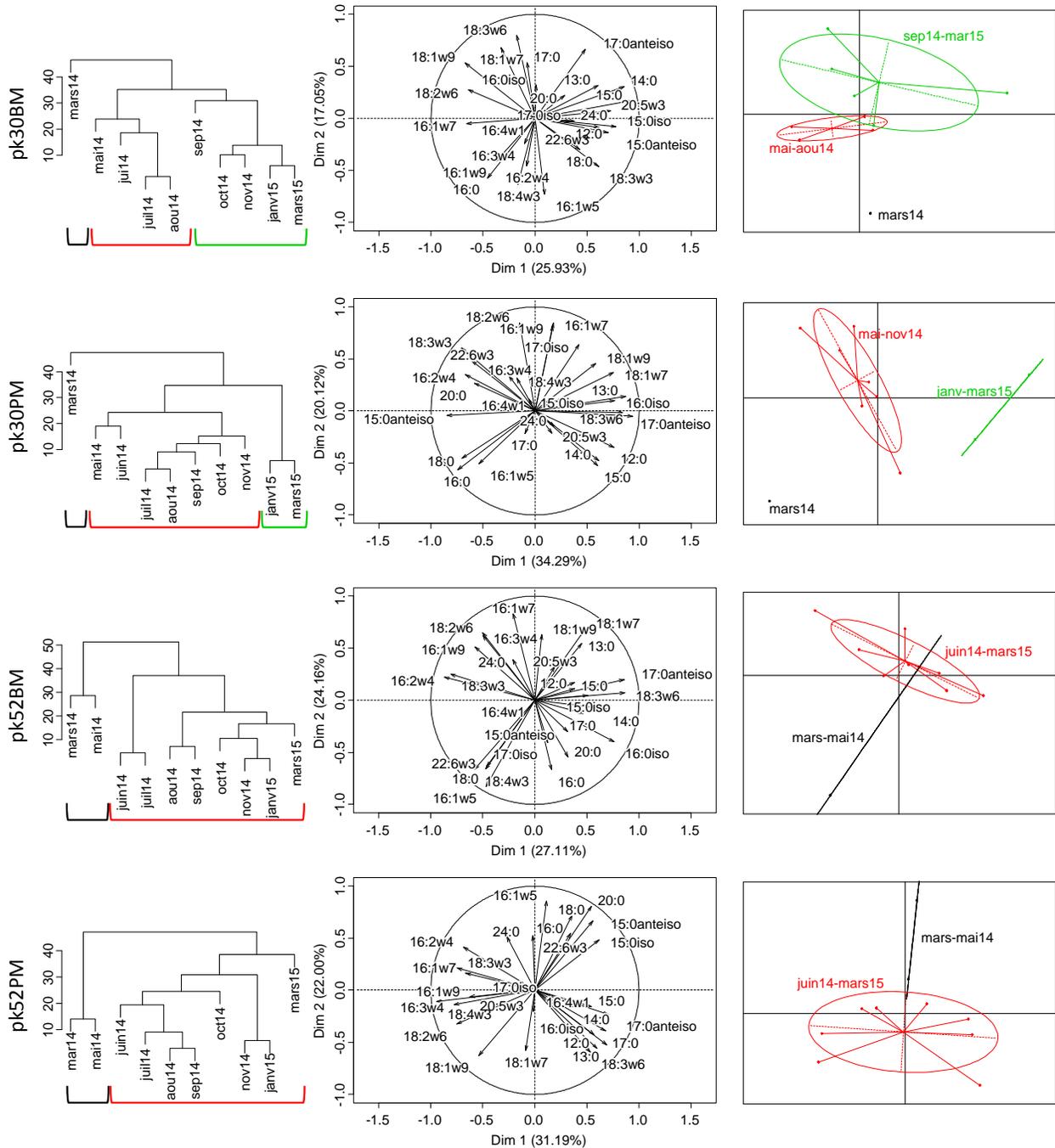
Dans l'estuaire de la Gironde, les périodes identifiées par la CAHC sont généralement différentes selon les stations et les moments de marée. Toutefois, le mois de mars 2014, parfois associé au mois de mai 2014, se distingue systématiquement des autres périodes. Pour la station la plus en amont de l'estuaire, le pk30, la CAHC a permis d'identifier deux périodes majeures pour les deux moments de marée, hormis le mois de mars 2014 qui reste isolé. Le pk30BM présente une première période qui s'étend de mai 2014 à aout 2014 et une seconde de septembre 2014 à mars 2015 (Figure III. 4). Les deux périodes se distinguent peu, certaines dates de la période 'septembre14-mars15' étant caractérisées par la présence plus prononcée du 20:5 $\omega$ 3 associé aux 15:0iso et -anteiso. Le mois de 'mars14' se discrimine et semble en lien avec le 16:1 $\omega$ 5 et 18:4 $\omega$ 3. Le pk30PM, présente une première période qui s'étend de mai à novembre 2014 et se discrimine d'une seconde qui regroupe janvier et mars 2015 (Figure III. 4). La période 'mai-novembre14' présente

une forte variabilité qui peut être expliquée en partie par les acides gras 16:1 $\omega$ 9, 18:2 $\omega$ 6, 18:3 $\omega$ 3 et 20:6 $\omega$ 3 alors que la période ‘janvier-mars15’ se caractérise par la présence des 13:0, 16:0iso, 17:0anteiso ainsi que le 18:1 $\omega$ 7 et 18:3 $\omega$ 6. Le mois de ‘mars14’ est caractérisé par la présence des acides gras 16:0, 16:1 $\omega$ 5 et 18:0. Pour le point intermédiaire de l’estuaire, le pk52, la CAHC a permis d’identifier les mêmes périodes pour les deux moments de marée (Figure III. 4) : la première période regroupant mars et mai 2014 et la seconde regroupant le reste des dates de juin 2014 à mars 2015. La variabilité observée au sein de la période ‘juin14-mars15’ est principalement en lien avec des MUFA et PUFA qui diffèrent selon le moment de marée (Figure III. 4). Les deux dates de la période ‘mars-mai14’ semblent avoir une compo en acides gras très différente d’après la projection sur le plan 1 et 2 de l’ACP. En réalité ces deux dates se regroupent pour les moments de marée sur l’axe 4 (non présenté ici). Enfin, pour la station la plus en aval, le pk86, la CAHC a permis d’identifier, à basse mer (pk86BM), trois périodes qui se discriminent (Figure III. 4) : la première regroupant mars et mai 2014, se caractérise par la présence des BFA 15:0iso, 15:0anteiso, 16:0iso ainsi que les SFA 16:0 18:0 et 20:0, la seconde, juin et juillet 2014 se caractérise par une plus forte contribution des MUFA et PUFA (16:1 $\omega$ 7, 16:1 $\omega$ 9, 16:3 $\omega$ 4, 18:2 $\omega$ 6, 18:4 $\omega$ 3) et une troisième, de septembre 2014 à mars 2015, principalement associée à des SFA (12:0, 13:0, 15:0, 17:0, 18:0, 17:0anteiso). A pleine mer, (pk86PM) deux périodes principales ont été identifiées : la période de mai à juin 2014 qui se discrimine de septembre 2014 à janvier 2015 par des acides gras similaires à ceux observé pour le pk86BM. Et les mois de mars 2014 et mars 2015 s’isolant pour former deux périodes distinctes.

A Sola, trois périodes ont également été identifiées par la CAHC (Figure III. 4) : la première de décembre 2014 à mars 2015, la seconde regroupe avril et mai 2015 et se caractérise par la plus forte contribution des 16:1 $\omega$ 7, 16:2 $\omega$ 4, 18:3 $\omega$ 6, 18:4 $\omega$ 3, 20:5 $\omega$ 3, 22:6 $\omega$ 3, et la troisième de juin à août 2015. Les périodes de ‘décembre14-mars15’ et ‘juin-août15’ se discriminent peu et sont caractérisées par une plus grand proportion de SFA et BFA (15:0, 17:0, 18:0, 20:0, 24:0 et 15:0iso, 15:0anteiso, 16:0iso, 17:0anteiso).

A Eyrac, la CAHC a permis d’identifier trois périodes (Figure III. 4) : la première de février 2014 à mi-avril 2014 se caractérise par une forte variabilité dont une partie est

associée à la présence de 16:1 $\omega$ 9, 18:1 $\omega$ 9, 18:2 $\omega$ 6 et 18:3 $\omega$ 3. La seconde période de fin-avril 2014 à octobre 2014 se caractérise par la présence de 16:4 $\omega$ 1, 16:2 $\omega$ 4, 22:6 $\omega$ 3. La troisième de novembre 2014 à février 2015 se caractérise par la présence de SFA et BFA (13:0, 15:0, 16:0, 17:0, 18:0 et 15:0iso, 15:0anteiso, 17:0anteiso).



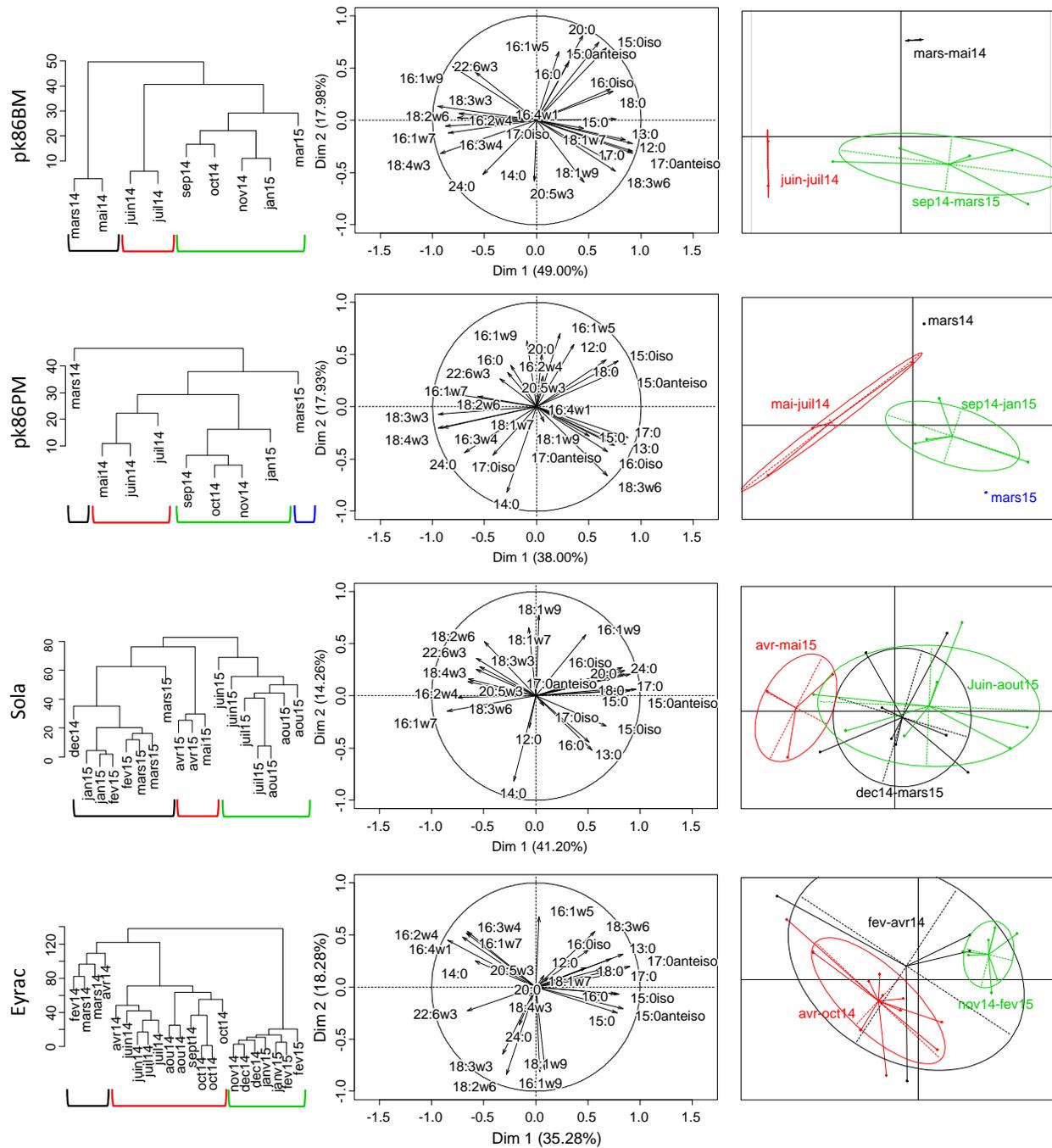


Figure III. 4 : Résultats de la classification ascendante hiérarchique contrainte (CAHC, cluster, partie de gauche), de l'analyse en composante principale (ACP, partie centrale) et de l'analyse des périodes (partie de droite) relatives à la contribution de l'ensemble des acides gras. Les pourcentages donnent une valeur de la variance estimée par axe d'analyse.

## 4. Discussion

L'origine et la qualité de la MOP peuvent être définies par les acides gras qui la composent. Les MUFA et PUFA sont rapidement dégradés dans les systèmes aquatiques (Meyers, 2003; Saliot et al., 2001) contrairement aux SFA, plus résistants à la dégradation (Meyers and Eadie, 1993). La présence plus ou moins grande de MUFA et PUFA va donc être un bon indicateur de l'état de dégradation ou de fraîcheur de la MOP (Reemtsma et al., 1990; Wakeham et al., 1984). Aussi, les EFA (20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3) mais aussi de nombreux PUFA étant synthétisés en majeure partie par les producteurs primaires marins (e.g. macroalgues, microphytobenthos; (Cook, 1996; Sargent and Henderson, 1995; Viso and Marty, 1993), leur contribution indiquera la présence de ces organismes 'vivants'. Enfin, les BFA et plus particulièrement les 15:0iso, 15:0anteiso, 17:0anteiso, sont connus pour être uniquement produits par les bactéries (Dalsgaard et al., 2003; Desvillettes et al., 1997; Hall et al., 2010).

### 4.1. Origine de la MOP : variabilité spatiale

En considérant l'ensemble de nos systèmes d'étude, un gradient 'dégradation-état de fraîcheur' de la MOP, illustré par les ACP, s'observe des stations estuariennes vers les stations marines.

Le long de l'estuaire, les stations en amont sont caractérisées par une MOP dégradée (plus forte contribution de SFA, 12:0, 13:0, 15:0, 18:0) associée à une forte présence bactérienne (plus forte contribution de BFA, 15:0iso, 15:0anteiso, 16:0iso, 17:0anteiso) alors qu'en aval s'observe une production locale de phytoplancton (plus forte contribution des PUFA et EFA). Une nuance s'observe cependant selon le moment de marée ou la contribution bactérienne semble plus prononcée à basse mer pour les pk30 et pk52 (ACP A) en lien avec les BFA. Cette tendance peut être due à la hauteur de la colonne d'eau, plus faible à basse mer, qui induit un plus fort couplage avec le compartiment benthique et apporte donc des bactéries issues de la remise en suspension du sédiment. Par opposition, les systèmes typiquement marins (Sola, Eyrac) présentent de plus fortes contribution de PUFA\* (16:1 $\omega$ 7, 16:4 $\omega$ 1, 18:2 $\omega$ 6, 18:3 $\omega$ 3, 18:4 $\omega$ 3) et EFA (20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3) indiquant une MOP dominée par les producteurs primaires. Une différence s'observe cependant entre

ces deux stations (axe 2 ACP B). A Eyrac, la MOP présente une plus forte variabilité dans l'ensemble et certaines dates semblent être influencées par de plus fortes contributions de 16:1 $\omega$ 7, 16:4 $\omega$ 1 et 18:4 $\omega$ 3 typiques de la présence de certaines algues et diatomées (Dunstan et al., 1994; Viso and Marty, 1993). En comparaison, Sola présente des contributions supérieures des SFA (ca. 61% contre 53% à Eyrac) et des BFA (3,6% contre 2,5%), et des PUFA qui restent en proportion plus faibles qu'à Eyrac (12% contre 21% de PUFA). Sola présente une MOP qui se caractérise par l'influence du 20:5 $\omega$ 3 qui témoigne de la présence de producteurs primaires mais également du 24:0, ce dernier étant largement reconnu pour faire partie des acides gras marqueurs de matériel terrestre (Budge et al., 2001; Meziane et al., 1997). Cette plus forte proportion de SFA et de BFA ainsi que l'influence du 24:0 peut s'expliquer par des apports de matériel continental plus importants à Sola, provenant des nombreux fleuves bordant le du Golfe du Lion (Higuera et al., 2014) mais également du Rhône dont l'influence est observée loin de son embouchure (Tesi et al., 2007a). Enfin, sur ce gradient de matériel 'terrestre *versus* marin', le pk86 bien que fortement influencé par les eaux de l'estuaire se retrouve en position intermédiaire (cf. ACP A et B). De manière similaire, Lowe et al., (2014) identifient également dans l'Archipel de San Juan (Washington, USA) des proportions de SFA et BFA plus importantes dans des échantillons contenant plus de matériel détritique, de même que Mortillaro et al., (2012) associent de plus fortes proportions de SFA à de la matière organique réfractaire.

La composition de la MOP calculée par les modèles de mélange à partir des rapports élémentaires et isotopiques du carbone et de l'azote (N/C,  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ ) révèle un schéma similaire à celui obtenu par l'étude des acides gras (Figure III. 5) où les stations de l'estuaire de la Gironde caractérisées par une dominance du matériel terrestre réfractaire (82% sur l'ensemble des stations), s'opposent à Sola et Eyrac dont la composition de la MOP est dominée par le phytoplancton (ca. 75%). Aussi, Sola et Eyrac se discriminent à partir des différences dans les sources qui caractérisent ces deux stations. En effet, Eyrac étant localisée dans le bassin d'Arcachon, une lagune semi-fermée peu profonde (ca. 8m à Eyrac) et soumise à l'influence de la marée, la contribution de matériel d'origine benthique est non négligeable (17%) du fait de processus de remise en suspension (e.g. Dubois et al., 2014; Schaal et al., 2008). Cela se traduit par la présence notamment d'acides gras marqueurs de

macrophytes et de leurs épiphytes associées (18:2 $\omega$ 6, 18:3 $\omega$ 3, 18:4 $\omega$ 3 and 22:6 $\omega$ 3) à différents stades de dégradation (Dubois et al., 2014). Sola se situe en Méditerranée, dont la particularité est la présence d'organismes diazotrophes capables de fixer l'azote atmosphérique dissous (Kerhervé et al., 2001). D'après les modèles de mélange, la contribution de cette source représente une part non négligeable dans la MOP de Sola (11%). Cependant de nombreuses espèces phytoplanctoniques différentes sont capables de réaliser ce processus (e.g. Capone et al., 2005; Zeev et al., 2008) et une majorité d'acides gras identiques aux marqueurs phytoplanctonique habituels (C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>) ainsi que d'autres en C<sub>18</sub> (18:1 $\omega$ 9, 18:3 $\omega$ 3) semblent ressortir de certaines études (Carpenter et al., 1997; Vargas et al., 1998), rendant ainsi impossible l'identification de marqueurs spécifiques liés à cette source. Aussi, Sola se situe dans une baie ouverte influencée par les courants marins provenant principalement de l'est et apportant des particules en provenance des fleuves entourant le Golfe du Lion et notamment du Rhône (Tesi et al., 2007a), expliquant ainsi la contribution du matériel continental qui représente une part non négligeable de la composition de la MOP (15%) qui se traduit par la présence d'acides gras marqueurs de matériel continental dégradé (e.g. 24:0, 18:3 $\omega$ 3, Lowe et al., 2014).

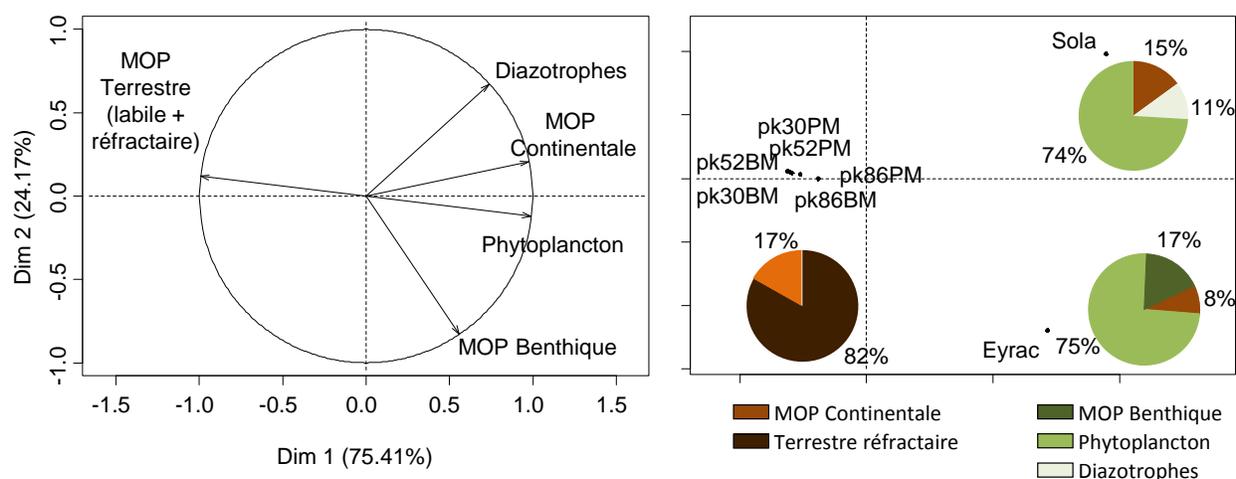


Figure III. 5 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) réalisée sur la composition de la MOP calculée à partir du modèle de mélange sur les données isotopiques. Partie de gauche : variables (sources de MOP); partie de droite: stations. Les pourcentages associés aux axes donnent une valeur de la variance estimée par axe d'analyse. Les diagrammes illustrent pour chaque système la composition moyenne de la MOP pour la période étudiée. Pour l'estuaire de la Gironde, le diagramme présente la moyenne de l'ensemble des stations

Le gradient continent-océan opposant les stations de l'estuaire caractérisées par du matériel terrestre réfractaire, aux stations marines où la MOP est essentiellement dominée par les producteurs primaires s'observe aussi bien par l'étude des acides gras de la MOP que via les modèles de mélange utilisant l'outil isotopique : Les deux approches sont donc en accord quant à la détermination de l'origine de la MOP.

#### 4.2. Origine de la MOP : variabilité temporelle

Pour certaines stations, un schéma saisonnier de la composition en acides gras de la MOP semble se dessiner (Eyrac, pk86BM, pk86PM) alors que d'autres ne présentent pas de schéma saisonnier et leur variabilité temporelle est soit très faible (pk52BM, pk52PM, pk30BM, pk30PM) soit fortement prononcée à faible échelle temporelle (Sola).

Les stations Eyrac, pk86PM et pk86BM présentent un schéma saisonnier similaire : deux grandes périodes se distinguent (Figure III. 4) correspondant aux périodes hivernales et estivales, et une période 'de transition' apparaît de manière plus ou moins claire selon les stations, correspondant à la fin de l'hiver, début de printemps. La période hivernale se caractérise par la présence majoritaire de SFA, les 13:0, 15:0 et 17:0 principalement ainsi que les 16:0 et 18:0 mais aussi des BFA, 15:0iso, 15:0anteiso, et surtout 17:0anteiso (Figure III. 4). Les 16:0 et 18:0 sont des acides gras structuraux présents chez l'ensemble des organismes vivants (Dalsgaard et al., 2003) expliquant ainsi leur présence et leur forte contribution au TFA pour l'ensemble des échantillons. Les autres acides gras identifiés (SFA et BFA) sont marqueurs d'un matériel détritique, réfractaire, associé à une forte biomasse bactérienne (e.g. Desvilettes et al., 1997; Mortillaro et al., 2012). La période estivale se caractérise pour les trois stations par la présence majoritaire de MUFA et PUFA C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub> (Figure III. 4), classiquement associés au producteurs primaires, pélagiques (i.e. communautés phytoplanctoniques) mais également benthiques (e.g. macroalgues). Typiquement, à Eyrac pour la période estivale, la MOP montre une certaine variabilité ; Certaines dates sont principalement associées aux C<sub>16</sub> : 16:1 $\omega$ 7, 16:2 $\omega$ 4, 16:4 $\omega$ 1 également en lien avec le 20:5 $\omega$ 3. L'ensemble de ces marqueurs témoigne de la présence caractéristique de diatomées (pélagiques et/ou benthiques) comme démontré dans de nombreuses études (Dalsgaard et al., 2003; Viso and Marty, 1993). D'autres dates sont en

lien avec les  $C_{18}$  :  $18:2\omega_6$  et  $18:3\omega_3$  plutôt témoins de la présence de dinoflagellés (Lowe et al., 2014) surtout lorsque associés au  $22:6\omega_3$  (Dalsgaard et al., 2003). Cependant, ces  $C_{18}$  peuvent également être associés, dans le cas d'Eyrac, à la présence de débris de macrophytes (e.g. macroalgues et Zostères ; Dubois et al., (2014)). Le pool d'acides gras décrivant la MOP pour cette période est similaire au pk86 et son interprétation est la même à la seule différence que les  $C_{18}$  ne proviennent probablement pas de macrophytes, mais indiquent plutôt la présence d'autres taxons au sein de la communauté phytoplanctonique (e.g. Prasinophytes, Viso and Marty, (1993)). Enfin, une période intermédiaire est observable pour les trois stations (Figure III. 4). Cette période de transition entre les saisons hivernales et printanières se caractérise par la présence de marqueurs bactériens et de matériel détritique pour les stations du pk86 à savoir  $15:0iso$ ,  $15:0anteiso$ , et par la présence de certains SFA ( $12:0$ ,  $20:0$ ), mais également de certains MUFA qui accompagnent également ces dates particulières (e.g.  $16:1\omega_5$ ). L'ensemble de ces acides gras caractérise une matière en transition, c'est-à-dire en cours de dégradation (Xu and Jaffé, 2007), et de ce fait variable dans le temps. La forte variabilité de cette période de transition est très bien illustrée à Eyrac où aucune combinaison d'acides gras spécifiques la caractérisant dans son ensemble n'est identifiée. Les résultats de composition de la MOP obtenus *via* les modèles de mélange pour Eyrac et pk86BM, pk86PM (Figure III. 6) confirment cette variation saisonnière : la période estivale représentée par une majorité d'acides gras marqueurs des communautés phytoplanctoniques est caractérisée par une MOP dominée, ou plus fortement empreinte dans le cas du pk86, par le phytoplancton (86% pour Eyrac, de 39 à 47% pour le pk86). La période hivernale pour laquelle ont été identifiés majoritairement des acides gras marqueurs de matériel détritique et de bactéries s'associe avec une plus forte contribution de matériel terrestre réfractaire au pk86 (88% au pk86BM et 76% au pk86PM), et au matériel benthique à Eyrac (ca. 32% toutes sources confondues), témoignant de la présence dans la colonne d'eau de bactéries issues du sédiment remis en suspension durant la période hivernale. Lowe et al., (2014) mettent également en évidence la présence plus prononcée des marqueurs terrestres et bactériens pendant la période hivernale, témoins de remise en suspension sédimentaire. Enfin la forte variabilité de la composition en acides gras observée durant la période de transition à Eyrac (Figure III. 6) est quant à elle associée à de plus fortes contribution de matériel d'origine continentale

(22%) mais aussi de microphytobenthos (28%), probablement en lien avec les événements météorologiques (e.g. vent, tempêtes). Ce schéma de saisonnalité a déjà été observé dans différents systèmes côtiers (e.g. Mayzaud et al., 1989; Xu and Jaffé, 2007) où la structure des communautés phytoplanctoniques, et plus particulièrement les changements de la composition taxonomique durant les périodes productives (printemps/été), influencent fortement sur la composition en acides gras de la MOP (Lowe et al., 2014; Moynihan et al., 2016).

Les autres stations d'étude présentent peu ou pas de saisonnalité marquée : certaines du fait d'une relative homogénéité de la composition en acides gras (pk30 et pk52) d'autres du fait d'une forte variabilité à faible échelle temporelle (Sola).

Premièrement, les pk30 et pk52 présentent une forte homogénéité sur l'ensemble du cycle annuel et aucun schéma saisonnier précis ne se distingue dans la composition en acides gras (Figure III. 4). Une période principale qui s'étend sur la majeure partie de l'année a été identifiée pour les pk52BM et pk52PM (Figure III. 4) et est retrouvée au pk30BM, où finalement, les deux sous-périodes identifiées ne se distinguent que peu de par leur composition en acides gras. De manière générale, la période de fin d'hiver/début de printemps, qui correspond aux mois de mars et mai 2014, s'isole du reste de l'année pour les 4 stations. Elle reste cependant extrêmement variable en terme de composition en acides gras, ne permettant éventuellement de distinguer que ponctuellement des apports plus importants de certaines sources (e.g. apports des crues). Le mois de mars 2014 pour le pk30PM et pk30BM en est un exemple particulier : les débits journaliers de la Garonne sur l'ensemble du mois s'élevaient à ca.  $1200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  contre ca.  $650 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  en moyenne sur l'ensemble de l'année 2014 (source : BanqueHydro<sup>2</sup>). Étonnamment, le pk30PM présente deux périodes avec les mois de janvier et mars 2015 se distinguant. Ces mois se caractérisent par une plus forte proportion de 16:0iso, 17:0anteiso, associé à la présence de 13:0 mais aussi de 18:1 $\omega$ 7 et 18:3 $\omega$ 6. Cette composition ne témoigne pas d'une source particulière et serait plus probablement associée à du matériel en cours de dégradation ou bien à l'impact de matériel différent provenant de l'un des deux fleuves dont l'influence peut être différente à cette station selon le moment de marée et les débits. La forte homogénéité temporelle générale révélée par la composition en acides gras pour

l'ensemble de ces dates et de ces stations est caractéristique de l'estuaire de la Gironde (e.g. Savoye et al., 2012). En effet, cet estuaire influencé par la marée est caractérisé par une forte turbidité (i.e. forte hydrodynamique sédimentaire ; Sottolichio and Castaing, (1999)) et un long temps de résidence de ces particules de l'ordre de 1 à 2 ans (Jouanneau and Latouche, 1981), se traduisant ainsi par une concentration importante des particules dans le bouchon vaseux. Les nombreux processus de dégradation qui se produisent au sein du bouchon vaseux mènent ainsi à une MOP constituée d'une forte proportion de matériel réfractaire (ca. 96%, Savoye et al., 2012). La présence quasi permanente du bouchon vaseux aux pk30 et pk52 induit une MOP locale largement dominée par le matériel réfractaire qui en est issu et se traduit donc par une homogénéité des acides gras sur l'ensemble de l'année. Les résultats de composition de la MOP obtenue par les modèles de mélange (Figure III. 6) confirment la composition décrite ci-dessus (de 70 à 100% de la composition de la MOP selon les périodes et stations). Aussi quelques pics de crues apportant du matériel terrestre plus labile (e.g. litière) et du phytoplancton d'eau douce s'observent expliquant potentiellement les quelques différences identifiées au sein de la composition en acides gras.

Le second cas de saisonnalité peu ou pas marquée est représenté par Sola pour laquelle trois périodes différentes ont été identifiées (Figure III. 4): deux d'entre elles sont caractérisées par une forte variabilité sur l'ensemble de la période d'étude (i.e. hivernale et estivale), la troisième se discrimine et regroupe les mois d'avril et mai 2015. Ce schéma s'apparente globalement à celui identifié à Eyrac et au pk86. Cependant, les périodes hivernales et estivales présentent une forte variabilité et ne se caractérisent pas de manière précise par une association d'acides gras permettant de déduire l'origine de la MOP. Seule la période de transition, que constitue les mois d'avril et mai 2015, se discrimine et est caractérisée par la présence majoritaire de PUFA C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub> 16:1 $\omega$ 7, 16:2 $\omega$ 4, 18:2 $\omega$ 6, 18:3 $\omega$ 6, 18:4 $\omega$ 3 associés aux 20:5 $\omega$ 3 et 22:6 $\omega$ 3, décrits précédemment comme marqueurs typiques des producteurs primaires (Dalsgaard et al., 2003; Viso and Marty, 1993). Ils expriment entre autre la présence de diatomées et de dinoflagellés et éventuellement d'autres taxons (Viso and Marty, 1993). Les acides gras sont un biomarqueur sensible aux changements de communautés du phytoplancton (Lowe et al., 2014a; Mayzaud et al., 1989)

et d'autant plus lors de périodes de forte abondance (Lowe et al., 2014). Cette période est donc probablement associée une plus grand proportion de phytoplancton et/ou à des changements de taxon dominant comme identifié par Xu and Jaffé, (2007) dans la MOP de la Baie de Floride. La composition de la MOP calculée par les modèles de mélange n'ayant pu être obtenue pour la période d'étude de Sola (données actuellement indisponibles pour l'année 2015), une comparaison avec une année moyenne basée sur les résultats de composition des années précédentes (cf. résultats Chapitre II, Partie 1, section 4.3) a été tentée. Cependant, la forte variabilité interannuelle rend l'année moyenne peu représentative de la composition de la MOP et biaiserait la comparaison avec les données acides gras. Les conclusions tirées de la composition de la MOP pour les années précédant l'année 2015 montrent également une saisonnalité erratique avec des schémas saisonniers peu ou pas répétables (cf. Chapitre II, Partie 1, section 4.3). En 2015, la particularité présentée par les mois d'avril et mai qui se discriminent du reste de l'année pourrait être associé à la présence d'organismes diazotrophes qui, comme décrit en 4.1 constituent une source importante à la MOP de Sola mais ne sont pas discernables par le biais des acides gras.

Les deux types de schéma saisonnier observés (saisonnalité marquée ou non) par l'étude des acides gras se retrouvent également dans les résultats obtenus par les modèles de mélange, confirmant une fois de plus l'adéquation de l'utilisation de ces deux approches quant à la détermination de l'origine de la MOP.

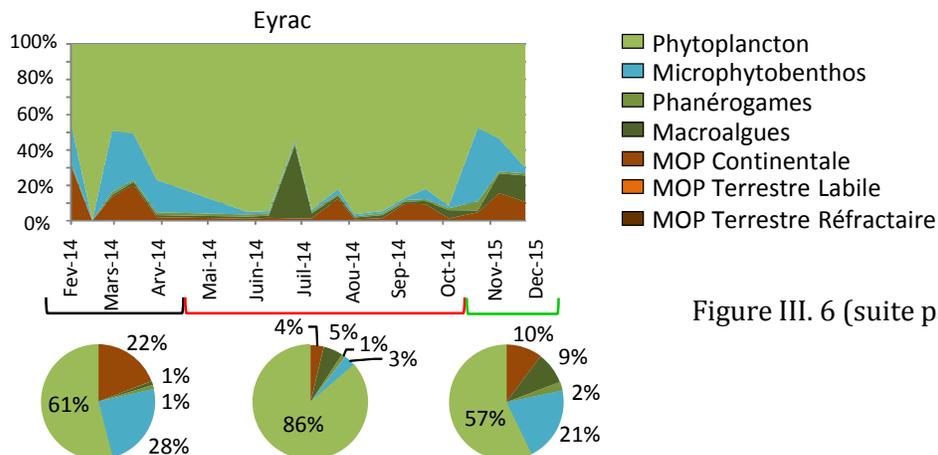


Figure III. 6 (suite page suivante)

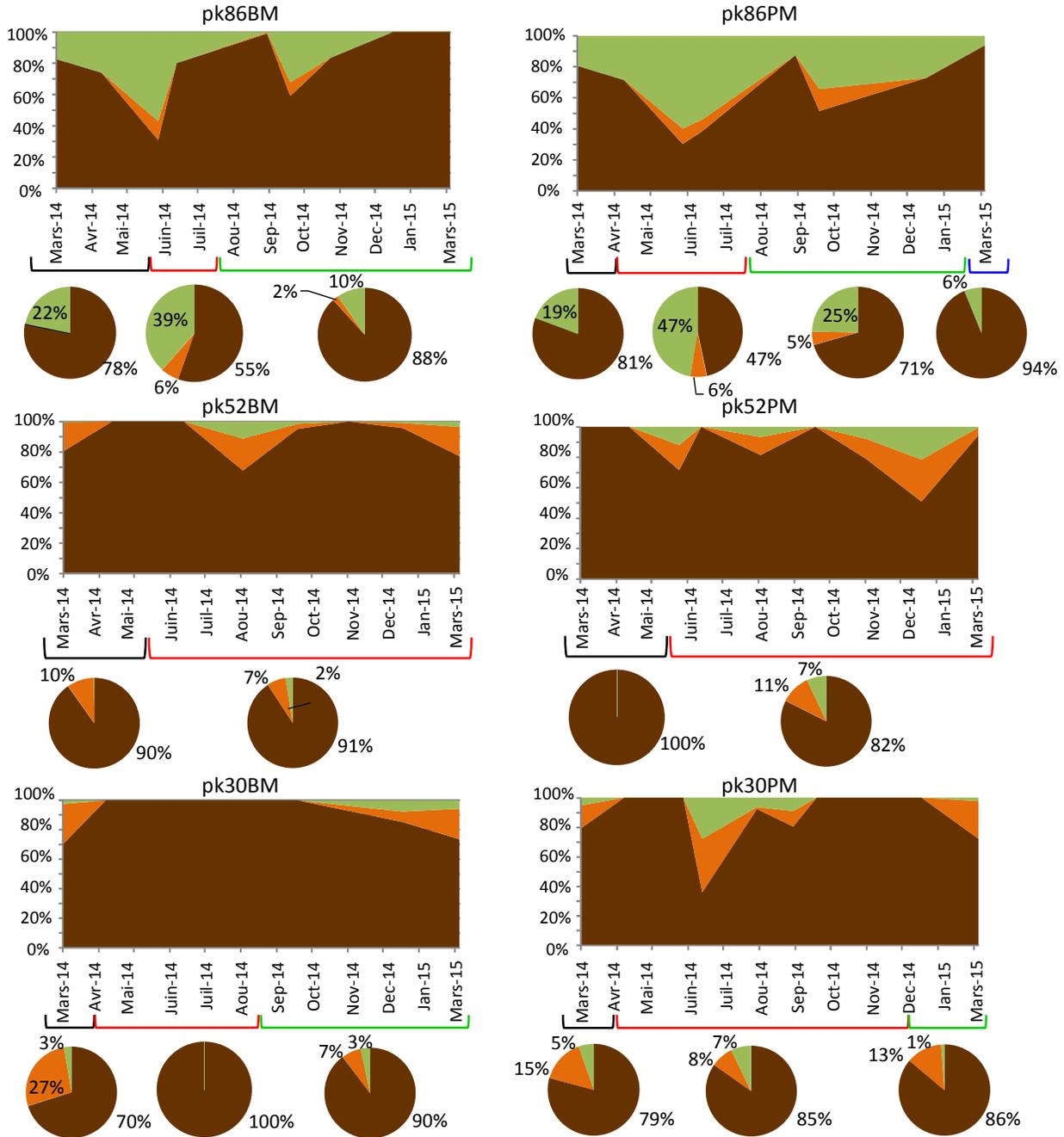


Figure III. 6 (sur deux pages) : Résultats du modèle de mélange (%) calculé pour chaque date de prélèvement pour les stations d'Eyrac de février à décembre 2014, et de la Gironde (pk86BM, pk86PM, pk52BM, pk52PM, pk30BM, pk30PM) de mars 2014 à mars 2015. Les diagrammes représentent la composition moyenne (%) sur les différentes périodes identifiées à partir des données acides gras.

### 4.3. Biomasse bactérienne de la MOP

Evaluer la contribution des bactéries au pool de MOP ne peut se faire à ce stade que de manière qualitative par une mise en relation des acides gras avec la composition de la MOP calculée par le biais des modèles de mélange.

Dans cette étude, il a été mis en évidence la plus grande proportion des acides gras d'origine bactérienne (i.e. -iso et -anteiso ; Dalsgaard et al., (2003); Desvillettes et al., (1997); Hall et al., (2010); Volkman et al., (1980)) pour les stations de l'estuaire de la Gironde (ca. 9%) en comparaison avec celles situés en milieu marin (ca. 3%). Un gradient se dessine le long de l'estuaire avec une contribution d'acides gras bactériens plus prononcée en amont (pk30 et pk52, ca. 10%) qu'à l'embouchure de l'estuaire (pk86 ca. 7%). Cette contribution bactérienne élevée dans les milieux estuariens a déjà été démontrée dans de précédentes études par le biais d'autres biomarqueurs (e.g. Estuaire de la Gironde, Savoye et al., (2012); Estuaire du St Laurent, Bourgoin and Tremblay, (2010), Amazone, Tremblay and Benner, (2009)) et peut potentiellement être due à deux facteurs. Premièrement, la plus forte turbidité crée un environnement riche en particules en suspension, fournissant ainsi un substrat auquel les bactéries peuvent se fixer (Simon et al., 2002). Deuxièmement, l'espace confiné associé à l'hydrodynamisme prononcé que représente l'estuaire (Sottolichio and Castaing, 1999) engendre des échanges non négligeables entre les sédiments et la colonne d'eau par des processus de remise en suspension (e.g. Sottolichio and Castaing, 1999). Ces échanges sont en partie responsables de l'homogénéité de la composition de la MOP de la colonne d'eau et du bouchon vaseux de l'estuaire (Savoye et al., 2012) et la contribution bactérienne identifiée dans la MOP de la colonne d'eau est donc susceptible de provenir des sédiments. De plus, une étude menée par Abril et al., (1999) met en évidence que les processus de sédimentation/remise en suspension entre le sédiment et la colonne d'eau au sein du bouchon vaseux de l'estuaire de la Gironde accélèrent la dégradation de la MOP. Une première estimation de la biomasse bactérienne contribuant potentiellement à la MOP a été réalisée par Savoye et al., (2012) et représenterait 20% du carbone organique particulaire pour ce système, en lien principalement avec le matériel réfractaire.

Dans les environnements côtiers marins la MOP est influencée par de multiples sources (e.g. Cresson et al., 2012). Les particules en suspension dans la colonne d'eau et disponible à la dégradation bactérienne offrent donc des substrats de nature différente à ces dernières. La présence de bactéries étant reliée à la quantité de particules présentes dans l'eau (Simon et al., 2002), il est donc normal d'observer de plus fortes contribution de ces organismes en lien avec du matériel détritique apporté par les rivières (e.g. Connelly et al., 2016) ou issu de remise en suspension (e.g. Lowe et al., 2014) et ce principalement lors de la période hivernale. Aussi, la présence plus importante de bactéries dans les sédiments en milieu marin est une caractéristique bien connue (Sargent et al., 1987). A Eyrac, les plus fortes proportions d'acides gras bactériens qui apparaissent pendant la saison hivernale semblent être associées à la plus forte remise en suspension de la matière détritique d'origine benthique à cette saison. Au contraire, à Sola, malgré le peu de saisonnalité observée, les marqueurs bactériens semblent être plus présents sur certaines dates de la période estivale. Des études ont montré que les marqueurs d'acides gras d'origine bactérienne peuvent également s'associer avec ceux des communautés phytoplanctoniques, notamment à la suite d'un bloom (e.g. Mayzaud et al., 1989; Najdek et al., 2002; Skeratt et al., 1995). La contribution bactérienne à la MOP en milieu côtier peut donc également dépendre d'une certaine saisonnalité, fortement reliée à la dynamique du phytoplancton. En effet, Mayzaud et al., (1989) ont en effet démontré que la présence d'acides gras marqueurs des bactéries étaient associés aux périodes de croissance cellulaire minimale (phase d'initiation du bloom, début de printemps) ou de sénescence des cellules phytoplanctoniques (post-bloom, période estivale). Aussi, Xu and Jaffé, (2007) ont identifié les marqueurs bactériens en association avec des acides gras de type à moins de 18 carbones de type SFA et MUFA principalement et parfois certains PUFA (20:4 $\omega$ 3) comme témoignant de la dégradation de la matière organique issue du bloom. La dynamique saisonnière du phytoplancton ainsi que de la composition de la MOP étant propre à chaque système, ces paramètres doivent également être pris en compte dans l'évaluation de la contribution bactérienne associée au pool de MOP.

La dynamique des particules dans la colonne d'eau et plus particulièrement le couplage benthique-pélagique est donc à prendre en compte dans les estimations de la

biomasse bactérienne à la MOP, d'autant plus que les bactéries peuvent en effet être associées à différentes sources de matière organique en milieux côtiers (i.e. matériel continental ou d'origine benthique).

## 5. Conclusion

Cette étude révèle la variabilité spatiale et temporelle de la composition en acides gras de la MOP de cinq stations réparties au sein de trois systèmes côtiers aux caractéristiques physico-chimiques et géomorphologiques différentes. Un gradient 'continent-océan' est observé pour les systèmes étudiés. Il oppose les stations estuariennes caractérisées par la dominance de la MOP terrestre associée à une plus forte contribution de SFA et de BFA, aux stations marines dont la MOP plus riche en PUFA, EFA se compose principalement de phytoplancton. Dans l'estuaire de la Gironde, la forte contribution des acides gras bactériens associée à la MOP terrestre est en lien avec les processus de remise en suspension et de formation du bouchon vaseux du au fort hydrodynamisme de l'estuaire. Ceci favorise notamment l'apport de bactéries issues du sédiment dans la colonne d'eau. L'étude de la variabilité temporelle révèle pour certaines stations un schéma saisonnier (Eyrac, pk86) ou s'oppose une période hivernale associée à la remise en suspension de matériel benthique (Eyrac) ou terrestre (pk86PM, pk86BM) et caractérisée par une forte contribution bactérienne, et une période estivale caractérisée par la présence de différentes communautés de producteurs primaires. Pour les autres stations (Sola, pk53, pk30), le schéma saisonnier est moins marqué, voire absent, du fait soit de l'homogénéité temporelle de la composition de la MOP (pk30, pk52), soit de la forte variabilité à courte échelle temporelle (mensuelle/inframensuelle) de la dynamique des sources contribuant à la MOP (Sola).

Les résultats obtenus par le biais des acides gras ainsi que par les modèles de mélange mettent en évidence une évolution spatiale et saisonnière similaire de l'origine et de la composition de la MOP. Ils permettent mettre en évidence un lien entre les acides gras bactériens et les sources terrestres et/ou benthiques, *via* l'hydrodynamique sédimentaire. L'association bactéries-source de matière organique n'est pas systématiquement la même et dépend i) de la saison considérée, ii) des particularités du système quant aux processus

responsables de la dynamique et de la composition de la MOP. Ces deux approches peuvent être utilisés conjointement afin de mettre en évidence un lien qualitatif entre contribution bactérienne et type de source pour un système d'étude donné. Cependant, les observations restent qualitatives et la quantification de la contribution de la biomasse bactérienne dans la composition de la MOP nécessiterait d'autres approches. Une approche statistique pourra être envisagée : mise en relation des résultats de contribution des acide gras et de contribution de sources par des Analyses Multi Factorielles (AMF) ou des modèles linéaires (ceci sera effectué prochainement).

# Chapitre IV : forçages à la composition et à la variabilité spatio-temporelle de la MOP

---

## **Dynamics of particulate organic matter composition in coastal systems: forcing to the spatio-temporal variability at multi-systems scale**

### **1. Introduction**

Particulate organic matter (POM) in coastal systems includes all living (e.g. phytoplankton) and detrital (e.g. faecal pellets) organic material (Harmelin-Vivien et al., 2008; Volkman and Tanoue, 2002). The organic matter (OM) comes from two categories of sources: autochthonous or allochthonous natural and anthropogenic sources. The first one is mainly primary production that occurs in marine surface waters, nevertheless, due to the shallow depth of coastal systems, benthic primary production (i.e. macrophytes fragments, microphytobenthos) can also be a provider of organic matter in the water column (Malet et al., 2008; Miller and Page, 2012; Miller et al., 2013). The second can be imported from the continent mainly through rivers (Bănaru et al., 2007; Tesi et al., 2007a). The multiplicity of sources and their respective dynamic in terms of production, decomposition, transport and burial display a considerable spatial and temporal variability (Volkman and Tanoue, 2002). It results in differences in their relative contribution to the POM pool. Such changes may impact on biogeochemical cycles and cause variations in the quality of the trophic environment available to consumers (Bănaru et al., 2014; Çoban-Yıldız et al., 2006; Darnaude et al., 2004; Dubois et al., 2014; Malet et al., 2008).

To cope with the heterogeneous composition of POM, elemental and isotopic ratios of carbon and nitrogen (C:N,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) associated with mixing models are commonly used to identify the contribution of each source (i.e. end-member) to the mixture. This method has already been used for various marine or estuarine systems: Venice Lagoon, Berto et al., (2013); Bay of Marseille, Cresson et al., (2012); Kowie River (South Africa), Dalu et al., (2016); Arcachon Lagoon, Dubois et al., (2012); Danshuei Estuary (Taiwan), Liu et al., (2007); Bay of Biscay, Liénart et al., (2016). However, there is a recognized need to assess

how environmental conditions force the composition of POM in order to better understand its variability.

Coastal systems are related to the functioning of the ocean but also continent. Thus, they constitute complex and dynamic environments in terms of both nutrient regimes and hydrography (Ostrom et al., 1997). Three environmental forcings are usually considered regarding POM composition: First, primary production is tightly linked with nutrient cycles, temperature and light (Falkowski et al., 1998; Field et al., 1998). Nutrient availability is thus directly affecting phytoplankton production (Chen et al., 2000; Glé et al., 2008). Second, hydrodynamics and sedimentary processes that force on terrestrial organic matter inputs (Goñi et al., 2009; Higuera et al., 2014; Sanchez-Vidal et al., 2013; Sato et al., 2006). These processes may have a critical effect on continental (Lebreton et al., 2016; Sanchez-Vidal et al., 2013) but also benthic POM redistribution (Eyre and Ferguson, 2006; Hochard et al., 2012; Zhang et al., 2007). The two previous forcings strongly depend on meteorological conditions (e.g. storms, rainfalls, floods). The third forcing usually considered is climate. However, these forcings are not independent. For example, climatic variations (i.e. rainfall) may locally control hydrodynamics (i.e. river flows) that is tightly linked with sedimentary processes (i.e. deposition/resuspension). Consequently, changes in forcings can affect POM composition at different spatial and temporal scales.

To highlight forcings to POM composition, many studies use environmental parameters as proxies of forcings. As an example, river flows and salinity are used proxies of hydrodynamic processes (i.e. indicators of freshwater inputs) and potentially force on continental OM inputs (Goñi et al., 2009; Lebreton et al., 2016). Also, turbidity or concentration of suspended particulate matter can be used as a proxy of river inputs or resuspension processes that may also limit primary production (e.g. Alpine and Cloern, 1988). This first approach usually consists in roughly eye-estimation of the relationship between the variable and POM characteristics. In other thematic areas such as ecology or community ecology, statistical approaches are more commonly used: multivariate analyses are performed to investigate the significance of the relationship between a variable and environmental factors as for example multiple linear regressions, Principal Component

Analyses (PCA), Hierarchical Ascendency Classification (HAC) or Redundancy Analysis (RDA) (David et al., 2012, 2007; Tortajada et al., 2011).

POM composition has been quantified by using mixing models based on  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and C:N for twelve systems (nineteen stations) distributed along the three French maritime façades in two previous papers (Liénart et al., 2016, Liénart et al., submitted). Over the 12 systems, these studies show a large spatial variability in POM composition from estuarine systems dominated by terrestrial POM and marine systems dominated by phytoplankton with the occurrence of diazotrophs in Mediterranean systems. Also, at local scale, seasonal variability was observed. Assumptions of the forcings responsible for this spatial and temporal variability were given. Based on these results, the present study investigates how environmental parameters force the composition of POM using multivariate analysis (redundancy analysis and regionalization method). This work raises three questions: 1) What are the different forcings to POM composition at multi-system scale? 2) What are the forcings to seasonal variability of POM composition at local scale? 3) Does it exist a typology of functioning of these systems based on POM composition and its related variations? Spatial and temporal variability are considered over the large gradient of systems.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Study sites**

Nineteen stations belonging to twelve systems distributed along the French coastline ( $42^\circ\text{N} - 51^\circ\text{N}$ ,  $4^\circ\text{W} - 7^\circ\text{E}$ ; Fig. IV. 1) were studied. Four systems are located along the English Channel: the eastern littoral of the English Channel (stations Côte and Large near Wimereux), the Bay of Seine (station Luc/mer), the Normand-Breton Gulf (station Bizeux near Dinard) and the western littoral of the English Channel (stations Estacade and Astan near Roscoff). One system is located in the Iroise Sea, at the interface between the English Channel and the Atlantic Ocean: the marine end of the Bay of Brest (station Portzic). Four systems are located along the Atlantic coast: the Pertuis Charentais Sea (station Antioche near La Rochelle), the Gironde estuary (stations pk30, pk52 and pk86), the Arcachon lagoon (stations Comprian, Eyrac and Bouée13) and the South-Eastern littoral of the Bay of Biscay

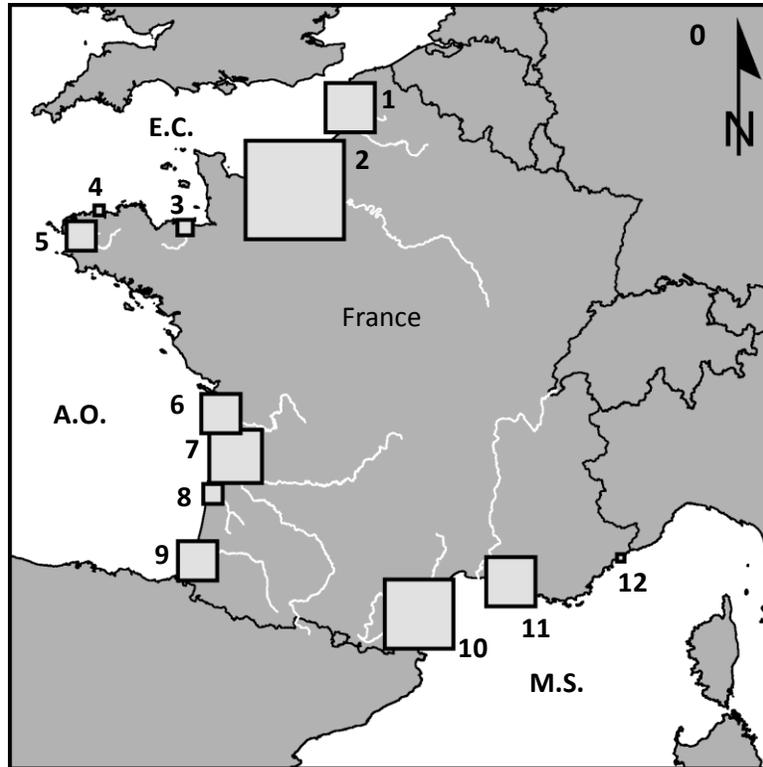
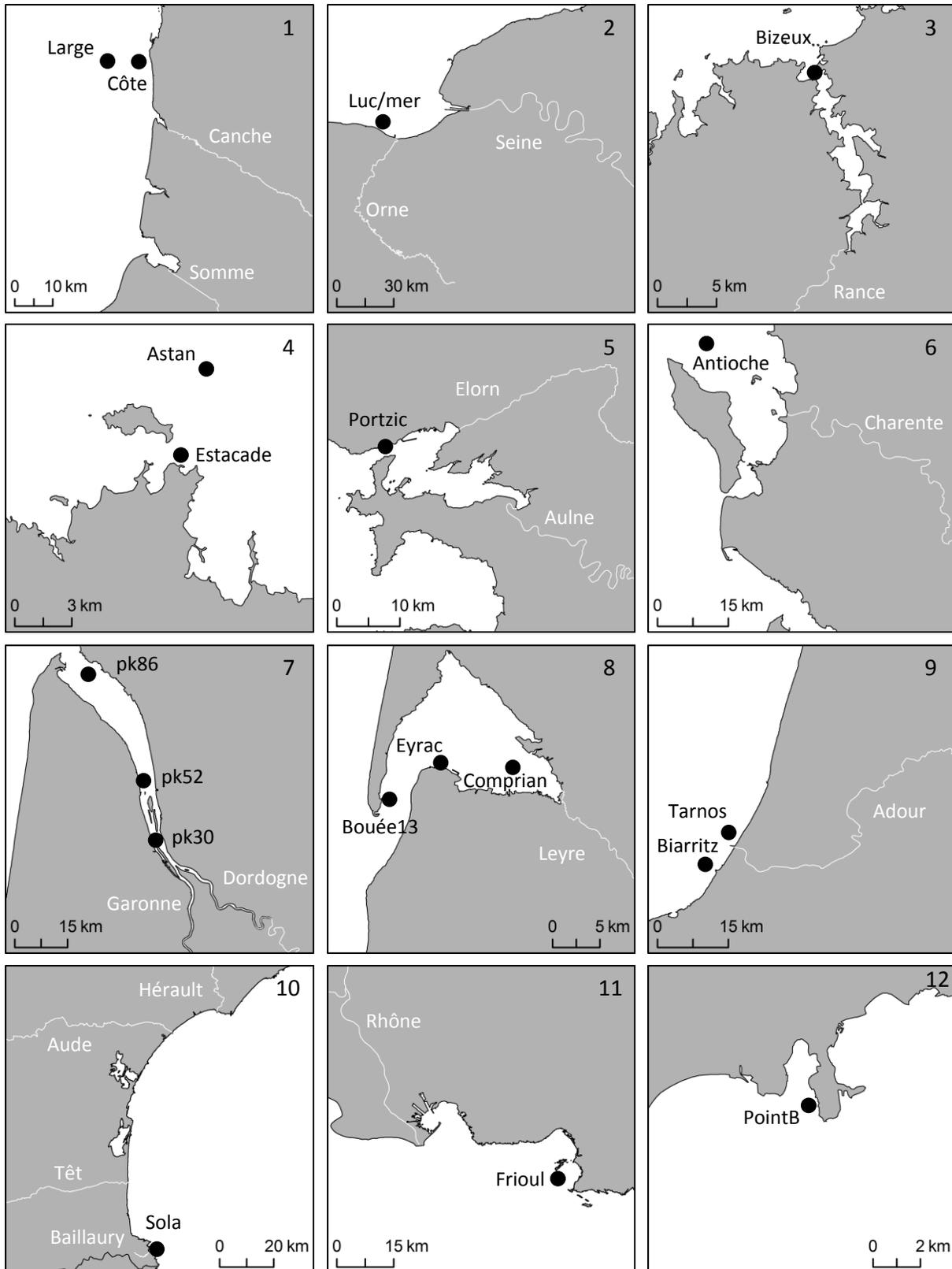


Figure IV. 1 (two pages): The twelve systems (in insets numbered from 1 to 12) grouping the nineteen studied stations (black circles) along the French maritime façades (E.C.: English Channel, A.O.: Atlantic Ocean and M.S.: Mediterranean sea). 1. Eastern English Channel, 2. Bay of Seine, 3. Normano-Breton Gulf, 4. Western English Channel, 5. Bay of Brest, 6. Charentais Sounds, 7. Gironde Estuary, 8. Arcachon Lagoon, 9. South-East of the Bay of Biscay, 10. Bay of Banyuls, 11. Bay of Marseille, 12. Bay of Villefranche. Rivers are represented in white.



(stations Tarnos and Biarritz)). At last, three systems are located in the Mediterranean Sea: the Bay of Banyuls-sur-mer (station Sola), the Bay of Marseille (station Frioul) and the Bay of Villefranche-sur-mer (station PointB). Among the twelve systems, four were sampled at two to three stations distributed along a continent-to-ocean gradient (Fig. IV. 1).

The twelve systems are distributed over a latitudinal gradient and exhibit different geomorphological shapes (open coastal systems, bays, lagoon, estuary) and size (surface area ranges from few to thousands of km<sup>2</sup>). This offers the opportunity to study numerous environmental and ecological gradients of forcings (Table IV. 1). Similarly these twelve systems are distributed along a trophic gradient from oligo- to eutrophic systems. This illustrates the nutrient impact on primary production. Turbidity (mean SPM concentration ranges between milligrams and grams per litre), freshwater influence (mean salinity ranges from 0 to 38), tidal regime (from micro- to megatidal systems) or water column height (from 5 to 80m) are considered as proxies of hydrodynamics and sedimentary processes. Climate is estimated by mean winter and summer water temperature that range from 5 to 12°C and from 17 to 28°C, respectively, etc.

All stations but the South-Eastern littoral of the Bay of Biscay (Tarnos and Biarritz) are weekly to ca. monthly monitored since 1997 for physical, chemical, biogeochemical and biological parameters within the scope of the SOMLIT (Service d'Observation en Milieu Littoral), the French Coastal Monitoring Network (<http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr/fr/>). The overall aim of the SOMLIT is to assess the long term evolution of coastal systems and to discriminate climate from local anthropogenic forcings (Goberville et al., 2010). Tarnos and Biarritz stations were monitored ca. monthly to sub-monthly for one year as part of a French regional program (PERMALA-LIGA).

System	Type of system	Stations	Depth at the sampling station (m)	Study period	Sampling frequency	Tidal range (m)	Considered rivers	Annual flow rates ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ) over the study period
Easter-English Channel	littoral system	<b>Côte, Large</b>	21 ; 50	2010-2014	bi-monthly	macrotidal	Somme, Canche	35 ; 12
Bay of Seine	open bay	<b>Luc/mer</b>	5	2009-2013	bi-monthly	macrotidal	Seine, Orne	486 ; 22
Normano-Breton Gulf	ria semi-fermée	<b>Bizeux</b>	25	2012-2014	bi-monthly	megatidal	Rance	1.7
Western English Channel	littoral system	<b>Estacade, Astan</b>	11 ; 60	2009-2014	bi-monthly	macrotidal	-	-
Bay of Brest	semi-enclosed ria	<b>Portzic</b>	10	2008-2014	weekly	macrotidal	Aulne, Elorn	24 ; 6.1
Charentais Sounds	semi-enclosed sound	<b>Antioche</b>	40	2011-2014	bi-monthly	macrotidal	Charente, Gironde	100 ; 764
Gironde Estuary	estuary	<b>pk30, pk52, pk86</b>	8 ; 7 ; 8	2007-2014	ca. monthly	macrotidal	Gironde	764
Arcachon Lagoon	semi-enclosed lagoon	<b>Comprian, Eyrac, Bouée13</b>	6 ; 8 ; 25	2009-2014	bi-monthly	mesotidal	Leyre	17
South-East of the Bay of Biscay	littoral system	<b>Tarnos, biarritz</b>	30 ; 30	june 2013 june 2014	monthly to bi-weekly	mesotidal	Adour	480
Bay of Banyuls	open bay	<b>Sola</b>	27	2010-2014	bi-monthly	microtidal	Têt, Rhône, Aude, Hérault, Baillaury	8.6 ; 1619 ; 31 ; 34 ; mediterranean oued
Bay of Marseille	open bay	<b>Frioul</b>	60	2009-2014	bi-monthly	microtidal	Rhône	1619
Bay of Villefranche	semi-enclosed bay	<b>PointB</b>	80	2010-2013	weekly	microtidal	Paillon	-

English Channel

Atlantic Ocean

Mediterranean sea

Stations	Water temp. (°C)	Salinity	i_sal	Suspended particles (mg.L <sup>-1</sup> )	Nitrate in winter (µM)	Ammonium (µg.L <sup>-1</sup> )	Phosphates (µg.L <sup>-1</sup> )	Chlorophyll a (µg.L <sup>-1</sup> )	Particulate organic carbon	POC:Chl a	Trophic status	% SOC
<b>Côte, Large</b>	5-20	33-35	0.964 - 0.980	0.5-5	5-30	0-4	0-1.5	0.5-10	312;205	119; 158	mesotrophe	1.8
<b>Luc/mer</b>	5-20	30-34	0.915	1-100	30-45	0.05-7	0-2	0.3-15	633	280	mesotrophe	2.8
<b>Bizeux</b>	8-19	33-35	0.972	0.4-20	≈ 30	0.01-2	0-0.7	0.3-5	220	194	mesotrophe	2.0
<b>Estacade, Astan</b>	8-17	34.5-35.5	0.991 - 0.992	0.2-13	9-12	0.05-1	0.05-0.5	0.2-4	115;112	220; 175	mesotrophe	3.8
<b>Portzic</b>	8-18	33-35.5	0.975	0.2-20	20-30	0.1-2	0-0.5	0.2-6	175	269	mesotrophe	4.6
<b>Antioche</b>	6-21	30-35	0.950	1-15	20-25	-	0-0.7	0.2-5	248	184	mesotrophe	3.7
<b>pk30, pk52, pk86</b>	5-25	0-31.5	0.024 - 0.724	5-1000	60-200	0-6	0-10	0.3-10	800 - 8000	750 - 4800	eutrophe	3.9
<b>Comprian, Eyrac, Bouée13</b>	5-25	20-35.5	0.880 - 0.915 - 0.968	0.3-20	7-50	0.05-15	0.01-1.5	0.1-7	325;323;362	268; 241; 291	mesotrophe	8.2
<b>Tarnos, biarritz</b>	11-23	31-35	0.838 - 0.775	0.2-20	10-25	0.08-5	0.06-1.4	0.2-5	279;255	217; 280	mesotrophe	3.2
<b>Sola</b>	8-25	34-38.5	0.981	0.1-7	2-6	0.005-0.8	0-0.3	0.05-4	109	382	oligotrophie modérée	4.3
<b>Frioul</b>	12-26	34.5-38.5	0.989	0.1-5	0-6	0.005-2	0-0.2	0-3	63	200	oligotrophe	4.4
<b>PointB</b>	12.5-28	36.8-38.5	0.988	0.5-40	0.5-4	0-0.3	0-0.3	0.05-2.5	118	610	oligotrophe	2.6

Table IV. 1 (two pages): Characteristics of the twelve studied systems. Temp.: temperature, i\_sal: salinity index (see 2.4.1 for calculation), POC:Chla : particulate organic carbon to chlorophyll a ratio, % SOC : soil organic carbon percentage.

## 2.2. Scientific strategy

The contribution of each source to the POM pool of the nineteen stations was quantified in two previous studies (Liénart et al., 2016; Liénart et al., submitted). The possible organic matter sources contributing to coastal POM composition considered in these articles were phytoplankton, diazotrophs, continental POM (riverine phytoplankton + terrestrial POM), anthropogenic POM and/or benthic (macrophytes + microphytobenthos) POM. Riverine and terrestrial POM were considered as two distinct sources in the Gironde estuary only.

For all systems, forcings to the composition of coastal POM composition were identified and environmental parameters were selected as proxies to explain the variability in the processes (Table IV. 1). The selected forcing were divided in two categories; the 'variant forcings' that vary seasonally over the annual cycle (e.g. nutrient concentrations, river flow, temperature) and the 'invariant forcings' that do not vary over time (e.g. depth of the station, latitude). Redundancy of parameters has been minimized by previous examinations of between-parameter correlations.

Among the available environmental parameters, were selected as proxies of variant forcings salinity, river flow, water temperature, nutrients (ammonium, nitrates, phosphates), suspended particulate matter (SPM) and POC:Chl $a$  ratio. Salinity and river flow were used as proxies of river hydrodynamic processes driving freshwater and continental/terrestrial POM inputs. Water temperature and nutrients availability are, among other, controlling factors of primary production (Chen et al., 2000; Cloern, 1996; Philips et al., 2002). Thus, ammonium (NH $_4^+$ ) nitrates (NO $_3^-$ ) and phosphates (PO $_4^{3-}$ ) were considered in the present study. Silicates were not selected because of their strong correlation with nitrates. Also, nutrients can be a sign of freshwater inputs or remineralization processes (Dodds, 1993). Water temperature was used a proxy of meteorological conditions and follows seasonal variations. In coastal systems, suspended particulate matter (SPM) is a proxy of sedimentary hydrodynamics processes. Finally, POC:Chl $a$  ratio indicates whether it is an input of degraded (e.g. terrestrial) *versus* non-degraded (i.e. phytoplankton) OM.

As invariant forcings, latitude was used as a proxy of local climate. The depth of the water column was selected as a proxy of sedimentary hydrodynamics processes and so on of benthic contribution due to the proximity to this source. The distance to the river mouth was also considered as a proxy of river POM inputs depending on the proximity of the station. Finally, the percentage of soil organic carbon of the watersheds (% SOC) was considered for each station. This latest parameter was selected as a proxy of possible continental OM flushed from the watersheds into the river and estuaries.

Because a single parameter can be a proxy of several processes, combining parameters allows identifying which processes are influencing POM composition. For example, SPM concentrations can indicate either the resuspension of benthic material but also a contribution of particles from rivers in the systems subject to these two sources. Otherwise, SPM is an indicator of phytoplankton. Therefore, source discrimination is done according to POC:Chl $a$  ratio which is an ubiquitous parameter. Depending on its value, POC:Chl $a$  ratio indicates contribution in 'alive' or non-degraded phytoplankton (< 200 g.g<sup>-1</sup>) or degraded material from resuspension or river inputs (> 200 g.g<sup>-1</sup>) (Savoie et al., (2003) and references therein). Similarly, nutrient concentrations may be a proxy of river inputs when associated with river flows.

### **2.3. Data bases**

POM compositions of the nineteen stations were quantified in two previous articles; one about the South-Eastern littoral of the Bay of Biscay (Tarnos and Biarritz stations;(Liénart et al., 2016)) and the second investigating the seventeen SOMLIT stations (Liénart et al., submitted). Temperature, salinity, nutrients, SPM, POC and Chllorophyll  $a$  concentrations, depth of the station and latitude were acquired from the SOMLIT website (<http://somlit.epoc.u-bordeaux1.fr/fr/>) for all stations excepted the two of the South-Eastern littoral of the Bay of Biscay that were independently monitored by a regional program. River flows were obtained thanks to BanqueHydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>) and Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse. Data of percentages of soil organic carbon were obtained thanks to a study of Aksoy et al., (2016).

## 2.4. Data treatment and statistical analyses

POM composition was calculated in terms of carbon concentration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) by multiplying the date to date relative contributions of sources, quantified in Liénart et al., (2016) and Liénart et al., (submitted), by the particulate organic carbon (POC) concentrations ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

For statistical analyses performed on each station independently, concentration data ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) were used (i.e. seasonality index, see 2.4.2 and local scale RDAs, see 2.4.3). For a better comparison of the contribution of a given source to the POM between the nineteen stations, multi-systems analyses were performed on proportion data (%) in addition to concentration data ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (i.e. multi-systems RDAs, see 2.4.3 and regionalization method, see 2.4.4).

Statistical analyses were performed with the R software (<http://cran.r-project.org/>, R development core team 2009).

### 2.4.1. Pre-treatment of environmental data

Environmental parameters used as proxies of forcings were pre-treated as described below 1) to better integrate seasonal variability over the sampling period in local-scale analyses and 2) to homogenise the inter-systems variability in multi-system scale analyses.

River flows ( $Q$ ;  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ) were integrated over the 14 days preceding the sampling date of coastal POM, i.e. over the mean time lapse between two samplings. When more than one tributary was considered for a given system, river flows values were weighted by the distance to river mouth ( $Q_{\text{RiverW}}$ ; Eq. (1)).

$$Q_{\text{RiverW}} = ((Q_{\text{river1}} \cdot D_{\text{river1}}) + (Q_{\text{river2}} \cdot D_{\text{river2}})) / (D_{\text{river1}} + D_{\text{river2}}) \quad \text{Eq. (1)}$$

Where  $Q$  is the river flow ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ) and  $D$  is the distance from the river mouth to the sampling station (km).

To avoid artificial discrimination in statistical analysis based on salinity disparities between Mediterranean (38 mean annual value) vs English Channel and Atlantic Ocean

(34 mean annual value) systems, a salinity index ( $i_{sal}$ ; Table IV. 1) was defined as following: the mean salinity value of each station was divided by the maximal value of the respective maritime façade (38.4 for Mediterranean façade, 35.5 for English Channel and Atlantic Ocean façades).

#### 2.4.2. Seasonality

An index of seasonality was defined in order to identify and compare seasonal patterns of the contribution of each organic matter sources at each station: the coefficient of determination ( $R^2$ ) of the best fit between the data and a sinusoidal model. The  $R^2$  compares the cyclicity of sources between stations: the higher is the  $R^2$ , the greater is the seasonality of the given source. Data used are monthly mean concentrations (annual mean cycle) computed for each source and station. Missing months were extrapolated from previous and following months.

Sinusoidal models (Eq. (2)) were fitted to the annual mean cycle using a least-squares non-linear regression ('nlsLM' (Nonlinear Least Squares) function of the {minpack.lm} 1.2-0 version package).

$$S = a \cdot \sin(2\pi/T \cdot t + d) + b \quad \text{Eq. (2)}$$

Where  $S$  is the contribution of OM source,  $a$  is the half-amplitude,  $T$  the period (12 or 6 months),  $t$  the time,  $d$  the shift of the model compared to the y-axis and  $b$  the average.

The period used for the models was a 12 or 6 month period because usually, seasonal variations occur over an annual cycle (12-month period). As an example phytoplankton blooms typically occurs every year in spring. However, periods can be shifted in time and the 6-month period may be more representative to describe the process. Also, some processes may happen on a 6-month period. The increase of river flows may occur in spring during snow melting upstream or in autumn during strong rainfall events.

The coefficient of determination ( $R^2$ ) was calculated by repeating the following protocol for each source contribution and station: A first sinusoidal model was fitted on

data with a 12 or 6 month period ( $T$ ). 1) If the total model or half-amplitude ( $a$ ) of the equation were not significant ( $p$ -value  $> 0.05$ ) then the source was not characterized by a seasonal cycle and the  $R^2$  of this model was selected. 2) If the total model and half-amplitude ( $a$ ) of the equation were significant ( $p$ -value  $< 0.05$ ), then a second sinusoidal model was fitted on residuals from the first model with a 6 or 12 month period ( $T$ ) according to the first model. 2.1) If the half-amplitude ( $a$ ) of the second model was not significant, then seasonality was modelled by a 'one sinus equation' and the  $R^2$  from the first model was selected. 2.2) If the half-amplitude ( $a$ ) of the second model was significant, both sinusoidal equations were summed to form a 'two sinus equation' model. The  $p$ -value of the two sinus model must be significant to select this  $R^2$  as seasonal index.

### **2.4.3. Forcings at local and multi-system scales**

To elucidate patterns in the contribution of each source to the POC composition in relation with forcing parameters, a constrained form of linear ordination was used: the Redundancy Analysis (RDA) ('dudi.pca' and 'pcaiv' function of the {ade4} 1.7-2 version package).

This analysis allows to quantify the statistical link between the composition of POM (response variable) and environmental parameters (explanatory variables) considered as proxies of environmental forcings.

This analysis summarizes multiple linear regression between components of response variables that are explained by a set of explanatory variables. A matrix of the fitted values of all response variables generated through multiple linear regression is then subject to principal component analysis. RDA can be considered as a constrained version of principal components analysis (PCA), wherein canonical axes - built from linear combinations of response variables - must also be linear combinations of the explanatory variables (i.e. fitted by multi-linear regression). The RDA generates one ordination in the space defined by the matrix of response variables and another in the space defined by the matrix of explanatory variables. Residuals generated by the multi-linear regression step, which yield non-canonical axes, may also be ordinated. Detailed information is available in Legendre and Legendre (1998).

RDAs were performed at two scales. 1) At multi-system scale including for all stations mean annual values integrated over time of source contribution, variant and invariant forcings. Multi-system RDAs were performed four times, on i) concentrations and ii) proportions of sources both with and without the Gironde estuary. 2) At local scale including for a given station, date to date source concentration data and variant forcings.

#### 2.4.4. Typology of systems

In order to achieve a geographical typology of stations based on their POM composition, a regionalization method adapted from Souissi et al., (2000) was performed. This method based on multivariate cluster analysis (Fig. IV. 2) shows its interest by integrating spatial variability but also seasonal variations specific to each site. The robustness of the regionalization method has already been demonstrated in previous studies in the field of marine ecology (Modéran et al., 2010; Tortajada et al., 2011).

The analysis was performed on a contingency matrix (22 stations x 6 sources x 12 months) computed from average monthly values of sources. For each month, a dendrogram was performed with 10 cut-off levels considered. Then, for each cut-off level, similarities between stations were identified within the 12 monthly dendrograms. Finally, global similarities between stations were computed by a fuzzy clustering technique that returns probabilities of membership for each station in each cluster.

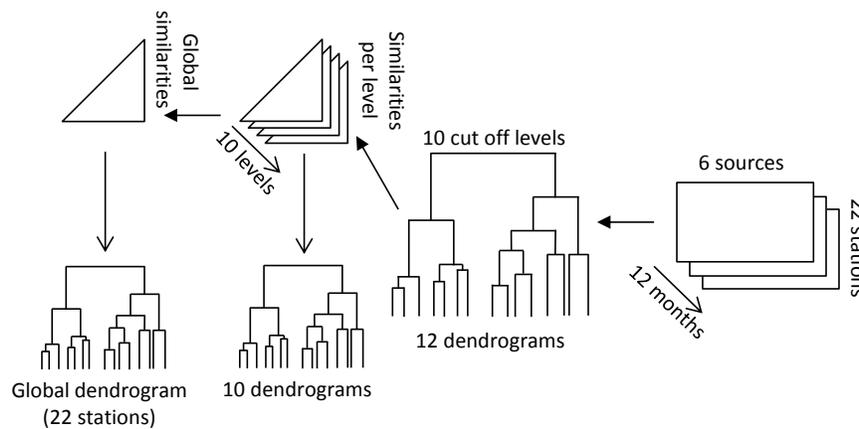


Figure IV. 2: Summary diagram of the steps of the regionalization method (from Souissi et al., 2000) from contingency tables (station x sources) of each month to the final global cluster. In the present study, 10 cut off levels were considered.

### 3. Results

#### 3.1. Annual POC concentrations and composition

Mean annual concentrations of particulate organic carbon (POC) ranges from ca. 60 to 600  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for overall marine stations and from ca. 800 to 8000  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for the Gironde estuary (Fig. IV. 3). For the marine stations, the Mediterranean Sea exhibits POC concentrations from ca. 60 to 115  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and the stations of the two other façades from ca. 115 to 400  $\mu\text{g.L}^{-1}$  except Luc/mer that reaches 600  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Overall, the POM pool of the coastal systems is highly dominated by phytoplankton, with the exception of the Gironde estuary (Fig. IV. 3). Indeed, in this system, POM is composed by 93% of terrestrial material and phytoplankton mean contribution amounts only 7%. The coastal POM of the other studied systems (i.e. marine systems) is largely dominated by phytoplankton (84% in average). Depending on station, continental contribution varies from 0% (Astan, Estacade) to 20% (Biarritz), benthic contribution (i.e. macrophytes and microphytobenthos) from 0% (Côte, Large, Antioche, Bouée13 and Mediterranean stations) to 19% (Comprian), diazotrophs contribution from 10% to 17% in the Mediterranean stations, and anthropogenic contribution from 5% (Biarritz) to 6% (Frioul).

#### 3.2. Seasonal variability of POC composition

Seasonality was investigated for each station and source over the mean annual cycle and similar seasonal pattern of POC concentrations are observed for most of the sources (Fig. IV. 4, A, B and C). Within the Gironde estuary, terrestrial POC exhibits a maximum concentration in autumn/winter (from October/November to February/March; e.g. pk52LT and pk30LT) (Fig. IV. 4). Phytoplankton seasonal pattern is different for pk86 and the two other stations. At pk86 (HT and LT), maximum POC concentration appears in winter (February/March) and summer (May to July/August) essentially. At pk52 and pk30 (HT and LT) the maximum POC concentration also appears in winter (February/March) but the summer maximum is much smaller or even does not appear (Fig. IV. 4).

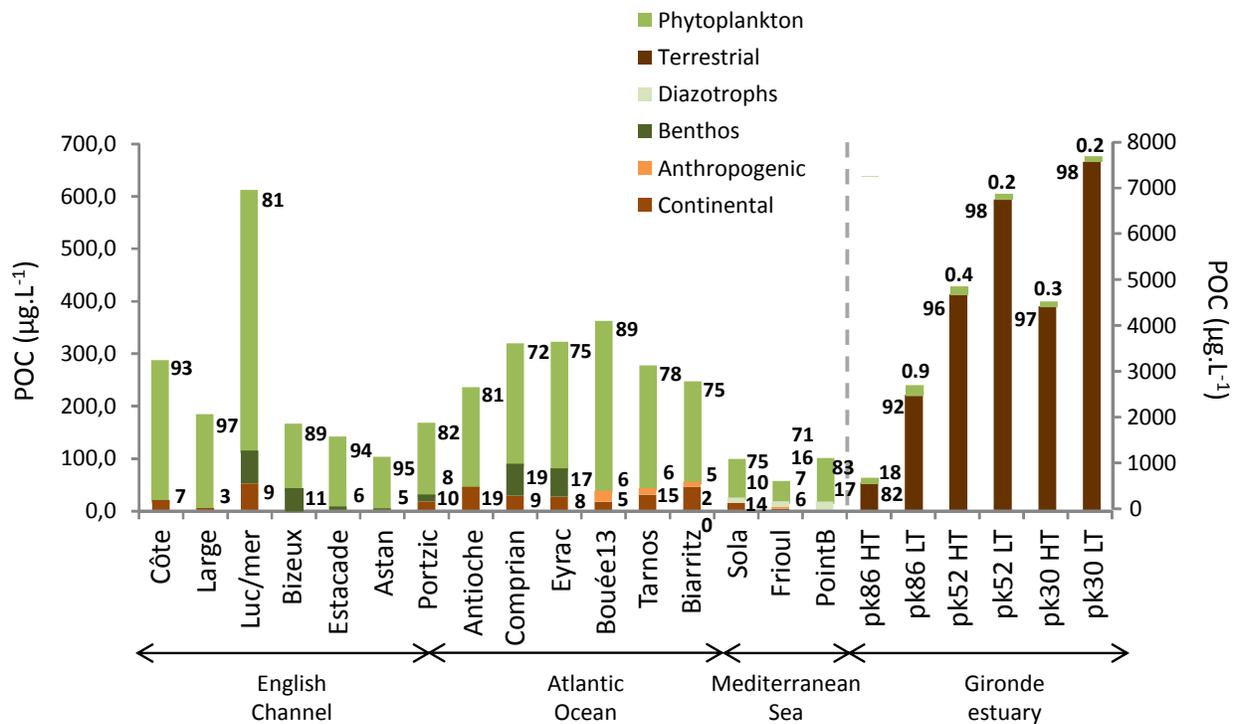


Figure IV. 3: Mixing model annual mean values in POC concentration of each source integrated over time for each station. The three stations of the Gironde (High and Low tides) estuary have been integrated over space in order to get a picture at the system scale. Values associated to the histograms are mean model annual values in proportion of each source (%) integrated over time for each station (see. Liénart et al., submitted).

Depending on the station, maximum phytoplankton POC concentration appears in late winter (e.g. Luc/mer, Bouée13), in spring (e.g. Bizeux, Portzic, Sola) and/or in summer (e.g. Antioche Eyrac) (Fig.IV. 4). In addition, some stations show an additional peak in autumn (PointB, Sola). Seasonal variations in diazotrophs POC concentration seem to exist but are specific to each station. Sola and Frioul exhibited a maximum concentration in late winter early spring whereas for PointB it is in summer. Also, Frioul shows a second peak in late summer, early autumn. Continental POC concentration is for most of the stations higher during winter (from October/November to March/April; e.g. Portzic, Antioche, Bouée13). Sometimes, the maximum is shifted to late autumn or early spring (Frioul, Large). Some stations exhibit a second peak in summer (Comprian, Biarritz, Sola) but three of them

reveal their maximum continental POC concentration during this period (Côte, Bizeux, Eyrac). Benthic POC concentration is the highest in autumn/winter, but few stations also exhibited large peaks in spring or summer (Bizeux, Portzic) or small ones in spring (Comprian, Eyrac). Finally, anthropogenic source exhibits no seasonal patterns. POC concentrations show maximum values randomly all over the annual cycle. Only Frioul exhibits a maximum concentration in late winter.

The index of seasonality ( $R^2$ ) was computed for each source and each station (Fig.IV. 5). For each maritime façade, average index of seasonality (Fig. IV 5) ranges between 46% for the Atlantic façade and 59% for Mediterranean Sea. However, all façades exhibit a large variability of the  $R^2$  between stations (e.g. from 33 to 60% for the Atlantic façade). Some stations reveal a very seasonal pattern for almost all sources (> 60% for Portzic, Estacade and pk52HT) whereas other show no or low seasonality (<40% for Eyrac and Biarritz). Seasonality is more station-specific than façade-specific. Considering the different sources, the index of seasonality is high for the pelagic primary producers (phytoplankton and diazotrophs, 65% and 57% respectively) in marine systems as well as for terrestrial source in the Gironde estuary (72%). Benthic and continental sources exhibit the same values of the index of seasonality (49% each). No seasonal patterns appear for anthropogenic source that is characterized by a low index of seasonality (26%) except in Frioul.

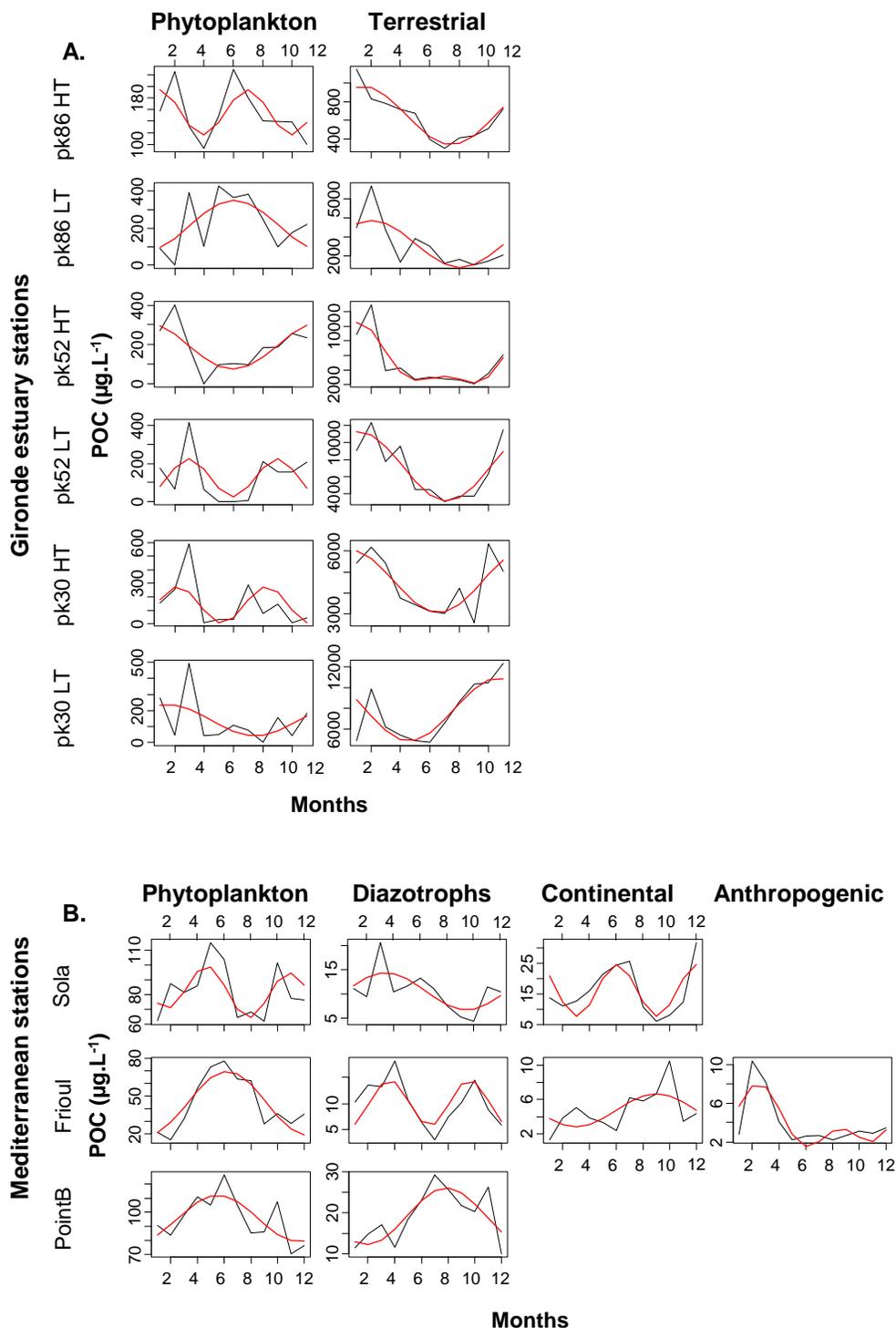
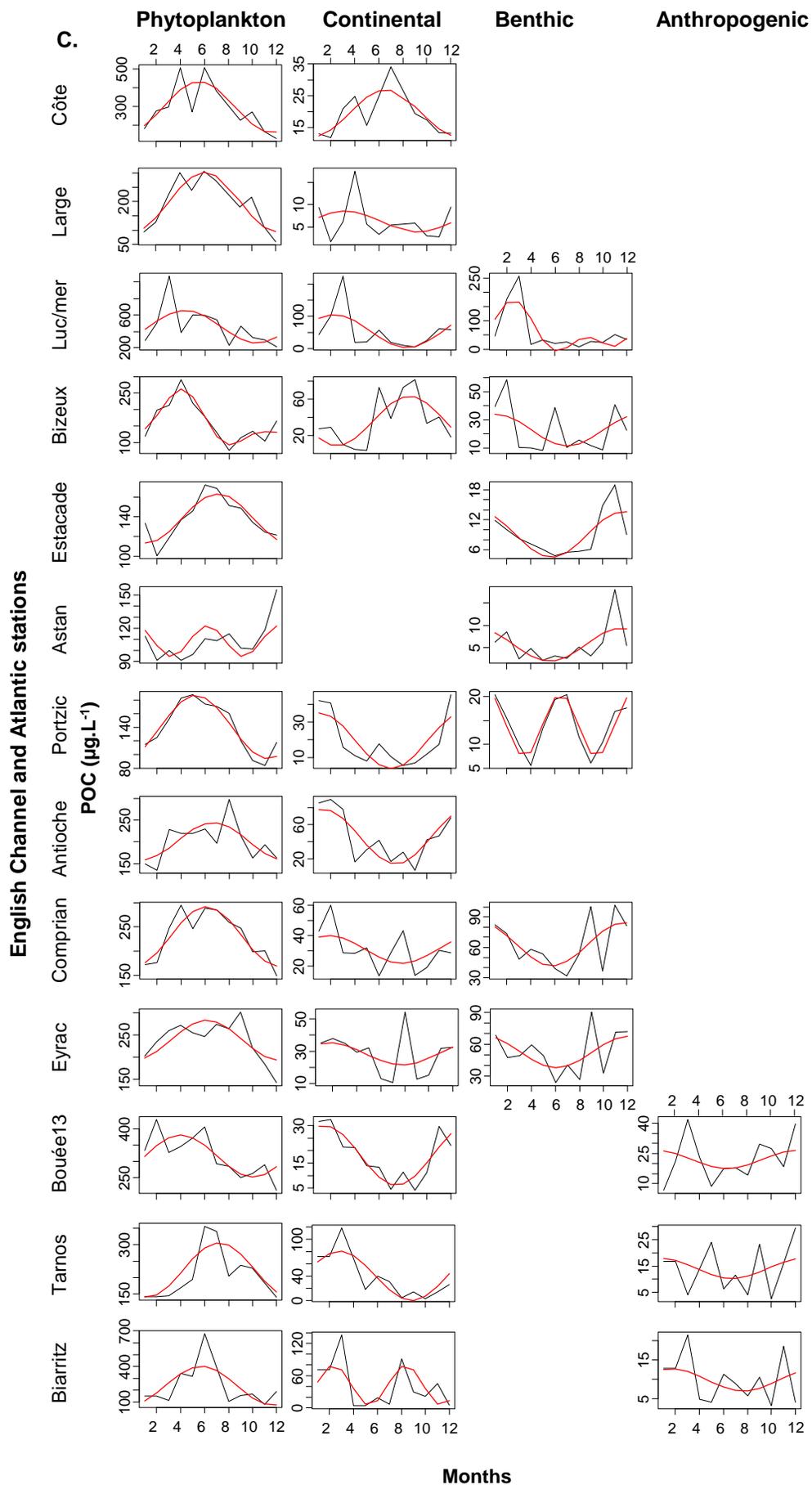


Figure IV. 4. A, B, C (two pages). Mean annual cycle (black line) of the different sources (for each month, mean POC concentration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) calculated over the time series) for each station. The red line is the sinusoidal model fitted to the mean annual cycle using a least-squares non-linear regression. (see 2.4.2). Scales of POC concentrations are different for each source and stations. A. Gironde estuary stations, B. Mediterranean stations, C. English Channel and Atlantic stations.



	Phyto.	Diazo.	Conti.	Bent.	Anthro.	Terr.	mean R <sup>2</sup>
English Channel	Cote	*	-	*	-	-	0,65
	Large	*	-	ns	-	-	0,49
	Luc	*	-	*	*	-	0,47
	Bizeux	*	-	*	*	-	0,56
	Estacade	*	-	-	*	-	0,69
	Astan	*	-	-	*	-	0,38
	Portzic	*	-	*	*	-	0,81
Atlantic Ocean	Antioche	*	-	*	-	-	0,60
	Comprian	*	-	ns	*	-	0,50
	Eyrac	*	-	ns	ns	-	0,33
	Bouee13	*	-	*	-	ns	0,48
	Tarnos	*	-	*	-	ns	0,50
	Biarritz	*	-	*	-	ns	0,35
Med. Sea	Sola	*	*	*	-	-	0,56
	Frioul	*	*	*	-	*	0,61
	PointB	*	*	-	-	-	0,60
Gironde estuary	pk86HT	*	-	-	-	*	0,65
	pk86LT	*	-	-	-	*	0,48
	pk52HT	*	-	-	-	*	0,69
	pk52LT	ns	-	-	-	*	0,55
	pk30HT	*	-	-	-	*	0,48
	pk30LT	ns	-	-	-	*	0,45
	mean R <sup>2</sup> (mar. stn)	0,65	0,57	0,49	0,49	0,26	-
mean R <sup>2</sup> (est. stn)	0,39	-	-	-	-	0,72	

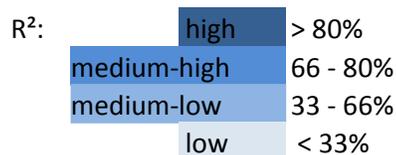


Figure IV. 5: Coefficient of determination (R<sup>2</sup>) of the best fit between the mean annual cycle and the sinusoidal model (Fig. IV. 4), for each station and each source. The gradient of blue color illustrates the R<sup>2</sup> value. \*: significant fit between the model and data, 'ns' : non-significant fit between model and data, Med. : Mediterranean

#### 4. Discussion

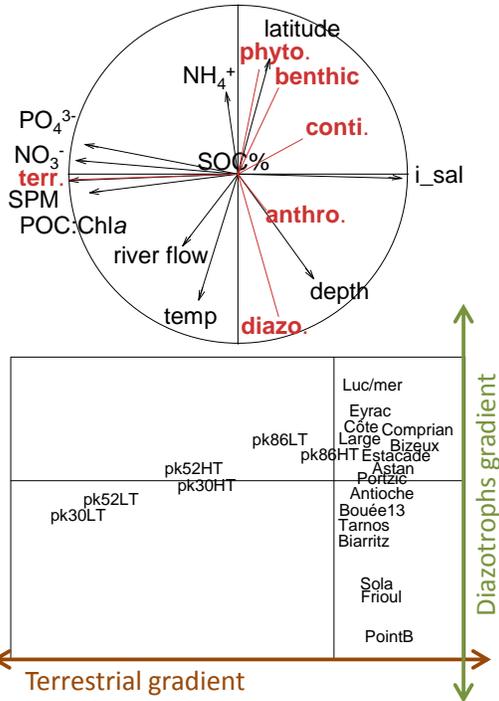
##### 4.1. Large scale forcing: a multi-system overview

Redundancy Analyses (RDA) have been performed including all stations (mean annual values) in order to determine which forcings may explain the contribution of

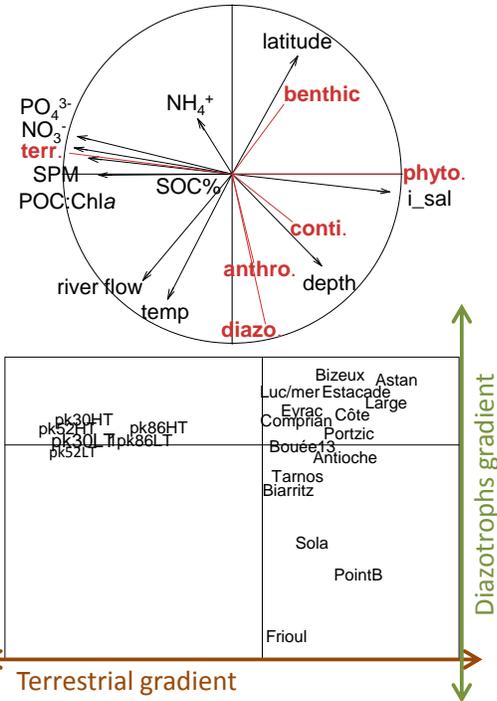
sources to POM composition. The analyses have been performed on both concentration (Fig. IV. 6, A and C) and percentage (Fig. IV 6, B and D) of POM sources. For each dataset, two RDA have been performed including (Fig. IV 6, A and B) and without including the Gironde estuary (Fig. IV 6, C and D). The three stations of the Gironde estuary have been considered for high and low tides separately. The comparison between projections of the sources and forcing parameters reveal three gradients of POC depending on the data sets: 1) a gradient of terrestrial POC, 2) a gradient of diazotrophs POC and/or 3) a gradient of phytoplankton POC. For the four RDAs, the adjusted  $R^2$  was between 0.47 and 0.67.

The gradient of terrestrial POC is represented on axis1 of the two RDAs that includes the estuarine stations (Fig. IV. 6, A, B). It opposes the stations of the Gironde estuary, characterized by a large amount/proportion of terrestrial POC and the other marine stations where POC is largely composed of phytoplankton. On Fig. IV. 6, A, an upstream-downstream gradient of estuarine stations can be observed on axis1: station located at the mouth of the estuary (pk86 at high tide) being closer to marine stations. About 75% of the projection of the sources is explained by environmental parameters on the two RDAs. Associated to this first gradient, high POC:Chl $a$  ratio, high SPM and nutrient concentrations and low salinities characterize the estuarine stations. Contrarily, marine stations are associated with high salinities and low POC:Chl $a$  ratio reflecting the major contribution of phytoplankton to POM composition in marine waters. According to our knowledge, no study compares forcings of POM composition of estuarine *versus* marine systems. However estuaries provide a gradient of terrestrial contribution allowing the comparison of riverine and marine ends. More generally, estuaries subject to strong tidal forcing are characterized by high SPM concentrations and a long term accumulation of particles (Middelburg and Herman, 2007) leading to turbidity maximum zones. In the Gironde estuary, the large SPM concentrations associated with high POC:Chl $a$  ratio indicate strong hydrodynamic sedimentary processes (deposition, resuspension) in the upstream estuary (especially pk30 and pk52). In this area, the high turbidity of the estuary likely leads to light limitation for phytoplankton growth. Turbidity decreases along the estuary (associated with the increase of salinities) partly due to a dilution of the particles allowing phytoplankton production in the upstream area.

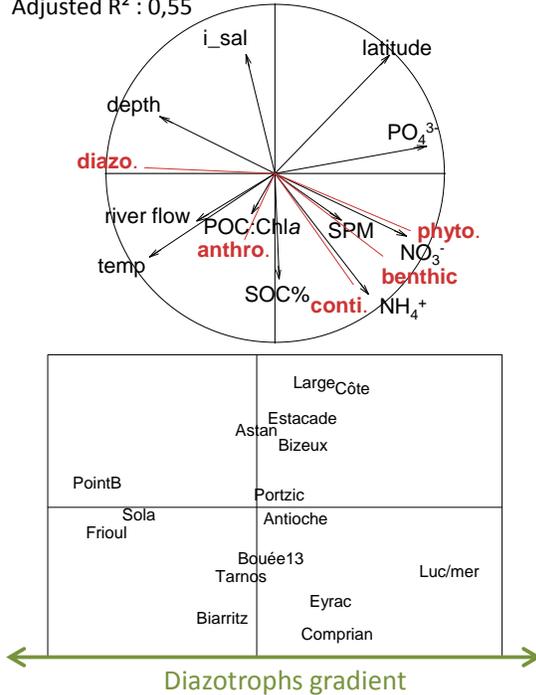
A. With Gironde estuary, concentrations of POM sources  
Adjusted R<sup>2</sup> : 0,65



B. With Gironde estuary, percentages of POM sources  
Adjusted R<sup>2</sup> : 0,67



C. Marine stations only, concentrations of POM sources  
Adjusted R<sup>2</sup> : 0,55



D. Marine stations only, percentages of POM sources  
Adjusted R<sup>2</sup> : 0,47

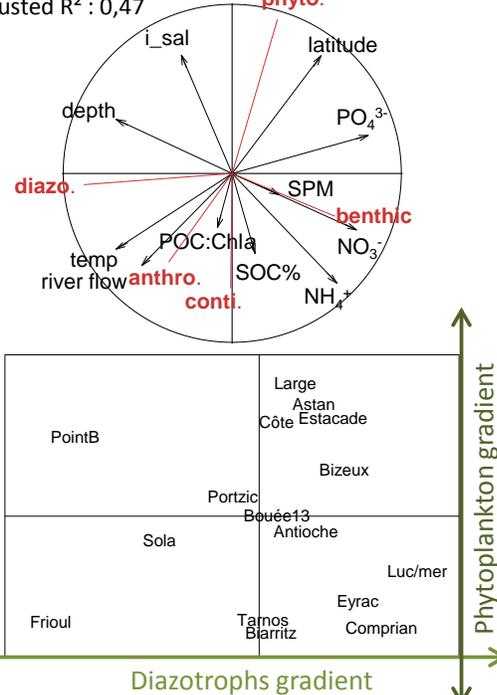


Figure IV.6: multi-system RDA and plots of the samples scores. A and B performed with the Gironde estuary, C and D performed without the Gironde estuary, A and C performed on concentration of POM source, B and D performed on percentages of POM source. i\_sal: salinity index (see 2.4.1), SPM: suspended particulate matter, temp: temperature, phyto.: phytoplankton, diazo.: diazotrophs, anthro.: anthropogenic POM, conti.: continental POM, terr.: terrestrial POM, benthic: benthic POM.

The gradient of diazotrophs POC is illustrated on the axis2 of the two RDAs including the estuary (Fig. IV. 6, A, B) and on the axis1 for the two other RDAs (Fig. IV. 6, C, D). It opposes Mediterranean stations to the others marine stations. The contribution of diazotrophs is associated to high temperature and low nutrient concentrations ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$ ; especially observable on the RDAs without Gironde, Fig. IV. 6, C, D). These low nutrient concentrations associated to diazotrophs POC indicate that nutrient availability is the main forcing controlling the contribution of this source. Indeed, due to the oligotrophic nature of the Mediterranean Sea, 'classical' primary production linked to nitrogen uptake may be limited (Moutin and Raimbault, 2002). These particular conditions promote atmospheric  $\text{N}_2$ -fixation by autotrophic organisms leading to a significant source of new nitrogen (Kerhervé et al., 2001; Rahav et al., 2013). Also, in some studies, nutrients have been identified as the main factor of control on  $\text{N}_2$ -fixation in oligotrophic waters of Mediterranean (Ridame et al., 2011; Sandroni et al., 2007). In opposition on the gradient, benthic POC is associated to high nutrient concentrations and is opposed to increasing depths of the water column (Fig. IV. 6, C, D). These parameters indicate the meso- to eutrophy of these systems mainly driven by the generally shallow depth of the water column of most of the stations. The influence of benthic compartment to POM composition is thus greater due to the proximity with this source, and is negligible at Mediterranean stations due to their greater depths (Table IV. 1). Also, high  $\text{NH}_4^+$  concentration takes part to remineralization processes and may indicate sediment resuspension (Gruber, 2008; Legendre and Rassoulzadegan, 1995; Pather et al., 2014; Spagnoli and Bergamini, 1997).

Finally, the gradient of phytoplankton POC is evident for all the RDA: phytoplankton appears opposed i) to terrestrial source (Fig. IV. 6, B and previous paragraph), ii) to diazotrophs (Fig. IV. 6, A, C, and previous paragraph) and iii) to continental and anthropogenic sources (Fig. IV. 6, D). The two first gradients have already been described previously, the third highlights the opposition between phytoplankton POC vs continental and anthropogenic POC within the stations of Atlantic Ocean and English Channel. The stations of Côte, Large, Estacade and Astan are largely dominated by phytoplankton (>90%) and opposed to other stations characterized by higher continental and/or anthropogenic contributions (up to 25% of both sources for Biarritz). Interestingly, Mediterranean

stations are also distributed according this gradient. PointB which is characterized by 83% of phytoplankton and no POC from continental nor anthropogenic origin is opposed to Frioul which exhibited less phytoplankton POC (71%) and a non-negligible proportion of continental and anthropogenic POC (7% and 6% respectively). Phytoplankton POC is associated to higher salinities whereas contribution of continental and/or anthropogenic POC is associated to low salinities, high river flows and a high percentage of soil organic carbon of the watershed. These parameters indicate that the gradient is driven by hydrodynamic processes (e.g. river flows, terrestrial runoffs). In the literature, many studies report the dominance of phytoplankton in various marine-dominated coastal systems i.e. out of estuaries and river plumes (Berto et al., 2013; Cresson et al., 2012; Miller et al., 2013; Savoye et al., 2003; Tesi et al., 2007b). Similarly, Côte, Large, Estacade and Astan present the largest contribution of phytoplankton and are the less impacted by riverine inputs, with no (Estacade, Astan) to 7% (Côte) of continental source contribution. In opposition, the other stations exhibited a largest contribution of continental or anthropogenic POC. The proximity of the stations to the nearby rivers characterized by high river flows (Table IV. 1) explains for example at Antioche (Charente and Gironde), Luc/mer (Seine and Orne) or Tarnos and Biarritz (Adour) the large contribution of continental POC (19%, 9%, 15% and 20% respectively) or anthropogenic POC (Tarnos 6% and Biarritz 5%). Similar conclusions has already been demonstrated for other systems (Black Sea coastal waters, Bănaru et al., (2007); Winyah Bay in South Carolina, Goñi et al., (2009)) highlighting the importance of hydrodynamic processes in continental POC contribution (Bourrin et al., 2008; Tesi et al., 2007b). Also, the association of SOC content of watersheds with continental and anthropogenic POC indicated a contribution of water runoffs in hydrodynamics forcing. Other studies already demonstrate that soil deriver organic matter (e.g. agricultural soil) can be introduced into the river and estuary by terrestrial runoff and is increased by extreme precipitation (Kaiser et al., 2014).

RDAs performed on POC sources contribution in association with environmental parameters reveal at large scale three gradients of POC based on large differences in POM composition between stations. These gradients are associated to nutrient availability or hydrodynamics and sedimentary processes both likely influenced by climate. However,

seasonal variability of POM composition may be locally driven by temporal changes in processes.

#### 4.2. Seasonality and local forcings

Redundancy Analyses (RDA) have been performed for each station in order to determine which forcings may explain the relative contribution of sources to POM composition at local scale, taking into account the temporal variability. The analyses were performed on concentrations datasets (Fig. IV. 7). The two upstream stations (pk30 and pk52) of the Gironde estuary were grouped in the RDA as their compositions were similar and pk86 was treated separately (Fig. IV. 7). Seasonality appears to be station-specific (Fig. IV. 5). However, the large seasonal patterns observed in the POC concentration of sources (Fig. IV. 4) is partly explained for most of them by associated forcings revealed by the RDAs.

The Gironde estuary is characterized by POC largely dominated by terrestrial POC. It shows a relatively high seasonality (72% for all stations and tide) (Fig. IV. 5) and maximum concentration usually appears in autumn/winter (Fig. IV. 4). Terrestrial material can be of two types: the terrestrial labile material coming from riparian POM, and the terrestrial refractory material highly degraded and stored in the maximum turbidity zones for 1 to 2 years (Etcheber et al., 2007; Veyssy et al., 1999). The later represents the large majority of estuarine POC (ca. 89% of refractory material vs ca. 3% of labile material). Terrestrial refractory POC is associated with high SPM concentrations. These parameters indicate processes of resuspension/deposition related to sedimentary hydrodynamics (see also 4.1). At pk86, terrestrial refractory POC is also associated to high POC:Chl $a$  ratio related to the highly degraded nature of this material by opposition with phytoplankton one. Terrestrial labile POC is weakly represented on the correlation circle for both RDAs. Nevertheless, for the two upstream stations, its contribution is essentially associated with high river flows and POC:Chl $a$  ratio. This source is thus related to hydrodynamic processes that contribute to the input of riparian POM. Along the estuary, phytoplankton exhibits a lower seasonality (39%; Fig. IV. 5). At pk30 and pk52, phytoplankton (freshwater) mainly comes from upstream floods, similarly as terrestrial labile material (Fig. IV. 7). It corresponds to the

maximum POC concentration observed in winter/early spring (Fig. IV. 4). At pk86, phytoplankton POC is associated to phosphate which seems to be controlling phytoplanktonic production for this station. Similar functioning regarding forcing and their related seasonality have already been described in previous studies (Etcheber et al., 2007; Savoye et al., 2012) for the Gironde estuary. They highlight the influence hydrodynamic and sedimentary processes on POC composition and its seasonal variability. Worldwide, other studies go to the same conclusions. Goñi et al., (2009) clearly demonstrate the role that physical processes play on the cycling of biogeochemical material (i.e. production, transport, degradation). More precisely, the authors found that resuspension processes of sediments are promoted by low river discharge and steady SW winds over the Winhay Bay (South Carolina, USA). Also, Zhang et al., (2007) highlighted the significance of resuspension/deposition processes in the determination of the nature of organic matter in SPM in Changjiang estuary (East China Sea).

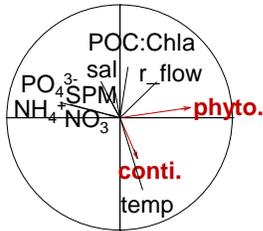
For marine stations, the representation of phytoplankton on the correlation circle is almost always good (Fig. IV. 7). Also, this source presents a relatively high seasonality (65%; Fig. IV. 5) with increasing contribution during spring/summer (Fig. IV. 4). However, when considering each station independently for the RDAs, variations in phytoplankton POC cannot be explained by a single environmental parameter. Contribution of this source is likely resulting from a combination of them. This results that phytoplankton POC is not associated with a single or a few environmental parameters in the RDAs. Phytoplankton growth is controlled by numerous environmental factors such as temperature, light, nutrient availability (Chen et al., 2000; Glé et al., 2008; Macedo et al., 2001) but is also largely influenced by hydrodynamic environment (Henriquez et al., 2007; Phlips et al., 2002; Pujó-Pay et al., 2006). The optimal settings of these combined parameters would then create favourable conditions for phytoplankton growth depending especially on site specificities. In a study investigating seasonal patterns of phytoplankton in 114 coastal systems of various types (including most of our study stations) Cloern and Jassby, (2008) observed a high variability of seasonal patterns within geographic regions and even within ecosystems. The authors described a continuum of seasonal patterns and cited as examples of regional- and local-scale processes of phytoplankton variability in coastal systems,

upwelling, river flow, wind driven resuspension, tidal mixing or nutrient inputs (cf. references therein). In a subsequent study including 84 of the previous systems (Cloern and Jassby, 2010), the same authors also described site-specificity namely anthropogenic disturbance, annual climatology and nutrient enrichment as driving patterns of phytoplankton variability. This result provides the strong evidence that more than a few factors are driving phytoplankton seasonality at the land-sea-interface.

In Mediterranean systems, diazotrophs POC is weakly represented on the correlation circle and no clear forcing emerges from the analyses (Fig. IV. 7). Moreover, even if seasonality exists (57%; Fig. IV. 5), no clear seasonal pattern was identified for this source (Fig. IV. 4). Mediterranean waters experience a rapid nutrient limitation (N and P) to phytoplankton growth, especially during the summer period when waters are stratified (Huertas et al., 2012). Thus, N<sub>2</sub>-fixation by cyanobacteria can contribute for example, up to 55% of the new production in the north-western Mediterranean oligotrophic surface waters (Sandroni et al., 2007) and be maximum in stratified conditions (Bonnet et al., 2011). However, in coastal systems, nutrient limitation is circumvented by inputs from the adjacent compartments such as rivers (river flows), atmosphere (dry deposition) or even land (runoffs or sewage from anthropogenic origin). All the processes associated to nutrient inputs in coastal waters have their own seasonality. As an example, during summer when waters are stratified, external N inputs coming from atmospheric dry deposition may supply new nutrients for phytoplankton (de Fommervault et al., 2015) and enhance new production of phytoplankton origin to the detriment of diazotrophy. In addition, all these processes can overlap in space and/or time leading to a smoothed or irregular seasonality of primary production in Mediterranean systems. The highly dynamic and variable physical environment in terms of winds, currents, waves that characterize Mediterranean Sea (Durrieu de Madron et al., 2011; Ulses et al., 2008) forces nutrient inputs and thus, controls the balance between the two modes of pelagic primary production. The unclear seasonal pattern of diazotrophs POC may be related to this 'pulse-sensitive' functioning, highlighting again the multifactorial forcings to primary production.

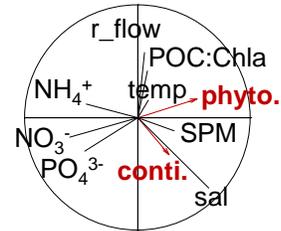
**Cote**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.10



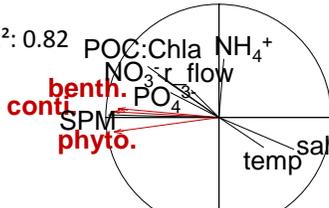
**Large**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.02



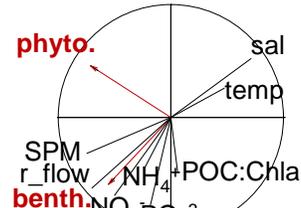
**Luc**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.82



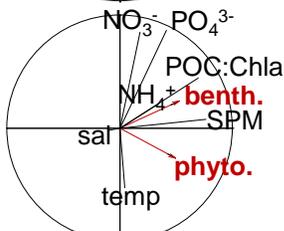
**Bizeux**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.58



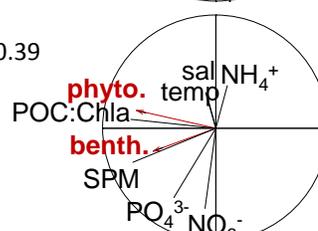
**Estacade**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.28



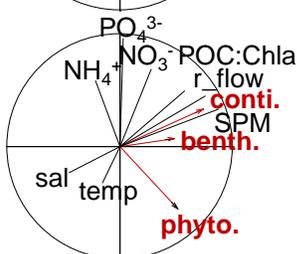
**Astan**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.39



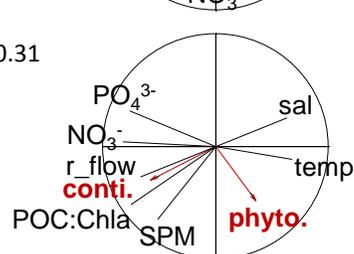
**Portzic**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.50



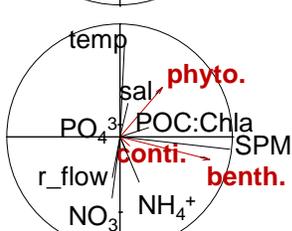
**Antioche**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.31



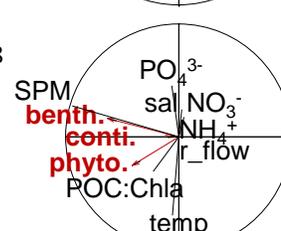
**Comprian**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.30



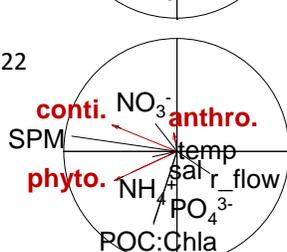
**Eyrac**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.18



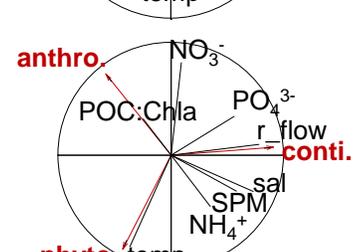
**Bouée13**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.22



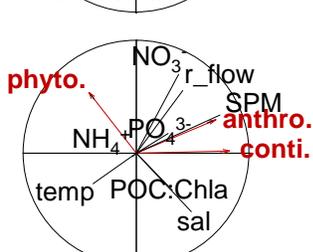
**Tarnos**

Adjusted R<sup>2</sup>: NA



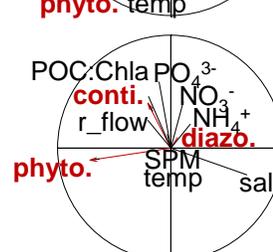
**Biarritz**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.38



**Sola**

Adjusted R<sup>2</sup>: 0.17



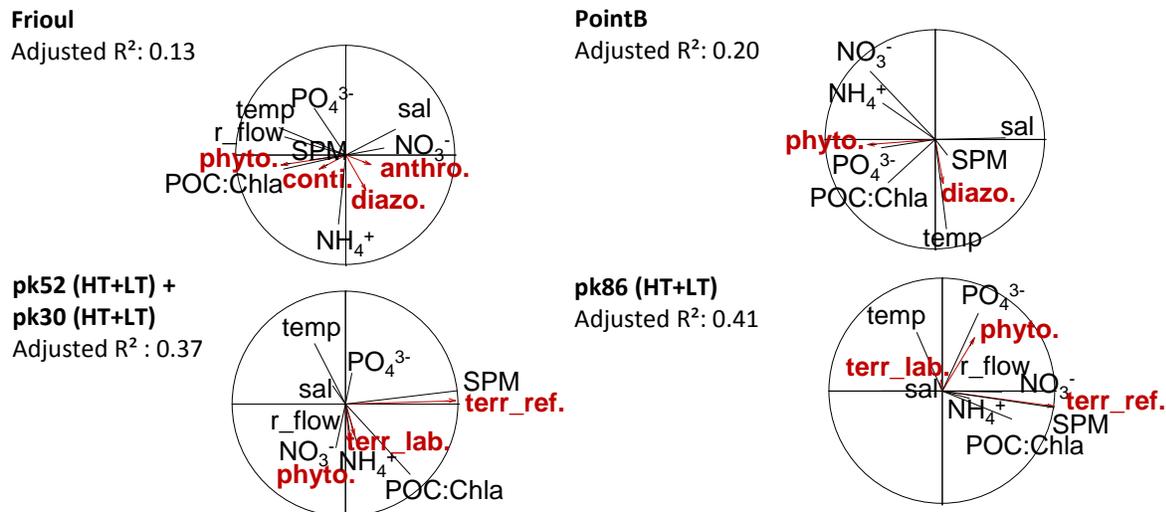


Figure IV. 7 (two pages): Redundancy Analysis (x18) performed on date to date concentrations of POM sources for each station. SPM : suspended particulate matter, temp : temperature, r\_flow : river flow, sal : salinity, phyto. : phytoplankton, diazo. : diazotrophs, anthro. : anthropogenic POM, benthic : benthic POM, conti. : continental POM, terr\_lab. : terrestrial labile POM, terr\_ref. : terrestrial refractory POM.

Continental POC contribution exhibits seasonal variations for most of the stations (49%; Fig. IV. 4 and 5). It can be explained by different and associated forcings depending on the stations (Fig. IV. 7). First, continental POC is associated with high river flows and POC:Chla ratio and eventually high SPM as illustrated for Portzic, Antioche and Sola stations. This source is thus related to river hydrodynamics. This classical pattern of continental contribution directly related to river flows has been largely described in literature (Fabres et al., 2008; Goñi et al., 2009; Lebreton et al., 2016; Sanchez-Vidal et al., 2013). However, river flow can be temporally uncoupled in time with the arrival of continental POC at the studied station (e.g. Luc/mer Fig. IV. 8). This phenomenon likely depends on the distance to the river mouth or to variability in current direction (Bourrin et al., 2008; Fabres et al., 2008). As an example, Kim et al., (2007) highlight the significant role of floods events (Têt river) in delivering terrestrial organic matter to the Mediterranean sea and Higuera et al., (2014) demonstrate in addition the importance of winds on the fluvial response in the same zone. Because local meteorological conditions force river hydrodynamics, their related seasonal patterns are tightly linked. Another

process that may force continental contribution is sediment deposition/resuspension. In this case, continental contribution is associated with high POC:Chl $a$  ratio and increasing SPM concentration but uncoupled from river flow. In some systems, this process is dominant compare to direct river inputs (e.g. Biarritz, Bouée13) especially in shallow ones or when the tributary is distant. Sedimentary hydrodynamics varies according to environmental conditions (Fain et al., 2007) and has been identified in previous studies as forcing on POM composition (Goñi et al., 2009; Tesi et al., 2007b). Finally, previous processes (also associated with a possible temporal shift) can occur simultaneously. In this case of figure, the representation of continental POC on the correlation circle is weak. This phenomenon is clearly illustrated at Eyrac and Comprian stations where the two processes have been identified (Dubois et al., 2012). A strong link emerges from hydrodynamics and sedimentary processes driving continental POC: these forcings are closely tied up with local meteorological conditions and their related seasonal variations. They are heightened by extreme meteorological events such as storms (Kaiser et al., 2014) and floods (Higuera et al., 2014; Sanchez-Vidal et al., 2013).

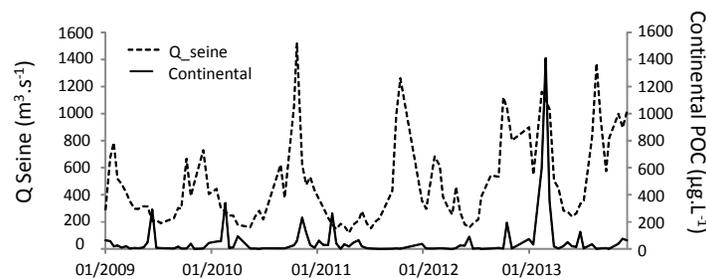


Figure IV. 8: Time delay between continental POC inputs and Seine River flows at Luc/mer.

Benthic POC contribution exhibited the same seasonal pattern for all stations (49%; Fig. IV. 5) characterized by a stronger contribution in autumn/winter (Fig. IV. 4). However, some peaks also appear in spring or randomly during the year depending on station. The contribution of this source is associated with high SPM concentrations, indicating, similarly as for continental POC, sedimentary resuspension processes (e.g. Comprian, Eyrac, Estacade, Astan). For some stations, POC:Chl $a$  is also linked to benthic contribution (Estacade, Astan) as high values represent degraded material (detrital

POM). Many studies highlighted that benthic contribution to POM composition is mainly controlled by local sedimentary hydrodynamic processes (deposition/resuspension) (Dubois et al., 2012; Schaal et al., 2009) which are influenced by meteorological conditions (winds, storms) and tidal currents (de Jonge and van Beusekom, 1995; Hochard et al., 2012; Lucas et al., 2000). Thus, the increase of winds and waves that occurs typically during winter in temperate systems, explains the increase in benthic POC during this season. Similar patterns of benthic influence have been demonstrated in the literature (Gao et al., 2014; Hill and McQuaid, 2008; Malet et al., 2008). Also, secondary peaks of benthos contribution are driven by the same process and can be explained by differences in macrophytes lifecycles leading to different periods of senescence and fragmentation (Leclerc et al., 2013).

Finally, anthropogenic source exhibit no clear seasonal pattern (26%; Fig. IV. 4 and 5) and no forcing can be determined from the present analysis (Fig. IV. 7). Multiple processes may locally force the contribution of this source and especially forcings linked to sewage water treatment plants (e.g. type of effluent) or to seasonal variations in tourism pressure (Berto et al., 2013). Also, the fate of treated effluents in coastal water depends on many local physical (Cresson et al., 2012), chemical and biological processes such as particles transportation, dilution or even the transfer to the planktonic food web (Bănară et al., 2014) that are likely to be system specific.

Seasonal patterns in source contributions are likely related to the specificity of each station. However, the processes driving seasonal variations in POC concentrations of the sources are similar between stations. Hydrodynamics and sedimentary processes are driving terrestrial POC in the Gironde estuary, similarly for the other stations, continental POC is also forced by hydrodynamics and sedimentary processes and benthic POC appears to be driven by sedimentary hydrodynamics. River flows can also force continental POC indirectly through deposition/resuspension processes. Anthropogenic POC is likely driven by multiples 'human-dependent' forcings associated to local currents and specific to each station. Finally, due to the numerous forcings to primary production, no associations could be reached from the present analysis. All the above cited forcings are tightly linked to climate that also force most of the sources contribution. By integrating spatial and temporal

variability of POC concentration of sources, large-scale patterns may be identified to classify and describe the global functioning of the systems.

### 4.3. Toward a typology of systems

The regionalization method was used in order to investigate whether it exists a typology of systems regarding POM composition and dynamics including its temporal variability. This analysis aims to determine firstly, groups of stations and secondly, global similarities between stations within groups. Results are given in terms of probabilities of membership for each station to each group (Fig. IV. 9). Each station is thus characterized by a probability of belonging to one or more groups (percentages of belonging given in the x-axis). The analysis has been performed on concentration (Fig. IV. 9, A) and proportion (Fig. IV. 9, B) of POM sources.

Overall, POM composition seems to be the main driver of the typology for concentration and proportion of POM sources (Fig. IV. 9). A first group (Group I) gather the three stations of the Gironde estuary. A second one (Group II) regroups the three stations of the Mediterranean façade. The last groups (Groups III and IV) are composed of all the other stations from English Channel and Atlantic Ocean but their distribution within the two groups varies depending on the considered dataset (concentration or percentage of POM sources). Some stations exhibit a strong belonging to a single group whereas others show a gradient of belonging to the different groups.

Terrestrial *versus* phytoplankton predominance in terms of POC concentrations and percentages allows to first discriminate estuarine stations (Group I) from the marine stations (Fig. IV. 9 A, B), similarly to the terrestrial gradient described in 4.1 (Fig. IV. 6). The index of seasonality for the estuarine stations is of 55%. Almost all estuarine stations belong to more than 90% to the Group I (Fig. IV. 9 A, B). The only exception is observed for the pk86HT with the concentration dataset (Fig. IV. 9, A). It only belongs at ca. 30% to the Group I due to its mean total POC concentration (ca.  $800\mu\text{g.L}^{-1}$ ) that is 3.5 to 10 times lower than for the other estuarine stations and for pk86LT (Fig. IV. 3). Indeed, the Gironde estuary exhibits a POM composition dominated by terrestrial refractory material (see 4.1). In addition, its high SPM contents limits phytoplankton growth due to low light penetration

(Middelburg and Herman, 2007; Savoye et al., 2012). By opposition, phytoplankton is known to be the 'core contributor' to POM composition in coastal marine systems (Cresson et al., 2012; Lebreton et al., 2016; Lowe et al., 2014).

Even if marine stations are characterized by large phytoplankton dominance they can be classified within three groups. Group II combines Mediterranean stations for both concentration and proportion datasets (Fig. IV. 9, A, B). Sola, PointB and Frioul belong from 85 to 99% to this group. This discrimination is due to 1) the presence of diazotrophs organisms specific to Mediterranean systems (similarly as the diazotrophs gradient in 4.1, Fig. IV. 6) and 2) the typically low POC concentrations for these three stations (60 to 120  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Fig. IV. 3). Seasonality index for the stations of this group is 59%. Diazotrophy is a well know phenomenon largely described in the oligotrophic Mediterranean waters (Kerhervé et al., 2001; Rahav et al., 2013) (see 4.1). Also, similarly to our POC concentrations, low phytoplankton biomass has been described for oligotrophic marine systems of the coastal Mediterranean Sea in a large-scale study conducted by Cloern and Jassby, (2008).

The two last groups differ depending on the considered dataset. Based on POC concentrations (Fig. IV. 9 A) stations are classified as follows: Group III characterized by the stations with ca. 150  $\mu\text{g.L}^{-1}$  of POC (between 110 and 220  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) with Bizeux, Estacade, Astan and Portzic belong from 75 to 95%. Group IV pooling the stations with ca. 330  $\mu\text{g.L}^{-1}$  of POC (between 200 and 630  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) with Côte, Large, Luc/mer, Antioche, Comprian, Eyrac, Bouée13, Tarnos, and Biarritz belong from 75 to 95%. In addition, continental influence is lower for Group III (11  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) than for Group IV (31  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). The index of seasonality for the stations of Group III is 61% whereas for Group IV it is 48%. Considering percentages (Fig. IV. 9 B) the discrimination of the two groups is made based on the relative contribution of phytoplankton *versus* other sources. Group III is characterized by the stations exhibiting the largest contribution of phytoplankton (>89%; Côte, Large, Estacade, Astan, Bizeux and Bouée13) that belong to more than 90% to this group. Group IV pooled the other stations (Portzic, Eyrac, Comprian, Luc/mer, Antioche, Tarnos, and Biarritz) characterized by a lower phytoplankton contribution but a higher continental (from 0 to 20%) or benthic (from 0 to 18%) contribution. Interestingly, the belonging to the

group for some of these stations is not always well-defined. Portzic, Eyrac, Comprian are on the same maritime façade and exhibits more than 90% of belonging to Group IV and Luc/mer, which are on the English Channel façade, belong to ca. 80% to this Group. All these stations are characterized by the largest contribution of benthic (8 to 19%) and continental source (8 to 14%). Antioche belong to 55% to Group IV probably due to its high contribution of continental material (19%) but no benthic influence and 37% to the Group III due to its largest phytoplankton contribution (81%). Finally, Tarnos and Biarritz belong nearly-equally to the Groups III (38 and 37% respectively) and IV (37 and 39% respectively). This pattern is likely due to the large proportion of continental material contributing to the POM composition of both sites (Tarnos 15% and Biarritz 20%) but also to anthropogenic contribution (Tarnos 6% and Biarritz 5%). Indeed, the regionalization method is based on similarities between stations and within Group III, Bouée13 is also characterized by similar anthropogenic contribution (6%). The index of seasonality is 54% for Group III and 51% for Group IV. This partition of the stations between Group III and IV is similar than the third gradient described in 4.1 (gradient of phytoplankton *versus* continental/anthropogenic POC).

The groups resulting from the regionalization seem to be essentially based on POC concentration or to the proportion of the sources. Seasonality seems to play a minor role in the repartition of the stations within the groups. Seasonality of each group is relatively homogeneous: Seasonality index of Group I (Gironde estuary) is 55%, Group II (Mediterranean stations) 59% and based on proportions seasonality index of Group III (Côte, Large, Estacade, Astan and Bouée13) is 54% and Group IV 51%. However, based on concentrations, seasonality index of Group III and IV are more contrasted: 61% (Group III, lower POC concentrations) versus 48% (Group IV, higher POC concentrations). The present study reveals that seasonality exists for most of the sources but is likely station-specific (see 4.2). Especially, systems dominated by phytoplankton are subject to variations in seasonal pattern for this source linked to site-specificity (differences in anthropogenic disturbance, annual climatology and nutrient enrichment) (Cloern and Jassby, 2010).

Finally, even if large-scale typology discriminates stations mainly regarding POM composition, forcings influencing source contribution are different for each group.

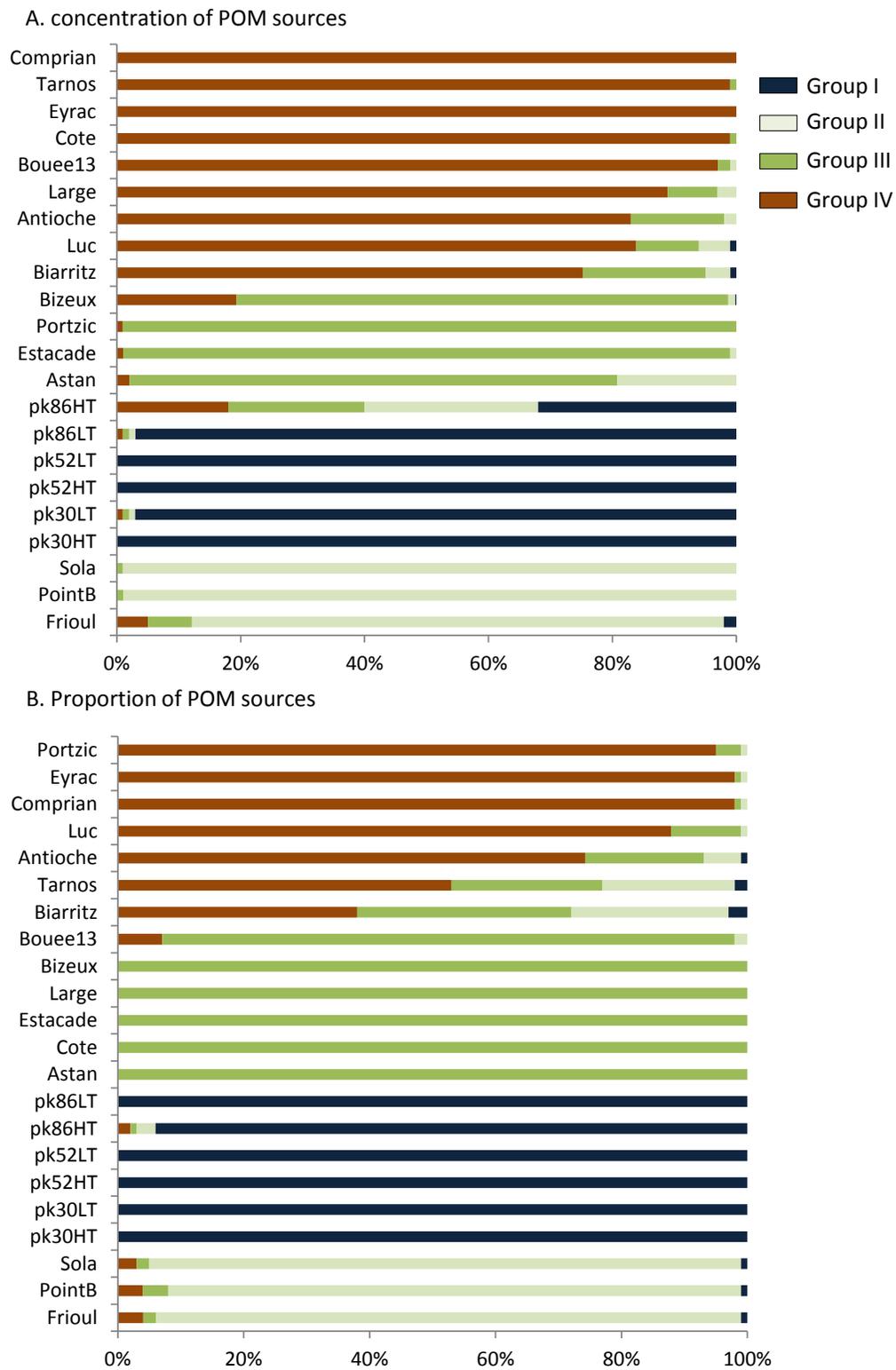


Figure IV. 9: Typology of systems based on regionalization method (Souissi et al., 2000) for A. concentration and B. proportion of POM sources. For each station, the probability of belonging to each group is presented.

As previously described in 4.1 (Fig. IV. 6 A, B) and 4.2 (Fig. IV. 7), hydrodynamics and sedimentary processes are the major environmental forcings to the composition of POM in the Gironde estuary (Group I). Contrarily, phytoplankton in marine stations is essentially driven by numerous processes including nutrient availability that depends on station specificity. The Group II with Mediterranean stations is mainly driven by the differences in nutrients concentrations and temperature (Fig. IV. 6 A, B, D) specific to the climate of these systems. At last, the discrimination of the station within Group III and IV can also be explained by their associated forcings. Group IV is characterized by a largest contribution of continental/benthic source essentially driven by hydrodynamics (i.e. river inputs) and sedimentary hydrodynamics (i.e. resuspension). However, the gradient of belonging observed for some stations testifies that processes leading to the composition of POM are also station dependent. As explained in the 4.2 (Fig. IV. 7), continental or anthropogenic contributions are likely driven by more than one forcing and are strongly related to site specificities.

Processes leading to POM composition and dynamics are thus significant elements to consider in order to understand systems functioning.

## **5. Summary**

POM acts as a key link in the transfer of organic matter between continent and ocean. The present study based on multivariate statistics provides several insights on the different forcings to POM composition and dynamics in coastal systems at local and multi-system scales.

Our results allow first to identify three main gradients of POC associated to large scale forcings. Second, seasonality in POC concentration is likely specific to each station. It appears the dynamics of POM composition in coastal systems essentially results from the interaction between multiple forcings acting most of the time simultaneously. Forcings are similar for all systems but their influence on POM composition are specific to each station. Overall, climate also seems to drive the other processes. The third key point is the typology of systems that highlights four groups mainly based on POM composition. All these findings allow to better understand the general functioning of coastal systems.

The multiplicity of driving factors and their related temporal and spatial variability at the land-sea interface show the difficulty of generalizing the dynamics of POM composition from local to global scale. The present study shows the major interest in various spatial and temporal scales investigating to accurately picture land-ocean connectivity. As an example, global climate change can impact POM composition through changes in forcings, justifying long term monitoring at multiples systems. The originality of the present study lies 1) in the large spatial scale of the study that also take into account seasonal and inter-annual variability and 2) in the use of multivariate analysis that helps to gain more objectively insight of forcings.



## Conclusions & Perspectives

---

Les systèmes côtiers sont caractérisés par de multiples apports de matière organique d'origine autochtone (i.e. phytoplancton) ou allochtone (i.e. continentale ou benthique) provenant des compartiments adjacents. Au sein de la colonne d'eau, la matière organique particulaire (MOP) présente donc une composition et une dynamique dépendante de ces apports eux-mêmes influencés par différents forçages.

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse étaient 1) de déterminer l'origine et de quantifier la composition de la MOP dans douze systèmes, 2) d'en déterminer les variations à différentes échelles spatiales (intra-système, multi-système) et temporelles (saisonnière, interannuelle) et 3) de déterminer les forçages à la composition de la MOP et à sa variabilité. Pour ce faire douze systèmes aux caractéristiques géomorphologiques, hydrologiques et biogéochimiques différentes ont été étudiés sur les trois façades du littoral français, dans le but de couvrir un gradient de types de systèmes et de forçages associés. Pour l'ensemble des systèmes, des séries temporelles d'une à huit années ont été considérées. L'outil isotopique associé aux calculs de modèles de mélange a été utilisé afin de quantifier la composition de la MOP. L'étude de la variabilité spatiale et temporelle ainsi que l'implication des forçages dans ces variations ont pu être révélés par le biais d'analyses multivariées. Aussi, afin de prendre en compte la source bactérienne à laquelle l'outil isotopique ne nous donne pas accès, les biomarqueurs acides gras ont été utilisés sur la MOP et mis en relation avec les résultats obtenus par les modèles de mélange.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse ont permis de mettre en avant, à l'échelle multi-systémique, un gradient spatial de composition de la MOP : la MOP estuarienne étant principalement composée de matériel terrestre réfractaire en opposition aux stations situées en zone marine caractérisées par une MOP dominée par les producteurs primaires pélagiques. L'étude des acides gras révèle un gradient de composition de la MOP similaire, et la proportion d'acides gras d'origine bactérienne est plus forte dans la MOP des systèmes estuariens que marins. Ce gradient est principalement influencé par les forçages relatifs à la production primaire (i.e. turbidité) et

l'hydrodynamique sédimentaire (i.e. dépôt/remise en suspension). De même, un gradient de composition de la MOP de la côte vers le large s'observe pour les systèmes marins présentant plus d'une station, avec une plus forte contribution du matériel continental et/ou benthique à la côte, en lien avec l'hydrodynamique et l'hydrodynamique sédimentaire (débits des fleuves, remise en suspension). Les principaux forçages à la composition de la MOP identifiés peuvent agir simultanément et sont interconnectés par le forçage climatique.

A l'échelle locale (intra-système), la saisonnalité varie selon la station : la saisonnalité est plus largement marquée proche de la côte, sur des stations peu profondes, qu'au large sur des stations à plus forte profondeur. Bien que la contribution des sources à chaque station soit influencée par les mêmes forçages, la saisonnalité de la composition de la MOP semble spécifique à chaque site en lien avec les processus locaux et éventuellement la géomorphologie du système. La saisonnalité des acides gras d'origine bactérienne dans la MOP présente également un fonctionnement spécifique à chaque site en lien avec les apports de matériel continental et benthique dépendant également des processus hydrodynamiques et de l'hydrodynamique sédimentaire.

Enfin, une typologie de systèmes se dessine, sur la base de la composition de la MOP et de ses variations temporelle : elle distingue les stations estuariennes des stations méditerranéennes et des stations Manche-Atlantique. Ces dernières sont discriminées entre elles par i) leurs quantités de COP lorsque regardé d'un point de vue des concentrations en COP des différentes sources, ii) la contribution des sources benthique et continentale lorsque regardés d'un point de vue des contributions relatives de sources de MOP. Cette typologie semble être induite plus par des différences spatiales de la composition de la MOP entre les sites que par des différences spatiales de la dynamique saisonnière de cette composition. Généraliser la dynamique de la MOP d'un système donné à un autre système ou à une plus large échelle spatiale semble être incorrect.

Les études visant à déterminer l'origine de la MOP à l'aide de l'outil isotopique sont nombreuses (e.g. Canuel et al., 1995, Savoye et al., 2003, Goñi et al., 2006, Liu et al., 2007, Harmelin-Vivien et al., 2010, Gao et al., 2014). Elles se basent la plupart du temps sur un aspect descriptif de la signature de la MOP et utilisent généralement des modèles de

mélange à deux 'end-members' (i.e. sources) (e.g. Goni et al., 2006, Miller et al., 2013). Certaines d'entre elles quantifient la composition de la MOP à l'aide de modèles de mélanges à plusieurs sources (Boldrin et al., 2005, Liu et al., 2007, Tesi et al., 2007b, Cresson et al., 2012, Berto et al., 2013). Cependant, la plupart de ces études restent focalisées sur un système d'étude unique. L'originalité de ce travail de thèse réside d'une part dans la quantification de la composition de la MOP à partir de modèles de mélange intégrant plusieurs sources et ce sur un panel de systèmes aux caractéristiques différentes, répartis sur un gradient de forçages. Peu d'études d'une telle ampleur spatiale ont été menées sur l'origine et/ou la composition de la MOP et ont été réalisées sur des fleuves ou systèmes estuariens uniquement (Pradhan et al., 2014; Middelburg et al., 2007; Higuera et al., 2014). D'autre part, l'étude des séries temporelles de ce travail de thèse permet d'intégrer la variabilité interannuelle et saisonnière de la composition de la MOP et ainsi, généraliser à un fonctionnement 'type' de chaque système étudié. Il est ainsi évité l'échantillonnage d'un cycle annuel unique qui pourrait ne pas représenter une période plus large. De plus, l'approche consistant à utiliser les analyses multivariées pour appréhender les forçages est encore peu courante en biogéochimie. La plupart des études se basent sur un aspect comparatif entre forçages et composition de la MOP (e.g. Goni et al., 2009) ou éventuellement sur des approches corrélatives (e.g. He et al., 2014). Les travaux de cette thèse, présentent l'avantage d'établir un lien statistique entre les forçages et la composition de la MOP et ce par le biais d'une approche explicative (ARD) offrant un ainsi un regard plus objectif sur cette interaction.

L'apport majeur que fournit le travail de cette thèse à la problématique scientifique autour de la composition de la MOP réside premièrement en l'aspect méthodologique. Il a permis l'obtention d'équations permettant de définir la signature de certaines sources et la variabilité qui y est associée (signature des fleuves, signature du phytoplancton). Cette approche, testée et validée sur l'ensemble de nos systèmes pourra donc être utilisée pour des études similaires dans d'autres systèmes. Dans un deuxième temps, cette étude a permis la quantification de la MOP et des variations qui y sont associées à différentes échelles spatiales (intra- et multi-système) et temporelles (saisonnière et interannuelle). Ces données constituent localement un apport de connaissances non négligeable et

permettent une meilleure compréhension du fonctionnement des systèmes étudiés. Enfin, l'identification des forçages à la composition de la MOP par le biais d'une méthode statistique objective pour chaque système, ainsi que pour l'ensemble des systèmes, met en évidence la possibilité d'extrapoler l'approche générale de cette étude à d'autres systèmes.

Les hypothèses sur lesquelles se base l'approche isotopique peuvent être soumises à la critique (e.g. signature des sources) et il est indispensable de conserver un regard objectif sur ses éventuelles faiblesses. Le choix des sources incluses dans les modèles de mélange se doit d'être réfléchi selon les particularités de chaque système. Les résultats doivent également être interprétés au regard de l'incertitude associée au modèles de mélange. Toutefois, la pertinence de cette approche et de ses résultats et conclusions peut être estimée en comparant des derniers avec ceux d'autres approches. Par exemple, l'approche isotopique et l'approche par les acides gras aboutissent toutes deux aux mêmes résultats et conclusions. Par ailleurs, une étude connexe réalisée dans le bassin d'Arcachon en collaboration avec LER-Arcachon de l'Ifremer et basée sur des comptages de microphytoplancton et microphytobenthos a permis de déterminer les biomasses de carbone associées à ces sources. L'approche mis en place dans le cadre de cette thèse a également été réalisée dans le cadre de cette étude aux stations Bouée 13, Comprian et Jacquets à pleine mer et basse mer sur un jeu de données indépendant à celui obtenu dans le cadre de ma thèse. La proportion de carbone microalgal de phytoplancton et de microphytobenthos s'est révélée très similaire entre le deux approches. La similarité des résultats et conclusions obtenus par des approches aussi différentes que les isotopes, les acides gras et l'estimation de la biomasse microalgale par comptage de cellules renforce la pertinence de chacune de ces approches. La similarité de résultats entre deux approches différentes n'est pourtant pas systématique. Par exemple, l'étude de la composition de la matière organique sédimentaire du Bassin d'Arcachon faite d'une part à l'aide d'une approche élémentaire et isotopique identique à celle menée ici sur la MOP et d'autre part à l'aide d'alcane linéaires a conduit à deux images assez différentes (Dubois et al., 2012; Chevalier et al., 2015).

Cependant, certaines sources ne sont pas accessibles à l'outil isotopique comme le compartiment bactérien car non dissociable de son substrat. L'approche 'acide gras' a donc

été utilisée pour pallier à ce manque. Les résultats obtenus ont permis de révéler ce compartiment. En particulier, elle a permis d'associer la contribution des acides gras d'origine bactérienne à la contribution de la MOP continentale et de la MOP benthique. La combinaison de ces deux approches se révèle donc intéressante pour faire le lien entre bactéries et MOP. Néanmoins l'étude des acides gras reste malheureusement qualitative. Une étude récente (Hansman and Sessions, 2016) utilisant la cytométrie en flux pour séparer les cellules phytoplanctoniques d'échantillons prélevés *in situ* et couplée à une interface spécialisée de micro-combustion et de spectrométrie de masse à rapport isotopique a permis d'obtenir des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  pour différents groupes taxonomiques de phytoplancton (e.g. *Synechococcus*, diatomées). Cette étude unique utilise une méthode qui pourrait éventuellement s'appliquer au compartiment bactérien afin d'en isoler les cellules au sein de la MOP et d'en déterminer la signature isotopique. Cependant, les auteurs mettent en avant des difficultés sur plusieurs points techniques quant à son utilisation sur le compartiment bactérien. D'une part, ils définissent la nécessité de développer des protocoles adaptés pour la préparation des échantillons à savoir une pré-concentration permettant d'obtenir une quantité de matériel suffisant de la population de cellules ciblées pour l'analyse isotopique. D'autre part, la méthode de tri étant basée sur les propriétés optiques et de fluorescence des cellules, le marquage des cellules hétérotrophes est donc nécessaire. Les techniques actuelles de coloration ou d'étiquetage (e.g. LysoTracker Green ou specific oligonucleotide FISH probes) nécessitent une validation préalable afin de déterminer l'impact d'un ajout de carbone sur la signature isotopique de l'organisme ciblé. Cette approche reste néanmoins très prometteuse.

Pour terminer, les données apportées par ce travail de thèse quantifiant la contribution des différentes sources à la MOP ainsi que la variabilité associée peut fournir une base importante dans de nombreuses études de réseaux trophique. Elles permettraient d'une part de mieux appréhender la diversité et l'importance des sources de matière organique utilisées par certains consommateurs primaires pélagiques et benthiques. D'autre part, ces données offrent une information quantitative utile pour la modélisation des systèmes côtiers et pourraient être utilisée par exemple dans les analyses de réseaux écologiques (ENA ; REF). Enfin, dans le contexte actuel de la Directive Cadre Sur le Milieu

Marin (DCSMM) visant à préserver le bon état écologique des systèmes côtiers, l'étude de la composition de la MOP pourrait alors servir de descripteur de l'état écologique actuel et éventuellement de remonter à un 'état de référence' par l'étude des données isotopiques déjà existantes. La mise à disposition, par exemple sur le site du SOMLIT, des données de composition de la MOP calculées en routine permettrait donc de suivre l'évolution des systèmes côtiers.

## Bibliographie

---

- Abril, G., Etcheber, H., Le Hir, P., Bassoullet, P., Boutier, B., Frankignoulle, M., 1999. Oxic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (The Gironde, France). *Limnol. Oceanogr.* 44(5), 1304–1315. doi:10.4319/lo.1999.44.5.1304
- Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting european estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 241–262. doi:10.1006/ecss.2001.0844
- Aksoy, E., Yigini, Y., Montanarella, L., 2016. Combining soil databases for topsoil organic carbon mapping in Europe. *PLoS One* 11(3), e0152098. doi:10.1371/journal.pone.0152098
- Albérola, C., Millot, C., 2003. Circulation in the French mediterranean coastal zone near Marseilles: the influence of wind and the Northern Current. *Cont. Shelf Res.* 23, 587–610. doi:10.1016/S0278-4343(03)00002-5
- Alheit, J., Hagen, E., 1997. Long-term climate forcing of European herring and sardine populations. *Fish. Oceanogr.* 6(2), 130–139. doi:10.1046/j.1365-2419.1997.00035.x
- Allen, G.P., 1972. Etude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde. Thèse de doctorat. Science. Université Bordeaux 1, 314p
- Alpine, A.E., Cloern, J.E., 1988. Phytoplankton growth rates in a light-limited environment, San Francisco Bay. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 44, 167–173. doi:10.3354/meps044167
- Aminot, A., Guillaud, J.-F., Andrieux-Loyer, F., Kérouel, R., Cann, P., 1998. Apports de nutriments et développement phytoplanctonique en Baie de Seine. *Oceanol. Acta* 21(6), 923–935. doi:10.1016/S0399-1784(99)80016-4
- Andersen, V., Prieur, L., 2000. One-month study in the open NW Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995): overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events. *Deep. Res. Part I: Oceanogr. Res. Pap.* 47(3), 397–422. doi:10.1016/S0967-0637(99)00096-5
- Azam, F., Fenchel, T., Field, J.G., Gray, J.S., Meyer-Reil, L.A., Thingstad, F., 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 10, 257–263. doi:10.3354/meps010257
- Azam, F., Fonda Umani, S., Funari, E., 1999. Significance of bacteria in the mucilage phenomenon in the northern Adriatic Sea. *Ann. Ist. Super. Sanita* 35(3), 411–419.
- Bănanaru, D., Harmelin-Vivien, M.L., Gomoiu, M.-T., Onciu, T.-M., 2007. Influence of the Danube River inputs on C and N stable isotope ratios of the Romanian coastal waters and sediment (Black Sea). *Mar. Pollut. Bull.* 54, 1385–1394.

doi:10.1016/j.marpolbul.2007.05.022

- Bănaru, D., Carlotti, F., Barani, A., Grégori, G., Neffati, N., Harmelin-Vivien, M.L., 2014. Seasonal variation of stable isotope ratios of size-fractionated zooplankton in the Bay of Marseille (NW Mediterranean Sea). *J. Plankton Res.* 36(1), 145–156. doi:10.1093/plankt/fbt083
- Barsugli, J.J., Battisti, D.S., 1998. The basic effects of atmosphere–ocean thermal coupling on midlatitude variability. *J. Atmos. Sci.* 55(4), 477–493. doi:10.1175/1520-0469(1998)055<0477:TBEOAO>2.0.CO;2
- Bauer, J.E., Cai, W.-J., Raymond, P.A., Bianchi, T.S., Hopkinson, C.S., Regnier, P.A.G., 2013. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature* 504, 61–70. doi:10.1038/nature12857
- Bennett, K.D., 1996. Determination of the number of zones in a biostratigraphical sequence. *New Phytol.* 132, 155–170. doi:10.1111/j.1469-8137.1996.tb04521.x
- Berto, D., Rampazzo, F., Noventa, S., Cacciatore, F., Gabellini, M., Bernardi Aubry, F., Girolimetto, A., Boscolo Brusà, R., 2013. Stable carbon and nitrogen isotope ratios as tools to evaluate the nature of particulate organic matter in the Venice lagoon. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 135, 66–76. doi:10.1016/j.ecss.2013.06.021
- Bethoux, J.P., El Boukhary, M.S., Ruiz-Pino, D., Morin, P., Copin-Montégut, C., 2005. Nutrient, oxygen and carbon ratios, CO<sub>2</sub> sequestration and anthropogenic forcing in the Mediterranean Sea. *Hdb Env. Chem.* 5, 67–86. doi:10.1007/b107144
- Bianchi, T.S., Wysocki, L.A., Stewart, M., Filley, T.R., McKee, B.A., 2007. Temporal variability in terrestrially-derived sources of particulate organic carbon in the lower Mississippi River and its upper tributaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4425–4437. doi:10.1016/j.gca.2007.07.011
- Bligh, E.G., Dyer, W.J., 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37(8), 911–917.
- Bode, A., Alvarez-Ossorio, M.T., Varela, M., 2006. Phytoplankton and macrophyte contributions to littoral food webs in the Galician upwelling estimated from stable isotopes. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 318, 89–102. doi:10.3354/meps318089
- Bodineau, L., Thoumelin, G., Béghin, V., Wartel, M., 1998. Tidal time-scale changes in the composition of particulate organic matter within the estuarine turbidity maximum zone in the macrotidal Seine Estuary, France: the use of fatty acid and sterol biomarkers. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 47, 37–49. doi:10.1006/ecss.1998.0344
- Bolch, C., 1997. The use of sodium polytungstate for the separation and concentration of living dinoflagellate cysts from marine sediments. *Phycologia* 36, 472–478. doi:10.2216/i0031-8884-36-6-472.1
- Boldrin, A., Langone, L., Miserocchi, S., Turchetto, M., Acri, F. 2005. Po River plume on the

- Adriatic continental shelf: dispersion and sedimentation of dissolved and suspended matter during different river discharge rates. *Marine Geology*, 222-223, 135-158. doi:10.1016/j.margeo.2005.06.010
- Bongiorni, L., Armeni, M., Corinaldesi, C., Dell'Anno, A., Pusceddu, A., Danovaro, R., 2007. Viruses, prokaryotes and biochemical composition of organic matter in different types of mucilage aggregates. *Aquat. Microb. Ecol.* 49, 15–23. doi:10.3354/ame01126
- Bonnet, S., Grosso, O., Moutin, T., 2011. Planktonic dinitrogen fixation along a longitudinal gradient across the Mediterranean Sea during the stratified period (BOUM cruise). *Biogeosciences* 8, 2257–2267. doi:10.5194/bg-8-2257-2011
- Booth, J.G., Miller, R.L., McKee, B.A., Leathers, R.A., 2000. Wind-induced bottom sediment resuspension in a microtidal coastal environment. *Cont. Shelf Res.* 20, 785–806. doi:10.1016/S0278-4343(00)00002-9
- Bosc, E., Bricaud, D., Antoine D., 2004. Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations. *Global Biogeochem. Cycles* 18, 1–17. doi:10.1029/2003GB002034
- Boschker, H.T.S., de Brouwer, J.F.C., Cappenberg, T.E., 1999. The contribution of macrophyte-derived organic matter to microbial biomass in salt-marsh sediments: stable carbon isotope analysis of microbial biomarkers. *Limnol. Oceanogr.* 44(2), 309–319. doi:10.4319/lo.1999.44.2.0309
- Bouillon, S., Boschker, H.T.S., 2006. Bacterial carbon sources in coastal sediments: a cross-system analysis based on stable isotope data of biomarkers. *Biogeosciences* 3, 175–185. doi:10.5194/bg-3-175-2006
- Bourgoin, L.-H., Tremblay, L., 2010. Bacterial reworking of terrigenous and marine organic matter in estuarine water columns and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5593–5609. doi:10.1016/j.gca.2010.06.037
- Bourrin, F., Friend, P.L., Amos, C.L., Manca, E., Ulses, C., Palanques, A., Durrieu de Madron, X., Thompson, C.E.L., 2008. Sediment dispersal from a typical Mediterranean flood: The Têt River, Gulf of Lions. *Cont. Shelf Res.* 28, 1895–1910. doi:10.1016/j.csr.2008.06.005
- 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). *Oceanol. Act.* 23(7), 745–757.
- Boyd, P.W., Sherry, N.D., Berges, J.A., Bishop, J.K.B., Calvert, S.E., Charette, M.A., Giovannoni, S.J., Goldblatt, R., Harrison, P.J., Moran, S.B., Roy, S., Soon, M., Strom, S., Thibault, D., Vergin, K.L., Whitney, F.A., Wong, C.S., 1999. Transformation of biogenic particles from the pelagic to deep ocean realm. *Deep. Res. II* 46, 2761–2792.
- Brown, M.R. 1991. The amino-acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 145, 79-99.

- Brylinski, J.-M., Dupont, J., Bentley, D., 1984. Conditions hydrobiologiques au large du Cap Gris-Nez (France) : premiers résultats. *Oceanol. Acta* 7(3),315-322.
- Brylinski, J.-M., Lagadeuc, Y., Gentilhomme, V., Dupont, J.-P., Lafite, R., Dupeuble, P.-A., Huault, M.-F., Auger, Y., Puskaric, E., Wartel, M., Cabioch, L., 1991. Le « fleuve côtier », un phénomène hydrologique important en Manche orientale. Exemple du Pas-de-Calais. *Oceanol. Acta SP*(11), 197–203.
- Brzezinski, M.A., 1985. The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol.* 21, 347–357.
- Budge, S.M., Parrish, C.C., 1998. Lipid biogeochemistry of plankton, settling matter and sediments in Trinity Bay, Newfoundland. II. Fatty acids. *Org. Geochem.* 29(5),1547-1559.
- Budge, S.M., Parrish, C.C., Mckenzie, C.H., 2001. Fatty acid composition of phytoplankton, settling particulate matter and sediments at a sheltered bivalve aquaculture site. *Mar. Chem.* 76, 285–303.
- Budge, S.M., Iverson, S.J., Koopman, H.N., 2006. Studying trophic ecology in marine ecosystems using fatty acids: a primer on analysis and interpretation. *Mar. Mammal Sci.* 22(4), 759–801. doi:10.1111/j.1748-7692.2006.00079.x
- Canuel, E.A., Cloern, J.E., Ringelberg, D.B., Guckert, J.B., Rau, G.H., 1995. Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the food webs of San Francisco Bay. *Limnol. Oceanogr.* 40(1), 67-81.
- Canuel, E.A., Zimmerman, A.R., 1999. Composition of particulate organic matter in the southern Chesapeake Bay: sources and reactivity. *Estuaries* 22(4), 980-994. doi:10.2307/1353077
- Canuel, E.A., 2001. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Org. Geochem.* 32, 563-583.
- Capone, D.G., Burns, J.A., Montoya, J.P., Subramaniam, A., Mahaffey, C., Gunderson, T., Michaels, A.F., Carpenter, E.J., 2005. Nitrogen fixation by *Trichodesmium* spp.: an important source of new nitrogen to the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 19, 1–17. doi:10.1029/2004GB002331
- Carpenter, E.J., Harvey, H.R., Fry, B., Capone, D.G., 1997. Biogeochemical tracers of the marine cyanobacterium *Trichodesmium*. *Deep. Res.* I 44, 27–38.
- Carpenter, E.J., Montoya, J.P., Bruns, J., Mulholland, M.R., Subramaniam, A., Capone, D.G., 1999. Extensive bloom of a N<sub>2</sub>-fixing diatom/cyanobacterial association in the tropical Atlantic Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 185, 273–283.
- Chapman, M.G., Tolhurst, T.J., Murphy, R.J., Underwood, A.J., 2010. Complex and inconsistent patterns of variation in benthos, micro-algae and sediment over multiple spatial scales.

Mar. Ecol. Prog. Ser. 398, 33–47. doi:10.3354/meps08328

- Charria, G., Lazure, P., Le Cann, B., Serpette, A., Reverdin, G., Louazel, S., Batifoulier, F., Dumas, F., Pichon, A., Morel, Y., 2013. Surface layer circulation derived from Lagrangian drifters in the Bay of Biscay. *J. Mar. Syst.* 109-110, S60–S76. doi:10.1016/j.jmarsys.2011.09.015
- Chen, X., Lohrenz, S.E., Wiesenburg, D. A, 2000. Distribution and controlling mechanisms of primary production on the Louisiana-Texas continental shelf. *J. Mar. Syst.* 25, 179–207.
- Chevalier, N., Savoye, N., Dubois, S., Lama, M.L., David, V., Lecroart, P., Le Menach, K., Budzinski, H., 2015. Precise indices based on n-alkane distribution for quantifying sources of sedimentary organic matter in coastal systems. *Org. Geochem.* 88, 69-77. doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.07.006.
- Cifuentes, L.A., Sharp, J.H., Fogel, M.L., 1988. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnol. Oceanogr.* 33(5), 1102–1115. doi:10.4319/lo.1988.33.5.1102
- Cifuentes, L.A., Salata, G.G., 2001. Significance of carbon isotope discrimination between bulk carbon and extracted phospholipid fatty acids in selected terrestrial and marine environments. *Org. Geochem.* 32, 613–621.
- Cloern, J.E., 1987. Turbidity as a control on phytoplankton biomass and productivity in estuaries. *Cont. Shelf Res.* 7(11/12), 1367–1381.
- Cloern, J.E., 1996. Phytoplankton bloom dynamics in coastal ecosystems: a review with some general lessons from sustained investigation of San Francisco Bay, California. *Rev. Geophys.* 34(2), 127–168.
- 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. *Limnol. Oceanogr.* 47(3), 713–729.
- Cloern, J.E., Jassby, A.D., 2008. Complex seasonal patterns of primary producers at the land-sea interface. *Ecol. Lett.* 11, 1294–1303. doi:10.1111/j.1461-0248.2008.01244.x
- Cloern, J.E., Jassby, A.D., 2010. Patterns and scales of phytoplankton variability in estuarine-coastal ecosystems. *Estuaries and Coasts* 33, 230–241. doi:10.1007/s12237-009-9195-3
- Çoban-Yıldız, Y., Altabet, M.A., Yılmaz, A., Tuğrul, S., 2006. Carbon and nitrogen isotopic ratios of suspended particulate organic matter (SPOM) in the Black Sea water column. *Deep-Sea Res. Part II* 53, 1875–1892. doi:10.1016/j.dsr2.2006.03.021
- Connelly, T.L., Businski, T.N., Deibel, D., Parrish, C.C., Trela, P., 2016. Annual cycle and spatial trends in fatty acid composition of suspended particulate organic matter across the Beaufort Sea shelf. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 181, 170–181. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2016.08.016

- Cook, H.W., McMaster, C.R., 1996. Fatty acid desaturation and chain elongation in eukaryotes. In *Biochemistry of lipids, lipoproteins and membranes*, Volume 36, 4<sup>th</sup> Edition. Edited by: Vance, J.E., Vance, D., 648p.
- Coplen, T.B., 2011. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Commun. Mass Sp.* 25, 2538–2560. doi:10.1002/rcm.5129
- 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. doi:10.1038/387253a0
- Costaya, X., Fernández-Nóvoa, D., deCastro, M., Santos, F., Lazure, P., Gómez-Gesteira, M., 2016. Modulation of sea surface temperature warming in the Bay of Biscay by Loire and Gironde Rivers. *J. of Geophys. Res. Ocean.* 121, 966–979, doi: 10.1002/2015JC011157
- Cresson, P., Ruitton, S., Fontaine, M.-F., Harmelin-Vivien, M.L., 2012. Spatio-temporal variation of suspended and sedimentary organic matter quality in the Bay of Marseilles (NW Mediterranean) assessed by biochemical and isotopic analyses. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 1112–1121. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.04.003
- Czaja, A., Marshall, J., 2001. Observation of atmosphere-ocean coupling in the North Atlantic. *Meteorol. Soc.* 127, 1893–1916.
- d'Elbée, J., Lalanne, Y., Susperregui, N., Soulier, L., Castège, I., D'Amico, F., 2016. Biological characterization of aggregates clogging fishing nets on the Basque coastal waters of France. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 179, 215–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2016.01.023>
- de Leeuw, J. W., Largeau, C. 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation. In *Organic Geochemistry* (pp. 23-72). Springer US.
- D'Ortenzio, F., Ribera d'Alcalà, M., 2009. On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis. *Biogeosciences* 6, 139-148. doi:10.5194/bgd-5-2959-2008
- Dailloux, D., 2008. Video measurements of the Adour plume dynamic and its surface water optical characteristics. Thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Dalsgaard, J., St. John, M., Kattner, G., Müller-Navarra, D., Hagen, W., 2003. Fatty acid trophic markers in pelagic marine environment. *Adv. Mar. Biol.* 46, 227–318.
- Dalu, T., Richoux, N.B., Froneman, P.W., 2016. Nature and source of suspended particulate matter and detritus along an austral temperate river–estuary continuum, assessed using stable isotope analysis. *Hydrobiologia* 767(1), 95–110. doi:10.1007/s10750-015-2480-1

- Darnaude, A.M., Salen-Picard, C., Harmelin-Vivien, M.L., 2004. Depth variation in terrestrial particulate organic matter exploitation by marine coastal benthic communities off the Rhone River delta (NW Mediterranean). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 275, 47–57. doi:10.3354/meps275047
- 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? *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 71, 429–442. doi:10.1016/j.ecss.2006.08.018
- David, V., Ryckaert, M., Karpytchev, M., Bacher, C., Arnaudeau, V., Vidal, N., Maurer, D., Niquil, N., 2012. Spatial and long-term changes in the functional and structural phytoplankton communities along the French Atlantic coast. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 108, 37–51. doi:10.1016/j.ecss.2012.02.017
- de Fommervault, O.P., Migon, C., Dufour, A., D’Ortenzio, F., Kessouri, F., Raimbault, P., Garcia, N., Lagadec, V., 2015. Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian Sea: data from the Cap Ferrat coastal time-series station. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 106, 116–125. doi:10.1016/j.dsr.2015.08.010
- de Groot, R., Brander, L., van der Ploeg, S., Costanza, R., Bernard, F., Braat, L., Christie, M., Crossman, N., Ghermandi, A., Hein, L., Hussain, S., Kumar, P., McVittie, A., Portela, R., Rodriguez, L.C., ten Brink, P., van Beukering, P., 2012. Global estimates of the value of ecosystems and their services in monetary units. *Ecosyst. Serv.* 1, 50–61. doi:10.1016/j.ecoser.2012.07.005
- de Jonge, V.N., van Beusekom, J.E.E., 1995. Wind- and tide-induced resuspension of sediment and microphytobenthos from tidal flats in the Ems estuary. *Limnol. Oceanogr.* 40(4), 776–778. doi:10.4319/lo.1995.40.4.0776
- De Niro, M.J., Epstein, S., 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 495–506. doi:10.1016/0016-7037(78)90199-0
- De Niro, M.J., Epstein, S., 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 341–351. doi:10.1016/0016-7037(81)90244-1
- Degobbi, D., Malej, A., Fonda Umani, S., 1999. The mucilage phenomenon in the northern Adriatic Sea. A critical review of the present scientific hypotheses. *Ann. Ist. Super. Sanita.* 35(3), 373-381.
- del Giorgio, P.A., Duarte, C.M., 2002. Respiration in the open ocean. *Nature* 420, 379–384. doi:10.1038/nature01165
- Desvillettes, C.H., Bourdier, G., Amblard, C.H., Barth, B., 1997. Use of fatty acids for the assessment of zooplankton grazing on bacteria, protozoans and microalgae. *Freshw. Biol.* 38, 629–637. doi:10.1046/j.1365-2427.1997.00241.x
- Dodds, W.K., 1993. What controls levels of dissolved phosphate and ammonium in surface waters? *Aquat. Sci.* 55(2), 132–142. doi:10.1007/BF00877441

- Dore, J.E., Brum, J.R., Tupas, L.M., Karl, D.M., 2002. Seasonal and interannual variability in sources of nitrogen supporting export in the oligotrophic subtropical North Pacific Ocean. *Limnol. Ocean.* 47(6), 1595–1607.
- Doucett, R.R., Marks, J.C., Blinn, D.W., Caron, M., Hungate, B.A., 2007. Measuring terrestrial subsidies to aquatic food webs using stable isotopes of hydrogen. *Ecology* 88(6), 1587–1592. doi: 10.1890/06-1184
- Doxaran, D., Froidefond, J.-M., Castaing, P., Babin, M., 2009. Dynamics of the turbidity maximum zone in a macrotidal estuary (the Gironde, France): observations from field and MODIS satellite data. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 81, 321–332. doi:10.1016/j.ecss.2008.11.013
- Duarte, C.M., Cebrián, J., 1996. The fate of marine autotrophic production. *Limnol. Oceanogr.* 41(8), 1758–1766. doi:10.4319/lo.1996.41.8.1758
- Duarte, C.M., Middelburg, J.J., Caraco, N., 2005. Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle. *Biogeosciences* 2, 1–8. doi:10.5194/bgd-1-659-2004
- Dubois, S., Blin, J.-L., Bouchaud, B., Lefebvre, S., 2007. Isotope trophic-step fractionation of suspension-feeding species: Implications for food partitioning in coastal ecosystems. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 351, 121–128. doi:10.1016/j.jembe.2007.06.020
- Dubois, S., 2012. Composition et transfert trophique de la matière organique particulaire dans le Bassin d'Arcachon. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1.
- Dubois, S., Savoye, N., Grémare, A., Plus, M., Charlier, K., Beltoise, A., Blanchet, H., 2012. Origin and composition of sediment organic matter in a coastal semi-enclosed ecosystem: an elemental and isotopic study at the ecosystem space scale. *J. Mar. Syst.* 94, 64–73. doi:10.1016/j.jmarsys.2011.10.009
- Dubois, S., Blanchet, H., Garcia, A., Massé, M., Galois, R., Grémare, A., Charlier, K., Guillou, G., Richard, P., Savoye, N., 2014. Trophic resource use by macrozoobenthic primary consumers within a semi-enclosed coastal ecosystem: Stable isotope and fatty acid assessment. *J. Sea Res.* 88, 87–99. doi:10.1016/j.seares.2014.01.004
- Dunne, J.P., Sarmiento, J.L., Gnanadesikan, A., 2007. A synthesis of global particle export from the surface ocean and cycling through the ocean interior and on the seafloor. *Global Biogeochem. Cycles* 21, 1–16. doi:10.1029/2006GB002907
- Dunstan, G.A., Volkman, J.K., Barrett, S.M., Leroi, J.-M., Jeffrey, S.W., 1994. Essential polyunsaturated fatty acids from 14 species of diatom (Bacillariophyceae). *Phytochemistry* 35(1), 155–161. doi:10.1016/S0031-9422(00)90525-9
- Dupont, J.-P., Lafite, R., Huault, M.-F., Dupeuble, P.-A., Brylinski, J.-M., Guéguéniat, P., Lamboy, M., Cabioch, L., 1991. La dynamique des masses d'eau et des matières en suspension en Manche Orientale. *Oceanol. Acta SP* 11, 177–190.
- Durrieu de Madron, X., Abassi, A., Heussner, S., Monaco, A., Aloisi, J.C., Radakovitch, O.,

- Giresse, P., Buscaïl, R., Kerhervé, P., 2000. Particulate matter and organic carbon budgets for the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Oceanol. Acta* 23(6), 717–730.
- Durrieu de Madron, X., Guieu, C., Sempéré, R., Conan, P., Cossa, D., D’Ortenzio, F., Estournel, C., Gazeau, F., Rabouille, C., Stemmann, L., Bonnet, S., Diaz, F., Koubbi, P., Radakovitch, O., Babin, M., Baklouti, M., Bancon-Montigny, C., Belviso, S., Bensoussan, N., Bonsang, B., Bouloubassi, I., Brunet, C., Cadiou, J.F., Carlotti, F., Chami, M., Charmasson, S., Charrière, B., Dachs, J., Doxaran, D., Dutay, J.C., Elbaz-Poulichet, F., Eléaume, M., Eyrolles, F., Fernandez, C., Fowler, S., Francour, P., Gaertner, J.C., Galzin, R., Gasparini, S., Ghiglione, J.-F., Gonzalez, J.-L., Goyet, C., Guidi, L., Guizien, K., Heimbürger, L.-E., Jacquet, S.H.M., Jeffrey, W.H., Joux, F., Le Hir, P., Leblanc, K., Lefèvre, D., Lejeusne, C., Lemé, R., Loÿe-Pilot, M.-D., Mallet, M., Méjanelle, L., Mélin, F., Mellon, C., Mérigot, B., Merle, P.-L., Migon, C., Miller, W.L., Mortier, L., Mostajir, B., Mousseau, L., Moutin, T., Para, J., Pérez, T., Petrenko, A., Poggiale, J.-C., Prieur, L., Pujo-Pay, M., Pulido-Villena, E., Raimbault, P., Rees, A.P., Ridame, C., Rontani, J.-F., Ruiz Pino, D., Sicre, M.A., Taillandier, V., Tamburini, C., Tanaka, T., Taupier-Letage, I., Tedetti, M., Testor, P., Thébault, H., Thouvenin, B., Touratier, F., Tronczynski, J., Ulses, C., Van Wambeke, F., Vantrepotte, V., Vaz, S., Verney, R., 2011. Marine ecosystems’ responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Prog. Oceanogr.* 91, 97–166. doi:10.1016/j.pcean.2011.02.003
- Ellien, C., Thiébaud, E., Dumas, F., Salomon, J.-C., Nival, P., 2004. A modelling study of the respective role of hydrodynamic processes and larval mortality on larval dispersal and recruitment of benthic invertebrates: Example of *Pectinaria koreni* (Annelida: Polychaeta) in the Bay of Seine (English Channel). *J. Plankton Res.* 26(2), 117–132. doi:10.1093/plankt/fbh018
- Eppley, R.W., 1972. Temperature and phytoplankton growth in the sea. *Fish. Bull.* 70(4), 1063–1085.
- Erftemeijer, P.L.A., Robin Lewis III, R.R., 2006. Environmental impacts of dredging on seagrasses: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1553–1572. doi:10.1016/j.marpolbul.2006.09.006
- Erftemeijer, P.L.A., Riegl, B., Hoeksema, B.W., Todd, P.A., 2012. Environmental impacts of dredging and other sediment disturbances on corals: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 1737–1765. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.05.008
- Erickson, J. 1988. *The mysterious oceans*. John Wiley & Sons Eds.
- 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. doi:10.1007/s10750-007-0667-9
- Eyre, B.D., Ferguson, A.J.P., 2006. Impact of a flood event on benthic and pelagic coupling in a sub-tropical east Australian estuary (Brunswick). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 66, 111–122. doi:10.1016/j.ecss.2005.08.008

- Fabres, J., Tesi, T., Velez, J., Batista, F., Lee, C., Calafat, A., Heussner, S., Palanques, A., Miserocchi, S., 2008. Seasonal and event-controlled export of organic matter from the shelf towards the Gulf of Lions continental slope. *Cont. Shelf Res.* 28, 1971–1983. doi:10.1016/j.csr.2008.04.010
- Faganeli, J., Malej, A., Pezdič, J., Malačič, V., 1988. C : N : P ratios and stable C isotopic ratios as indicators of sources of organic matter in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic). *Oceanol. Acta* 11(4), 377–382.
- Faganeli, J., Ogrinc, N., Kovac, N., Kukovec, K., Falnoga, I., Mozetic, P., Bajt, O., 2009. Carbon and nitrogen isotope composition of particulate organic matter in relation to mucilage formation in the northern Adriatic Sea. *Mar. Chem.* 114, 102–109. doi:10.1016/j.marchem.2009.04.005
- Fain, A.M.V., Ogston, A.S., Sternberg, R.W., 2007. Sediment transport event analysis on the western Adriatic continental shelf. *Cont. Shelf Res.* 27, 431–451. doi:10.1016/j.csr.2005.03.007
- Falkowski, P.G., Ziemann, D., Kolber, Z., Bienfang, P.K., 1991. Role of eddy pumping in enhancing primary production in the ocean. *Nature* 352, 55–57.
- Falkowski, P.G., Barber, R.T., Smetacek, V., 1998. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *Science*. 281, 200–206. doi:10.1126/science.281.5374.200
- Feely, R. A, Sabine, C.L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V.J., Millero, F.J., 2004. Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> system in the oceans. *Science*. 305, 362–366. doi:10.1126/science.1097329
- Ferrer, L., Fontán, A., Mader, J., Chust, G., González, M., Valencia, V., Uriarte, Ad., Collins, M.B., 2009. Low-salinity plumes in the oceanic region of the Basque Country. *Cont. Shelf Res.* 29, 970–984. doi:10.1016/j.csr.2008.12.014
- Field, C.B., Behrenfeld, M.J., Randerson, J.T., Falkowski, P., 1998. Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components. *Science*. 281, 237–240. doi:10.1126/science.281.5374.237
- Finlay, J. C., Kendall, C., 2007. Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems. In *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2, 283-333.
- Fogg, G.E., 1995. Some speculations on the nature of the pelagic mucilage community of the northern Adriatic Sea. *Sci. Total Environ.* 165, 59–63. doi:10.1016/0048-9697(95)04543-A
- Fontán, A., Mader, J., Gonzalez, M., Uriate, A., Gyssels, P., Collins, M.B., 2006. Marine hydrodynamics between San Sebastián and Hondarribia (Guipúzcoa, northern Spain): field measurements and numerical modelling. *Sci. Mar.* 70S1, 51–63. doi:10.3989/scimar.2006.70s151

- 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. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 24, 377–387. doi:10.1016/0272-7714(87)90057-6
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Libert, E., Théate, J.-M., 1998. Carbon dioxide emission from uropean estuaries. *Science*. 282, 434–436. doi:10.1126/science.282.5388.434
- Frostegård, A., Bååth, E., Tunlid, A., 1993. Shifts in the structure of soil microbial communities in limed forests as revealed by phospholipid fatty acid analysis. *Soil Biol. Biochem.* 25(6), 723–730. doi:10.1016/0038-0717(93)90113-P
- Frostegård, A., Bååth, E., 1996. The use of phospholipid fatty acid analysis to estimate bacterial and fungal biomass in soil. *Biol. Fertil. Soils* 22, 59–65. doi:10.1007/BF00384433
- Fry, B., Sherr, E.B., 1984.  $\delta^{13}\text{C}$  measurments as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contrib. in Mar. Sci.* 27, 13–47.
- Fry, B., Wainright, S.C., 1991. Diatom sources of  $^{13}\text{C}$ -rich carbon in marine food webs. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 76, 149–157. doi:10.3354/meps076149
- Fry, B., 1996.  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  fractionation by marine diatoms. *Mar. Ecol. Press Ser.* 134, 283–294.
- Fry, B., 2013. Alternative approaches for solving underdetermined isotope mixing problems. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 472, 1–13. doi:10.3354/meps10168
- Gallon, R.K., Robuchon, M., Leroy, B., Le Gall, L., Valero, M., Feunteun, E., 2014. Twenty years of observed and predicted changes in subtidal red seaweed assemblages along a biogeographical transition zone: inferring potential causes from environmental data. *J. Biogeogr.* 41, 2293–2306. doi:10.1111/jbi.12380
- Gallon, R.K., 2014. Diversité, structure et fonctions des communautés à Rhodophytes en Bretagne. Réponses aux forçages environnementaux dans le contexte des changements globaux. Thèse de doctorat. Muséum National d'Histoire Naturelle.
- Gao, L., Li, D., Ishizaka, J., 2014. Stable isotope ratios of carbon and nitrogen in suspended organic matter: seasonal and spatial dynamics along the Changjiang (Yangtze River) transport pathway. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 119, 557–566. doi:10.1002/2013JG002433
- Garcia, N., Raimbault, P., Sandroni, V., 2007. Seasonal nitrogen fixation and primary production in the Southwest Pacific: nanoplankton diazotrophy and transfer of nitrogen to picoplankton organisms. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 343, 25–33. doi:10.3354/meps06882
- Gatti, J., 2008. Intrusions du Courant Nord Méditerranéen sur la partie est du plateau continental du Golfe du Lion. Thèse de doctorat. Univerité Aix Marseille 2.

- Gattuso, J.P., Frankignoulle, M., Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29, 405-434.
- Gattuso, J.-P., Smith, S.V., 2007. Coastal zone. In: Cleveland C.J. (Ed.), *Encyclopedia of Earth*. Washington D.C.: Environmental Information Coalition, National Council for Science and the Environment.
- Giani, M., Cicero, A.M., Savelli, F., Bruno, M., Donati, G., Farina, A., Veschetti, E., Volterra, L., 1992. Marine snow in the Adriatic Sea: a multifactorial study. *Sci. Total Environ.* 539–549 Supp.
- Giani, M., Berto, D., Zangrando, V., Castelli, S., Sist, P., Urbani, R., 2005. Chemical characterization of different typologies of mucilaginous aggregates in the Northern Adriatic Sea. *Sci. Total Environ.* 353, 232–246. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.09.027
- Giani, M., Zangrando, V., Berto, D., 2006.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratio in the organic matter forming the mucilaginous aggregates in the Northern Adriatic Sea. *Isot. Environ. Stud. Aquat. Forum C&S Papers*, 93–96.
- Giani, M., Sist, P., Berto, D., Serrazanetti, G.P., Ventrella, V., Urbani, R., 2012. The organic matrix of pelagic mucilaginous aggregates in the Tyrrhenian Sea (Mediterranean Sea). *Mar. Chem.* 132-133, 83–94. doi:10.1016/j.marchem.2012.01.002
- Glé, C., Del Amo, Y., Sautour, B., Laborde, P., Chardy, P., 2008. Variability of nutrients and phytoplankton primary production in a shallow macrotidal coastal ecosystem (Arcachon Bay, France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 76, 642–656. doi:10.1016/j.ecss.2007.07.043
- Gleick, P. H., 1996. Water resources. In *Encyclopedia of climate and weather*, Schneider Eds. pp. 817-823.
- Goberville, E., Beaugrand, G., Sautour, B., Tréguer, P., SOMLIT Team, 2010. Climate-driven changes in coastal marine systems of western Europe. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 408, 129–147. doi:10.3354/meps08564
- Goñi, M.A., Ruttanberg, K.C., Eglinton, T.I., 1997. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico. *Nature* 389, 275–278. doi:10.1038/38477
- Goñi, M.A., Ruttanberg, K.C., Eglinton, T.I., 1998. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3055–3075.
- Goñi, M.A., Monacci, N., Gisewhite, R., Ogston, A., Crockett, J., Nittrouer, C., 2006. Distribution and sources of particulate organic matter in the water column and sediments of the Fly River Delta, Gulf of Papua (Papua New Guinea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 69, 225–245. doi:10.1016/j.ecss.2006.04.012
- Goñi, M.A., Voulgaris, G., Kim, Y.H., 2009. Composition and fluxes of particulate organic

- matter in a temperate estuary (Winyah Bay, South Carolina, USA) under contrasting physical forcings. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 85, 273–291. doi:10.1016/j.ecss.2009.08.013
- González, M., Ferrer, L., Uriarte, A., Urtizberea, A., Caballero, A., 2008. Operational oceanography system applied to the Prestige oil-spillage event. *J. Mar. Syst.* 72, 178–188. doi:10.1016/j.jmarsys.2007.07.005
- Gordon, E.S., Goñi, M.A., 2003. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(13), 2359–2375. doi:10.1016/S0016-7037(02)01412-6
- Graeve, M., Kattner, G., Hagen, W., 1994. Diet-induced changes in the fatty acid composition of arctic herbivorous copepods: experimental evidence of trophic markers. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 182, 97–110.
- Graeve, M., Kattner, G., Wiencke, C., Karsten, U., 2002. Fatty acid composition of Arctic and Antarctic macroalgae: indicator of phylogenetic and trophic relationships. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 231, 67–74. doi:10.3354/meps231067
- Gruber, N., 2008. The marine nitrogen cycle: overview and challenges. In *Nitrogen in the Marine Environment* (2<sup>nd</sup> Ed.). 1–50. doi:10.1016/B978-0-12-372522-6.00001-3
- Guarini, J.-M., Blanchard, G.F., Bacher, C., Gros, P., Riera, P., Richard, P., Gouleau, D., Galois, R., Prou, J., Sauriau, P.-G., 1998. Dynamics of spatial patterns of microphytobenthic biomass: inferences from a geostatistical analysis of two comprehensive surveys in Marennes-Oléron Bay (France). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 166, 131–141. doi:10.3354/meps166131
- Guarini, J.-M., Cloern, J.E., Edmunds, J., Gros, P., 2002. Microphytobenthic potential productivity estimated in three tidal embayments of the San Francisco Bay: A comparative study. *Estuaries* 25, 409–417. doi:10.1007/BF02695983
- Guarini, J.-M., Chauvaud, L., Coston-Guarini, J., 2008. Can the intertidal benthic microalgal primary production account for the “Missing Carbon Sink”? *J. Oceanogr. Res. Data* 1, 13–19.
- Guillén, J., Jiménez, J.A., Palanques, A., Gracia, V., Puig, P., Sánchez-Arcilla, A., 2002. Sediment resuspension across a microtidal, low-energy shelf. *Cont. Shelf Res.* 22, 305–325.
- Gurr, M.I., Harwood, J.L., Frayn, K.N., 2002. Lipid transport. In *Lipid biochemistry*. Blackwell Science, Maiden, MA, USA.
- Haack, S.K., Garchow, H., Odelson, D.A., Forney, L.J., Klug, M.J., 1994. Accuracy, reproducibility, and interpretation of fatty acid methyl ester profiles of model bacterial communities. *Appl. Env. Microbiol.* 60(7), 2483–2493.
- Hall, D., Lee, S.Y., Meziane, T., 2006. Fatty acids as trophic tracers in an experimental estuarine food chain: tracer transfer. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 336, 42–53. doi:10.1016/j.jembe.2006.04.004

- Hall, E.K., Singer, G.A., Kainz, M.J., Lennon, J.T., 2010. Evidence for a temperature acclimation mechanism in bacteria: an empirical test of a membrane-mediated trade-off. *Funct. Ecol.* 24, 898–908. doi:10.1111/j.1365-2435.2010.01707.x
- Hansen, J., Johnson, D., Lacis, A., Lebedeff, S., Lee, P., Rind, D., Russel, G., 1981. Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide. *Science.* 213, 957–966.
- Hansman, R.L., Sessions, A.L., 2016. Measuring the in situ carbon isotopic composition of distinct marine plankton populations sorted by flow cytometry. *Limnol. Oceanogr.: Methods* 14(2), 87-99. doi: 10.1002/lom3.10073
- Harmelin-Vivien, M.L., Loizeau, V., Mellon, C., Beker, B., Arlhac, D., Bodiguel, X., Ferraton, F., Hermand, R., Philippon, X., Salen-Picard, C., 2008. Comparison of C and N stable isotope ratios between surface particulate organic matter and microphytoplankton in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Cont. Shelf Res.* 28, 1911–1919. doi:10.1016/j.csr.2008.03.002
- Harmelin-Vivien, M.L., Dierking, J., Bănaru, D., Fontaine, M.F., Arlhac, D., 2010. Seasonal variation in stable C and N isotope ratios of the Rhone River inputs to the Mediterranean Sea (2004-2005). *Biogeochemistry* 100, 139–150. doi:10.1007/s10533-010-9411-z
- Harvey, H.R., Read, A.F., Nee, S., 1995. Further remarks on the role of phylogeny in comparative ecology. *J. Ecol.* 83, 733–734.
- Harvey, H.R., Macko, S.A., 1997. Catalysts or contributors? Tracking bacterial mediation of early diagenesis in the marine water column. *Org. Geochem.* 26, 531–544. doi:10.1016/S0146-6380(97)00033-8
- He, D., Mead, R.N., Belicka, L., Pisani, O., Jaffé, R., 2014. Assessing source contributions to particulate organic matter in a subtropical estuary: a biomarker approach. *Org. Geochem.* 75, 129–139. doi:10.1016/j.orggeochem.2014.06.012
- Hecky, R.E., Hesslein, R.H., 1995. Contributions of benthic algae to lake food webs as revealed by stable isotope analysis. *Journal of the North American Benthological Society*, 14, 631-653.
- Hedges, J.I., Prahl, F.G., 1993. Early diagenesis: consequences for applications of molecular biomarkers. In *Organic geochemistry*. Springer US. pp. 237-253.
- Hemminga, M.A., Mateo, M.A., 1996. Stable carbon isotopes in seagrasses: variability in ratios and use in ecological studies. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 140, 285–298. doi:10.3354/meps140285
- Hemminga, M.A., Duarte, C.M., 2000. *Seagrass ecology*. Cambridge University Press.
- Henríquez, L.A., Daneri, G., Muñoz, C.A., Montero, P., Veas, R., Palma, A.T., 2007. Primary production and phytoplanktonic biomass in shallow marine environments of central Chile: effect of coastal geomorphology. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 73, 137–147.

doi:10.1016/j.ecss.2006.12.013

- Higuera, M., Kerhervé, P., Sanchez-vidal, A., Calafat, A., Ludwig, W., Verdoit-Jarraya, M., Heussner, S., Canals, M., 2014. Biogeochemical characterization of the riverine particulate organic matter transferred to the NW Mediterranean Sea. *Biogeosciences* 11, 157–172. doi:10.5194/bg-11-157-2014
- Hill, J.M., McQuaid, C.D., 2008.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  biogeographic trends in rocky intertidal communities along the coast of South Africa: evidence of strong environmental signatures. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 80, 261–268. doi:10.1016/j.ecss.2008.08.005
- Hochard, S., Pinazo, C., Rochelle-Newall, E., Pringault, O., 2012. Benthic pelagic coupling in a shallow oligotrophic ecosystem: importance of microphytobenthos and physical forcing. *Ecol. Modell.* 247, 307–318. doi:10.1016/j.ecolmodel.2012.07.038
- Hollibaugh, J.T., Azam, F., 1983. Microbial degradation of dissolved proteins in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 28, 1104–1116. doi:10.4319/lo.1983.28.6.1104
- Huertas, I.E., Ríos, A.F., García-Lafuente, J., Navarro, G., Makaoui, A., Sánchez-Román, A., Rodríguez-Galvez, S., Orbi, A., Ruíz, J., Pérez, F.F., 2012. Atlantic forcing of the Mediterranean oligotrophy. *Global Biogeochem. Cycles* 26, 1–9. doi:10.1029/2011GB004167
- Iverson, S.J., 2009. Tracing aquatic food webs using fatty acids: from qualitative indicators to quantitative determination. In *Lipids in Aquatic Ecosystems*. pp. 281–307. doi:10.1007/978-0-387-89366-2
- Jaschinski, S., Brepohl, D.C., Sommer, U., 2008. Carbon sources and trophic structure in an eelgrass *Zostera marina* bed, based on stable isotope and fatty acid analyses. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 358, 103–114. doi:10.3354/meps07327
- Jickells, T.D., 1998. Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. *Science*. 281, 217–223.
- Jickells, T.D., 2006. The role of air-sea exchange in the marine nitrogen cycle. *Biogeosciences Discuss.* 3, 183–210. doi:10.5194/bgd-3-183-2006
- Jouanneau, J.M., Latouche, C., 1981. The Gironde Estuary. In Fürchtbauer, H., Lisitzyn, A.P., Millerman, J.D., Seibold, E. (Eds.), 1981. *Contribution to Sedi- mentology*, vol. 10. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, pp. 1-115.
- Kaiser, D., Unger, D., Qiu, G., 2014. Particulate organic matter dynamics in coastal systems of the northern Beibu Gulf. *Cont. Shelf Res.* 82, 99–118. doi:10.1016/j.csr.2014.04.006
- Karl, D.M., Knauer, G.A., Martin, J.H., 1988. Downward flux of particles organic matter in the ocean: a particle decomposition paradox. *Nature* 332, 1099–1123.
- Karlsson, J., Berggren, M., Ask, J., Byström, P., Jonsson, A., Laudon, H., Jansson, M., 2014. Response to comment: Terrestrial support of pelagic consumers in unproductive lakes—Uncertainty and potential in assessments using stable isotopes. *Limnol.*

Oceanogr. 59(5), 1800–1803. doi:10.4319/lo.2014.59.5.1800

- Kelly, J.R., Scheibling, R.E., 2012. Fatty acids as dietary tracers in benthic food webs. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 446, 1–22. doi:10.3354/meps09559
- Kemp, P.F., Lee, S., LaRoche, J., 1993. Estimating the growth-rate of slowly growing marine-bacteria from RNA content. *Appl. Env. Microbiol.* 59(8), 2594–2601.
- Kendall, C., Silva, S.R., Kelly, V.J., 2001. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrol. Process.* 15, 1301–1346. doi:10.1002/hyp.216
- Kennedy, P., Kennedy, H., Papadimitriou, S., 2005. The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 1063–1068. doi:10.1002/rcm.1889
- Kerhervé, P., Minagawa, M., Heussner, S., Monaco, A., 2001. Stable isotopes ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) in settling organic matter of the northwestern Mediterranean Sea: biogeochemical implications. *Oceanol. Acta* 24, S77–S85.
- Kharlamenko, V.I., Kiyashko, S.I., Imbs, A.B., Vyshkvartzev, D.I., 2001. Identification of food sources of invertebrates from the seagrass *Zostera marina* community using carbon and sulfur stable isotope ratio and fatty acid analyses. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 220, 103–117. doi:10.3354/meps220103
- Kim, J.-H., Ludwig, W., Schouten, S., Kerhervé, P., Herfort, L., Bonnin, J., Sinninghe Damsté, J.S., 2007. Impact of flood events on the transport of terrestrial organic matter to the ocean: a study of the Têt River (SW France) using the BIT index. *Organic Geochemistry* 38, 1593–1606
- Kjørboe, T., 2000. Colonization of marine snow aggregates by invertebrate zooplankton: abundance, scaling, and possible role. *Limnol. Oceanogr.* 45(2), 479–484. doi:10.4319/lo.2000.45.2.0479
- Kjørboe, T., Grossart, H.-P., Ploug, H., Tang, K., 2002. Mechanisms and rates of colonisation of sinking aggregates. *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 3996–4006. doi:10.1128/AEM.68.8.3996
- Koutsikopoulos, C., Le Cann, B., 1996. Physical processes and hydrological structures related to the Bay of Biscay anchovy. *Sci. Mar.* 60(Supl. 2), 9–19.
- Kreeger, D.A., Newell, R.I.E., 2001. Seasonal utilization of different seston carbon sources by the ribbed mussel, *Geukensia demissa* (Dillwyn) in a mid-Atlantic salt marsh. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 260, 71–91. doi:10.1016/S0022-0981(01)00242-8
- Lacombe, H., Tchernia, P. 1972. Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée. In *The Mediterranean Sea: A Natural Sedimentation Laboratory*. Stanley D.J., Eds). Strandsburg, Pennsylvania, 26–36.

- Landrum, J.P., Altabet, M.A., Montoya, J.P., 2011. Basin-scale distributions of stable nitrogen isotopes in the subtropical North Atlantic Ocean: Contribution of diazotroph nitrogen to particulate organic matter and mesozooplankton. *Deep. Res. Part I: Oceanogr. Res. Pap.* 58, 615–625. doi:10.1016/j.dsr.2011.01.012
- Laruelle, G.G., Regnier, P., Ragueneau, O., Kempa, M., Moriceau, B., Ni Longphuir, S., Leynaert, A., Thouzeau, G., Chauvaud, L., 2009. Benthic-pelagic coupling and the seasonal silica cycle in the Bay of Brest (France): new insights from a coupled physical-biological model. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 385, 15–32. doi:10.3354/meps07884
- Lazure, P., Jegou, A.-M., 1998. 3D modelling of seasonal evolution of Loire and Gironde plumes on Biscay Bay continental shelf. *Oceanol. Acta* 21(2), 165–177.
- Lazure, P., Dumas, F., Vrignaud, C., 2008. Circulation on the Armorican shelf (Bay of Biscay) in autumn. *J. Mar. Syst.* 72, 218–237. doi:10.1016/j.jmarsys.2007.09.011
- Le Boyer, A., Charria, G., Le Cann, B., Lazure, P., Marié, L., 2013. Circulation on the shelf and the upper slope of the Bay of Biscay. *Cont. Shelf Res.* 55, 97–107. doi:10.1016/j.csr.2013.01.006
- Le Cann, B., 1982. Evolution annuelle de la structure hydrologique du plateau continental au sud de la Bretagne: modélisation numérique. Thèse de doctorat. Université de Bretagne Occidentale.
- Le Hir, P., Ficht, A., Jacinto, R.S., 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* 24(6B), 950. doi:10.2307/1353009
- Le Pape, O., Del Amo, Y., Menesguen, A., Aminot, A., Quequinert, B., Treguert, P., 1996. Resistance of a coastal ecosystem to increasing eutrophic conditions: the Bay of Brest (France), a semi-enclosed zone of Western Europe, *Cont. Shelf Res.* 16(15), 1885–1907.
- Le Pape, O., 1996. Modélisation des cycles biogéochimiques des éléments limitant la production phytoplanctonique en rade de Brest. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d'agronomie de Rennes.
- Lebreton, B., Richard, P., Galois, R., Radenac, G., Pfléger, C., Guillou, G., Mornet, F., Blanchard, G.F., 2011a. Trophic importance of diatoms in an intertidal *Zostera noltii* seagrass bed: evidence from stable isotope and fatty acid analyses. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 92, 140–153. doi:10.1016/j.ecss.2010.12.027
- Lebreton, B., Richard, P., Parlier, E.P., Guillou, G., Blanchard, G.F., 2011b. Trophic ecology of mullets during their spring migration in a European saltmarsh: a stable isotope study. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 91, 502–510. doi:10.1016/j.ecss.2010.12.001
- Lebreton, B., Beseres Pollack, J., Blomberg, B., Palmer, T.A., Adams, L., Guillou, G., Monagna, P.A., 2016. Origin, composition and quality of suspended particulate organic matter in relation to freshwater in flow in a South Texas estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 170, 70–82. doi:10.1016/j.ecss.2015.12.024

- Leclerc, J.-C., Riera, P., Leroux, C., Lévêque, L., Davoult, D., 2013. Temporal variation in organic matter supply in kelp forests: linking structure to trophic functioning. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 494, 87–105. doi:10.3354/meps10564
- Lefevre, D., Minas, H.J., Minas, M., Robinson, C., Williams, P.J.L.E.B., Woodward, E.M.S., 1997. Review of gross community production, primary production, net community production and dark community respiration in the Gulf of Lions. *Deep Sea Res.* 44, 801–832.
- Legendre, P., Legendre, L.F., 1998. *Numerical Ecology*. Second English edition. Elsevier Science.
- Legendre, L., Rassoulzadegan, F., 1995. Plankton and nutrients dynamics in marine waters. *Ophelia* 41, 153–172.
- Letelier, R.M., Karl, D.M., Abbott, M.R., Bidigare, R.R., 2004. Light driven seasonal patterns of chlorophyll and nitrate in the lower euphotic zone of the North Pacific Subtropical Gyre. *Limnol. Oceanogr.* 49(2), 508–519. doi:10.4319/lo.2004.49.2.0508
- Levasseur, M., Therriault, J.-C., Legendre, L., 1984. Hierarchical control of phytoplankton succession by physical factors. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 19, 211–222. doi:10.3354/meps019211
- Liéniart, C., Susperregui, N., Rouaud, V., Cavalheiro, J., David, V., Del Amo, Y., Duran, R., Lauga, B., Monperrus, M., Pigot, T., Bichon, S., Charlier, K., Savoye, N., 2016. Dynamics of particulate organic matter in a coastal system characterized by the occurrence of marine mucilage – A stable isotope study. *J. Sea Res.* 116, 12–22. doi:10.1016/j.seares.2016.08.001
- Liu, K.-K., Kao, S.-J., Wen, L.-S., Chen, K.-L., 2007. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter and biogeochemical processes in the eutrophic Danshuei Estuary in northern Taiwan. *Sci. Total Environ.* 382, 103–120. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.04.019
- Lochet, F., Leveau, M., 1990. Transfers between a eutrophic ecosystem, the river Rhône, and an oligotrophic ecosystem, the north-western Mediterranean Sea. *Hydrobiologia* 207, 95–103.
- Lohrenz, S.E., Fahnenstiel, G.L., Redalje, D.G., Lang, G.A., Chen, X., Dagg, M.J., 1997. Variations in primary production of northern Gulf of Mexico continental shelf waters linked to nutrient inputs from the Mississippi River. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 155, 45–54. doi:10.3354/meps155045
- Loreau, M., Mouquet, N., Holt, R.D., 2003. Meta-ecosystems: a theoretical framework for a spatial ecosystem ecology. *Ecol. Lett.* 6, 673–679. doi:10.1046/j.1461-0248.2003.00483.x
- Lorrain, A., Savoye, N., Chauvaud, L., Paulet, Y.-M., Naudet, N., 2003. Decarbonation and preservation method for the analysis of organic C and N contents and stable isotope

- ratios of low-carbonated suspended particulate material. *Anal. Chim. Acta* 491, 125–133. doi:10.1016/S0003-2670(03)00815-8
- Lowe, A.T., Galloway, A.W.E., Yeung, J.S., Dethier, M.N., Duggins, D.O., 2014. Broad sampling and diverse biomarkers allow characterization of nearshore particulate organic matter. *Oikos* 123, 1341–1354. doi:10.1111/oik.01392
- Lucas, C.H., Widdows, J., Brinsley, M.D., Salkeld, P.N., Herman, P.M.J., 2000. Benthic-pelagic exchange of microalgae at a tidal flat. 1. Pigment analysis. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 196, 59–73. doi:10.3354/meps196059
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., Probst, J.-L., 1996. River discharges of carbon to the world's oceans: determining local inputs of alkalinity and of dissolved particulate organic carbon. *C. R. Acad. Sci. Paris. T. 323, Série IIa* 1007–1014.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217. doi:10.1016/j.pcean.2009.02.001
- Macedo, M.F., Duarte, P., Mendes, P., Ferreira, J.G., 2001. Annual variation of environmental variables phytoplankton species composition and photosynthetic parameters in a coastal lagoon. *J. Plankton Res.* 23(7), 719–732. doi:10.1093/plankt/23.7.719
- Machás, R., Santos, R., 1999. Sources of organic matter in Ria Formosa revealed by stable isotope analysis *Acta. Oecolo.* 20(4), 463–469.
- MacIntyre, H.L., Geider, R.J., Miller, D.C., 1996. Microphytobenthos: the ecological role of the “secret garden” of unvegetated, shallow-water marine habitats. I. Distribution, abundance and primary production. *Estuaries* 19(2A), 186–202. doi:10.2307/1352225
- Mackey, D.J., Higgins, H.W., Mackey, M.D., Holdsworth, D., 1998. Algal class abundances in the western equatorial Pacific: estimation from HPLC measurements of chloroplast pigments using CHEMTAX. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 45, 1441–1468. doi:10.1016/S0967-0637(98)00025-9
- Malet, N., Sauriau, P.-G., Ryckaert, M., Malestroit, P., Guillou, G., 2008. Dynamics and sources of suspended particulate organic matter in the Marennes-Oléron oyster farming bay: Insights from stable isotopes and microalgae ecology. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 78, 576–586. doi:10.1016/j.ecss.2007.11.001
- Marchais, V., Schaal, G., Grall, J., Lorrain, A., Nerot, C., Richard, P., Chauvaud, L., 2013. Spatial variability of stable isotope ratios in oysters (*Crassostrea gigas*) and primary producers along an estuarine gradient (Bay of Brest, France). *Estuaries and Coasts* 36, 808–819. doi:10.1007/s12237-012-9584-x
- Markaki, Z., Loÿe-Pilot, M.D., Violaki, K., Benyahya, L., Mihalopoulos, N., 2010. Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. *Mar. Chem.* 120, 187–194.

doi:10.1016/j.marchem.2008.10.005

- Marrec, P., Cariou, T., Latimier, M., Macé, E., Morin, P., Vernet, M., Bozec, Y., 2014. Spatio-temporal dynamics of biogeochemical processes and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the Western English Channel based on two years of FerryBox deployment. *J. Mar. Syst.* 140, 26–38. doi:10.1016/j.jmarsys.2014.05.010
- Martin, J.H., Knauer, G.A., Karl, D.M., Broenkow, W.W., 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 34(2), 267–285. doi:10.1016/0198-0149(87)90086-0
- Massei, N., Laignel, B., Deloffre, J., Mesquita, J., Motelay, A., Lafite, R., Durand, A., 2010. Long-term hydrological changes of the Seine River flow (France) and their relation to the North Atlantic Oscillation over the period 1950-2008. *Int. J. Climatol.* 30, 2146–2154. doi:10.1002/joc.2022
- Mayzaud, P., Chanut, J.P., Ackman, R.G., 1989. Seasonal changes of the biochemical composition of marine particulate matter with special reference to fatty acids and sterols. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 56, 189-204.
- Meador, T.B., Aluwihare, L.I., Mahaffey, C., 2007. Isotopic heterogeneity and cycling of organic nitrogen in the oligotrophic ocean. *Limnol. Oceanogr.* 52(3), 934–947. doi:10.4319/lo.2007.52.3.0934
- Mecozzi, M., Pietrantonio, E., Di Noto, V., Pápai, Z., 2005. The humin structure of mucilage aggregates in the Adriatic and Tyrrhenian seas: hypothesis about the reasonable causes of mucilage formation. *Mar. Chem.* 95, 255–269. doi:10.1016/j.marchem.2004.09.005
- Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by the world rivers. *Am. J. Sci.* 282, 401–450.
- Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1993. Sources, degradation and recycling of organic matter associated with sinking particles in Lake Michigan. *Org. Geochem.* 20, 47–56. doi:10.1016/0146-6380(93)90080-U
- Meyers, P.A., 2003. Application of organic geochemistry to paleolimnological reconstruction: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* 34, 261–289.
- Meziane, T., Bodineau, L., Retiere, C., Thoumelin, G., 1997. The use of lipid markers to define sources of organic matter in sediment and food web of the intertidal salt-marsh-flat ecosystem of Mont-Saint-Michel Bay, France. *J. Sea Res.* 38, 47–58. doi:10.1016/S1385-1101(97)00035-X
- Meziane, T., Tsuchiya, M., 2000. Fatty acids as tracers of organic matter in the sediment and food web of a mangrove/intertidal flat ecosystem, Okinawa, Japan. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 200, 49–57. doi:10.3354/meps200049

- Meziane, T., Sanabe, M.C., Tsuchiya, M., 2002. Role of fiddler crabs of a subtropical intertidal flat on the fate of sedimentary fatty acids. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 270, 191–201. doi:10.1016/S0022-0981(02)00019-9
- Meziane, T., d'Agata, F., Lee, S.Y., 2006. Fate of mangrove organic matter along a subtropical estuary: small-scale exportation and contribution to the food of crab communities. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 312, 15–27. doi:10.3354/meps312015
- Michel, P., Boutier, B., Chiffoleau, J.-F., 2000. Net fluxes of dissolved arsenic, cadmium, copper, zinc, nitrogen and phosphorus from the Gironde Estuary (France): seasonal variations and trends. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51, 451–462. doi:10.1006/ecss.2000.0691
- Middelburg, J.J., Vlug, T., Vandernat, F.J.W.A., 1993. Organic-matter mineralization in marine systems. *Glob. Planet. Change* 8, 47–58. doi:10.1016/0921-8181(93)90062-S
- Middelburg, J.J., Herman, P.M.J., 2007. Organic matter processing in tidal estuaries. *Mar. Chem.* 106, 127–147. doi:10.1016/j.marchem.2006.02.007
- Middelburg, J.J., 2014. Stable isotopes dissect aquatic food webs from the top to the bottom. *Biogeosciences* 11, 2357–2371. doi:10.5194/bg-11-2357-2014
- Miller, R.J., Page, H.M., 2012. Kelp as a trophic resource for marine suspension feeders: a review of isotope-based evidence. *Mar. Biol.* 159, 1391–1402. doi:10.1007/s00227-012-1929-2
- Miller, R.J., Page, H.M., Brzezinski, M.A., 2013.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  of particulate organic matter in the Santa Barbara Channel: drivers and implications for trophic inference. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 474, 53–66. doi:10.3354/meps10098
- Millot, C., 1990. The Gulf of Lion's hydrodynamics. *Cont. Shelf Res.* 10, 885–894.
- Minagawa, M., Wada, E., 1984. Stepwise enrichment of  $^{15}\text{N}$  along food chains: further evidence and the relation between  $\delta^{15}\text{N}$  and animal age. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1135–1140. doi:10.1016/0016-7037(84)90204-7
- Mino, Y., Saino, T., Suzuki, K., Marañón, E., 2002. Isotopic composition of suspended particulate nitrogen ( $d^{15}\text{N}_{\text{sus}}$ ) in surface waters of the Atlantic Ocean from 50°N to 50°S. *Global Biogeochem. Cycles* 16(4), 1059. doi:10.1029/2001GB001635
- Modéran, J., Bouvais, P., David, V., Le Noc, S., Simon-Bouhet, B., Niquil, N., Miramand, P., Fichet, D., 2010. Zooplankton community structure in a highly turbid environment (Charente estuary, France): spatio-temporal patterns and environmental control. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 88, 219–232. doi:10.1016/j.ecss.2010.04.002
- Modéran, J., David, V., Bouvais, P., Richard, P., Fichet, D., 2012. Organic matter exploitation in a highly turbid environment: planktonic food web in the Charente estuary, France. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 98, 126–137. doi:10.1016/j.ecss.2011.12.018

- Montagnes, D.J.S., Berges, J.A., Harrison, P.J., Taylor, F.J.R., 1994. Estimating carbon, nitrogen, protein, and chlorophyll *a* from volume in marine phytoplankton. *Limnol. Ocean.* 39(5), 1044–1060.
- Montoya, J.P., Carpenter, E.J., Capone, D.G., 2002. Nitrogen fixation and nitrogen isotope abundances in zooplankton of the oligotrophic North Atlantic. *Limnol. Oceanogr.* 47(6), 1617–1628.
- Montoya, J.P., 2007. Natural abundance of <sup>15</sup>N in marine planktonic ecosystems. In *Stable isotopes in ecology and environmental science. Second Edition* (eds R. Michener and K. Lajtha), Blackwell Publishing Ltd. doi: 10.1002/9780470691854.ch7
- Mook, W.G., Tan, F.C., 1991. Stable carbon isotopes in rivers and estuaries. In *Biogeochemistry of major world rivers*. Degens, E.T., S. Kempe and J.E. Richey (Eds.), Wiley (SCOPE 42), 245-264.
- Moon-van der Staay, S.Y., De Wachter, R., Vaulot, D., 2001. Oceanic 18S rDNA sequences from picoplankton reveal unsuspected eukaryotic diversity. *Nature* 409, 607–610. doi:10.1038/35054541
- Moore, J.C., Berlow, E.L., Coleman, D.C., de Ruiter, P.C., Dong, Q., Hastings, A., Johnson, N.C., McCann, K.S., Melville, K., Morin, P.J., Nadelhoffer, K., Rosemond, A.D., Post, D.M., Sabo, J.L., Scow, K.M., Vanni, M.J., Wall, D.H., 2004. Detritus, trophic dynamics and biodiversity. *Ecol. Lett.* 7, 584–600. doi:10.1111/j.1461-0248.2004.00606.x
- Moore, J.W., Semmens, B.X., 2008. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models. *Ecol. Lett.* 11, 470–480. doi:10.1111/j.1461-0248.2008.01163.x
- Mortillaro, J.-M., Abril, G., Moreira-Turcq, P., Sobrinho, R.L., Perez, M., Meziane, T., 2011. Fatty acid and stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) signatures of particulate organic matter in the lower Amazon River: seasonal contrasts and connectivity between floodplain lakes and the mainstem. *Org. Geochem.* 42, 1159–1168. doi:10.1016/j.orggeochem.2011.08.011
- Mortillaro, J.-M., Rigal, F., Rybarczyk, H., Bernardes, M., Abril, G., Meziane, T., 2012. Particulate organic matter distribution along the lower Amazon River: addressing aquatic ecology concepts using fatty acids. *PLoS One* 7(9), e46141, 1–10. doi:10.1371/journal.pone.0046141
- Moutin, T., Raimbault, P., 2002. Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). *J. Mar. Syst.* 33-34, 273–288.
- Moynihan, M.A., Barbier, P., Olivier, F., Toupoint, N., Meziane, T., 2016. Spatial and temporal dynamics of nano- and pico-size particulate organic matter (POM) in a coastal megatidal marine system. *Limnol. Oceanogr.* 61, 1087–1100. doi:10.1002/lno.10276
- Mulholland, M.R., Capone, D.G., 2000. The nitrogen physiology of the marine N<sub>2</sub>-fixing cyanobacteria *Trichodesmium* spp.. *Trends Plant Sci.* 5(4), 148-153.

doi:10.1016/s1360-1385(00)01576-4

- Najdek, M., Debobbis, D., Mioković, D., Ivančić, I., 2002. Fatty acid and phytoplankton compositions of different types of mucilaginous aggregates in the northern Adriatic. *J. Plankton Res.* 24(5), 429–441. doi:10.1093/plankt/24.5.429
- Napoléon, C., Raimbault, V., Fiant, L., Riou, P., Lefebvre, S., Lampert, L., Claquin, P., 2012. Spatiotemporal dynamics of physicochemical and photosynthetic parameters in the central English Channel. *J. Sea Res.* 69, 43–52. doi:10.1016/j.seares.2012.01.005
- Niggemann, J., Ferdelman, T.G., Lomstein, B.Aa., Kallmeyer, J., Schubert, C.J., 2007. How depositional conditions control input, composition, and degradation of organic matter in sediments from the Chilean coastal upwelling region. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1513–1527. doi:10.1016/j.gca.2006.12.012
- Niquil, N., Chaumillon, E., Johnson, G.A., Bertin, X., Grami, B., David, V., Bacher, C., Asmus, H., Baird, D., Asmus, R., 2012. The effect of physical drivers on ecosystem indices derived from ecological network analysis: comparison across estuarine ecosystems. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 108, 132–143. doi:10.1016/j.ecss.2011.12.031
- O’Leary, 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20(4), 553–567.
- Obernosterer, I., Herndl, G.J., 1995. Phytoplankton extracellular release and bacterial growth: dependence on the inorganic N:P ratio. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 116, 247–258. doi:10.3354/meps116247
- Oliveira Ribeiro, C.A., Vollaire, Y., Sanchez-Chardi, A., Roche, H., 2005. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. *Aquat. Toxicol.* 74, 53–69. doi:10.1016/j.aquatox.2005.04.008
- Ostrom, N.E., Macko, S.A., Deibel, D., Thompson, R.J., 1997. Seasonal variation in the stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry of a coastal cold ocean environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(14), 2929–2942. doi:10.1016/S0016-7037(97)00131-2
- Owens, N. J. P. 1988. Natural variations in  $\delta^{15}\text{N}$  in the marine environment. *Adv. Mar. Biol.* 24, 389–451. doi: 10.1016/S0065-2881(08)60077-2
- Paerl, H.W., Fogel, M.L., 1994. Isotopic characterization of atmospheric nitrogen inputs as sources of enhanced primary production in coastal Atlantic Ocean waters. *Mar. Biol.* 119, 635–645.
- Pantoja, S., Repeta, D.J., Sachs, J.P., Sigman, D.M., 2002. Stable isotope constraints on the nitrogen cycle of the Mediterranean Sea water column. *Deep Sea Res. Part I Ocean. Res. Pap.* 49, 1609–1621. doi:10.1016/S0967-0637(02)00066-3
- Parnell, A.C., Inger, R., Bearhop, S., Jackson, A.L., 2010. Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation. *PLoS One* 5(3), e9672, 1–5. doi:10.1371/journal.pone.0009672

- Parsons, T.R., Stephens, K., Strickland, J.D.H. 1961. On the chemical composition of eleven species of marine phytoplankters. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 18(6), 1001-1016. doi: 10.1139/f61-063
- Passow, U., Shipe, R.F., Murray, A., Pak, D.K., Brzezinski, M.A., Alldredge, A.L., 2001. The origin of transparent exopolymer particles (TEP) and their role in the sedimentation of particulate matter. *Cont. Shelf Res.* 21, 327–346. doi:10.1016/S0278-4343(00)00101-1
- Passow, U., 2002. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Prog. Oceanogr.* 55, 287–333. doi:10.1016/S0079-6611(02)00138-6
- Pather, S., Pfister, C.A., Post, D.M., Altabet, M.A., 2014. Ammonium cycling in the rocky intertidal: Remineralization, removal, and retention. *Limnol. Oceanogr.* 59(2), 361–372. doi:10.4319/lo.2014.59.2.0361
- Perdue, E.M., Koprivnjak, J.-F., 2007. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 73, 65–72. doi:10.1016/j.ecss.2006.12.021
- Peterson, B.J., Howarth, R.W., 1987. Sulfur, carbon, and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt-marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia. *Limnol. Oceanogr.* 32(6), 1195–1213. doi:10.4319/lo.1987.32.6.1195
- Peterson, B.J., 1999. Stable isotopes as tracers of organic matter input and transfer in benthic food webs: a review. *Acta Oecologica* 20(4), 479–487. doi:10.1016/S1146-609X(99)00120-4
- Petus, C., Chust, G., Gohin, F., Doxaran, D., Froidefond, J.-M., Sagarminaga, Y., 2010. Estimating turbidity and total suspended matter in the Adour River plume (South Bay of Biscay) using MODIS 250-m imagery. *Cont. Shelf Res.* 30, 379–392. doi:10.1016/j.csr.2009.12.007
- Petus, C., Marieu, V., Novoa, S., Chust, G., Bruneau, N., Froidefond, J.-M., 2014. Monitoring spatio-temporal variability of the Adour River turbid plume (Bay of Biscay, France) with MODIS 250-m imagery. *Cont. Shelf Res.* 74, 35–49. doi:10.1016/j.csr.2013.11.011
- Phillips, D.L., Gregg, J.W., 2003. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia* 136, 261–269. doi:10.1007/s00442-003-1218-3
- Phlips, E.J., Badylak, S., Grosskopf, T., 2002. Factors affecting the abundance of phytoplankton in a restricted subtropical lagoon, the Indian River Lagoon, Florida, USA. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55, 385–402. doi:10.1006/ecss.2001.0912
- Pingree, R.D., Le Cann, B., 1989. Celtic and Armorican slope and shelf residual currents. *Prog. Oceanogr.* 23, 303–338. doi:10.1016/0079-6611(89)90003-7
- Pinnegar, J.K., Polunin, N.V.C., 2000. Contributions of stable-isotope data to elucidating food webs of Mediterranean rocky littoral fishes. *Oecologia* 122, 399–409. doi:10.1007/s004420050046

- Plus, M., Dumas, F., Stanisière, J.-Y., Maurer, D., 2009. Hydrodynamic characterization of the Arcachon Bay, using model-derived descriptors. *Cont. Shelf Res.* 29, 1008–1013. doi:10.1016/j.csr.2008.12.016
- Plus, M., Dalloyau, S., Trut, G., Auby, I., de Montaudouin, X., Emery, E., Noël, C., Viala, C., 2010. Long-term evolution ( 1988–2008 ) of *Zostera* spp . meadows in Arcachon Bay (Bay of Biscay). *Estuar., Coast. Shelf Sci.* 87, 357–366. doi:10.1016/j.ecss.2010.01.016
- Pompei, M., Mazziotti, C., Guerrini, F., Cangini, M., Pigozzi, S., Benzi, M., Palamidesi, S., Boni, L., Pistocchi, R., 2003. Correlation between the presence of *Gonyaulax fragilis* (Dinophyceae) and the mucilage phenomena of the Emilia-Romagna coast (northern Adriatic Sea). *Harmful Algae* 2, 301–316. doi:10.1016/S1568-9883(03)00059-3
- Pradhan, U.K., Wu, Y., Shirodkar, P.V., Zhang, J., Zhang, G., 2014. Sources and distribution of organic matter in thirty five tropical estuaries along the west coast of India - a preliminary assessment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 151, 21–33. doi:10.1016/j.ecss.2014.09.010
- Precali, R., Giani, M., Marini, M., Grilli, F., Ferrari, C.R., Pečar, O., Paschini, E., 2005. Mucilaginous aggregates in the northern Adriatic in the period 1999-2002: typology and distribution. *Sci. Total Environ.* 353, 10–23. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.09.066
- Puillat, I., Lazure, P., Jégou, A.M., Lampert, L., Miller, P.I., 2004. Hydrographical variability on the French continental shelf in the Bay of Biscay, during the 1990s. *Cont. Shelf Res.* 24(10), 1143–1163. doi:10.1016/j.csr.2004.02.008
- Pujo-Pay, M., Conan, P., 2003. Seasonal variability and export of dissolved organic nitrogen in the northwestern Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.* 108(C6). doi:10.1029/2000JC000368
- Pujo-Pay, M., Conan, P., Joux, F., Oriol, L., Naudin, J.J., Cauwet, G., 2006. Impact of phytoplankton and bacterial production on nutrient and DOM uptake in the Rhône River plume (NW Mediterranean). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 315, 43–54. doi:10.3354/meps315043
- Rahav, E., Herut, B., Levi, A., Mulholland, M.R., Berman-Frank, I., 2013. Springtime contribution of dinitrogen fixation to primary production across the Mediterranean Sea. *Ocean Sci.* 9, 489–498. doi:10.5194/os-9-489-2013
- Rajendran, N., Suwa, Y., Urushigawa, Y., 1993. Distribution of phospholipid ester-linked fatty acid biomarkers for bacteria in the sediment of Ise Bay, Japan. *Mar. Chem.* 42, 39–56.
- Ramaswamy, V., Gaye, B., Shirodkar, P.V., Rao, P.S., Chivas, A.R., Wheeler, D., Thwin, S., 2008. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. *Mar. Chem.* 111, 137–150. doi:10.1016/j.marchem.2008.04.006
- Rau, G.H., Mearns, A.J., Young, D.R., Olson, R.J., Schafer, H.A., Kaplan, I.R., 1983. Animal C/C

- correlates with trophic level in pelagic food webs. *Ecology*, 64(5), 1314-1318. doi:10.2307/1937843
- Reemtsma, T., Haake, B., Ittekkot, V., Nair, R.R., Brockmann, U.H., 1990. Downward flux of particulate fatty acids in the central Arabian Sea. *Mar. Chem.* 29, 183–202.
- Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F.T., Gruber, N., Janssens, I.A., Laruelle, G.G., Lauerwald, R., Luysaert, S., Andersson, A.J., Arndt, S., Arnosti, C., Borges, A.V., Dale, A.W., Gallego-Sala, A., Godd ris, Y., Goossens, N., Hartmann, J., Heinze, C., Ilyina, T., Joos, F., LaRowe, D.E., Leifeld, J., Meysman, F.J.R., Munhoven, G., Raymond, P.A., Spahni, R., Suntharalingam, P., Thullner, M., 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nat. Geosci.* 6, 597–607. doi:10.1038/ngeo1830
- Ridame, C., Le Moal, M., Guieu, C., Ternon, E., Biegala, I.C., L'Helguen, S., Pujo-Pay, M., 2011. Nutrient control of N<sub>2</sub> fixation in the oligotrophic Mediterranean Sea and the impact of Saharan dust events. *Biogeosciences* 8, 2773–2783. doi:10.5194/bg-8-2773-2011
- Riebesell, U., Wolf-Gladrow, D.A., Smetacek, V., 1993. Carbon dioxide limitation of marine phytoplankton growth rates. *Nature* 363, 249–251.
- Riebesell, U., Zondervan, I., Rost, B., Tortell, P.D., Zeebe, R.E., Morel, F.M.M., 2000. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature* 407, 2–5. doi:10.1038/35030078
- Riera, P., Richard, P., 1996. Isotopic determination of food sources of *Crassostrea gigas* along a trophic gradient in the estuarine Bay of Marennes-Oléron. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 42, 347–360. doi:10.1006/ecss.1996.0023
- Riera, P., Richard, P., Grémare, A., Blanchard, G., 1996. Food source of intertidal nematodes in the Bay of Marennes- Oleron (France), as determined by dual stable isotope analysis. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 142, 303–309. doi:10.3354/meps142303
- Riera, P., Stal, L.J., Nieuwenhuize, J., 2000. Heavy  $\delta^{15}\text{N}$  in intertidal benthic algae and invertebrates in the Scheldt estuary (The Netherlands): effect of river nitrogen inputs. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51, 365–372. doi:10.1006/ecss.2000.0684
- Riera, P., Escaravage, C., Leroux, C., 2009. Trophic ecology of the rocky shore community associated with the *Ascophyllum nodosum* zone (Roscoff, France): a  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{15}\text{N}$  investigation. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 81, 143–148. doi:10.1016/j.ecss.2008.10.018
- Riley, G.A., 1963. Theory of food-chain relations in the ocean. M.N. Hill Eds, *The sea*, 2, Interscience, pp. 438–463.
- Rinaldi, A., Vollenweider, R.A., Montanari, G., Ferrari, C.R., Ghetti, A., 1995. Mucilages in Italian seas: the Adriatic and Tyrrhenian Seas, 1988–1991. *Sci. Total Environ.* 165, 165–183. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)04550-K
- Sagarminaga, Y., Chust, G., Dailloux, D., 2005. Detecci n y seguimiento de la pluma del r o Adour mediante MODIS. XI Congr. Nac. Teledeteccion, 21-23 septiembre 2005.

- Saliot, A., Mejanelle, L., Scribe, P., Fillaux, J., Pepe, C., Jabaud, A., Dagaut, J., 2001. Particulate organic carbon, sterols, fatty acids and pigments in the Amazon River system. *Biogeochemistry* 53, 79–103. doi:10.1023/A:1010754022594
- Salomon, J.-C., Breton, M., 1991. Courants résiduels de marée dans la Manche. *Oceanol. Acta* SP11, 47–53.
- Salomon, J.-C., Breton, M., 1993. An atlas of long-term currents in the Channel. *Oceanol. Acta* 16(5-6), 439–448.
- Sanchez-Vidal, A., Pasqual, C., Kerhervé, P., Heussner, S., Calafat, A., Palanques, A., Durrieu de Madron, X., Canals, M., Puig, P., 2009. Across margin export of organic matter by cascading events traced by stable isotopes, northwestern Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 54(5), 1488–1500. doi:10.4319/lo.2009.54.5.1488
- Sanchez-Vidal, A., Higuera, M., Martí, E., Liqueste, C., Calafat, A., Kerhervé, P., Canals, M., 2013. Riverine transport of terrestrial organic matter to the North Catalan margin, NW Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.* 118, 71–80. doi:10.1016/j.pocean.2013.07.020
- Sandroni, V., Raimbault, P., Migon, C., Garcia, N., Gouze, E., 2007. Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 54, 1859–1870. doi:10.1016/j.dsr.2007.08.004
- Sargent, J.R., Henderson, R.J., 1995. Marine (n-3) polyunsaturated fatty acids. In *Developments in oils and fats*. Hamilton R.J. Eds. pp. 32-65.
- Sargent, J. R., Parkes, R. J., Mueller-Harvey, I., Henderson, R. J. 1987. Lipid biomarkers in marine ecology. In *Microbes in the sea*. Ellis Horwood Ltd., 119-138.
- Sato, T., Miyajima, T., Ogawa, H., Umezawa, Y., Koike, I., 2006. Temporal variability of stable carbon and nitrogen isotopic composition of size-fractionated particulate organic matter in the hypertrophic Sumida River Estuary of Tokyo Bay, Japan. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 68, 245–258. doi:10.1016/j.ecss.2006.02.007
- Savoie, N., Aminot, A., Tréguer, P., Fontugne, M., Naudet, 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). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 255, 27–41. doi:10.3354/meps255027
- Savoie, N., David, V., Morisseau, F., Etcheber, H., Abril, G., Billy, I., Charlier, K., Oggian, G., Derriennic, H., Sautour, B., 2012. Origin and composition of particulate organic matter in a macrotidal turbid estuary: the Gironde Estuary, France. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 108, 16–28. doi:10.1016/j.ecss.2011.12.005
- Savoie, N., David, V., Liénart, C., Dubois, S., Béchade, M., de Lary de Latour, H., Aubert, F., Aubin, S., Bichon, S., Boinet, C., Bourrasseau, L., Bozec, Y., Bréret, M., Breton, E., Caparros, J., Cariou, T., Charlier, K., Claquin, P., Conan, P., Corre, A.-M., Costes, L., Del Amo, Y., Derriennic, H., Dindinaud, F., Devesa, J., Durozier, M., Etcheber, H., Ferreira, S.,

- Feunteun, E., Fornier, M., Garcia, F., Garcia, N., Geslin, S., Gorse, L., Grangeré, K., Grossteffan, E., Gueux, A., Guillaudeau, J., Guillou, G., Joly, O., Lachaussée, N., Lafont, M., Lamoureux, J., Lebreton, B., Lecuyer, E., Lehodey, J.-P., Lemeille, D., Leroux, C., L'Helguen, S., Macé, E., Maria, E., Mousseau, L., Nowaczyk, A., Petit, F., Pineau, P., Raimbault, P., Rimelin-Maury, P., Sauriau, P.-G., Sultan, E., Tortajada, S., submitted. Estimating phytoplankton  $\delta^{13}\text{C}$  in aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.* : Methods.
- Schaal, G., Riera, P., Leroux, C., 2008. Trophic coupling between two adjacent benthic food webs within a man-made intertidal area: a stable isotopes evidence. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 77, 523–534. doi:10.1016/j.ecss.2007.10.008
- Schaal, G., Riera, P., Leroux, C., 2009. Trophic significance of the kelp *Laminaria digitata* (Lamour.) for the associated food web: a between-sites comparison. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 85, 565–572. doi:10.1016/j.ecss.2009.09.027
- Sempéré, R., Charrière, B., Van Wanbeke, F., Cauwet, G., 2000. Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: biogeochemical implications. *Global Biogeochem. Cycles* 14(2), 669–681.
- Sigman, D.M., Karsh, K.L., Casciotti, K.L., 2009. Ocean process tracers: nitrogen isotopes in the Ocean. *Encycl. Ocean Sci.* 4138–4153.
- Silver M.W., Gowing, M.M., Brownlee, D.C., Corliss, J.O., 1984. Ciliated protozoa associated with oceanic sinking detritus. *Nature* 309, 246–248.
- Simon, M., Grossart, H.P., Schweitzer, B., Ploug, H., 2002. Microbial ecology of organic aggregates in aquatic ecosystems. *Aquat. Microb. Ecol.* 28, 175–211. doi:10.3354/ame028175
- Sintes, E., Martínez-Taberner, A, Moyà, G., Ramon, G., 2004. Dissecting the microbial food web: structure and function in the absence of autotrophs. *Aquat. Microb. Ecol.* 37, 283–293. doi:10.3354/ame037283
- Siokou-Frangou, I., Christaki, U., Mazzocchi, M.G., Montresor, M., Ribera D'Alcala, M., Vaque, D., Zingone, A., 2010. Plankton in the open mediterranean Sea: a review. *Biogeosciences* 7, 1543–1586. doi:10.5194/bg-7-1543-2010
- Skeratt, J.H., Nichols, P.D., McMeekin, T.A., Burton, H., 1995. Seasonal and inter-annual changes in planktonic biomass and community structure in eastern Antarctica using singatures lipids. *Mar. Chem.* 51, 93–113.
- Smith, S.V., 1984. Phosphorus versus nitrogen limitation in the marine-environment. *Limnol. Oceanogr.* 29(6), 1149–1160. doi:10.4319/lo.1984.29.6.1149
- Smith, D.C., Simon, M., Alldredge, A.L., Azam, F., 1992. Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implication for rapid particle dissolution. *Nature* 359, 139–141. doi:10.1038/355242a0
- Smith, S.V, Hollibaugh, J.T., 1993. Coastal metabolism and the oceanic organic carbon

- balance. *Rev. Geophys.* 31(1), 75–89.
- Smith, V.H., Tilman, G.D., Nekola, J.C., 1999. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Envir. poll.* 100, 179-196. doi:10.1016/S0269-7491(99)00091-3
- 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(11), 795-800.
- Souchu, P., Gasc, A., Cahet, G., Vaquer, A., Collos, Y., Deslous-Paoli, J.M., 1997. Biogeochemical composition of Mediterranean waters outside Thau Lagoon. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 44, 275–284. doi:10.1006/ecss.1996.0117
- Souissi, S., Yahia-Kéfi, O.D., Daly Yahia, M.N., 2000. Spatial characterization of nutrient dynamics in the Bay of Tunis (south-western Mediterranean) using multivariate analyses: consequences for phyto- and zooplankton distribution. *J. Plankton Res.* 22(11), 2039–2059. doi:10.1093/plankt/22.11.2039
- Spagnoli, F., Bergamini, M.C., 1997. Water-sediment exchange of nutrients during early diagenesis and resuspension of anoxic sediments from the northern adriatic sea shelf. *Water. Air. Soil Pollut.* 99, 541–556. doi:10.1023/A:1018364111899
- Stachowitsch, M., Fanuko, N., Richter, M., 1990. Mucus aggregates in the Adriatic Sea: An overview of stages and occurrences. *Mar. Ecol.* 11(4), 327–350. doi:10.1111/j.1439-0485.1990.tb00387.x
- Stoichev, T., Amouroux, D., Wasserman, J.C., Point, D., De Diego, A., Bareille, G., Donard, O.F.X., 2004. Dynamics of mercury species in surface sediments of a macrotidal estuarine-coastal system (Adour River, Bay of Biscay). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 59, 511–521. doi:10.1016/j.ecss.2003.10.007
- Strady, E., Kervella, S., Blanc, G., Robert, S., Stanisière, J.Y., Coynel, A., Schäfer, J., 2011. Spatial and temporal variations in trace metal concentrations in surface sediments of the Marennes Oléron Bay. Relation to hydrodynamic forcing. *Cont. Shelf Res.* 31, 997–1007. doi:10.1016/j.csr.2011.03.006
- Sultan, N., Cochonat, P., Bourillet, J.F., Cayocca, F., 2001. Evaluation of the risk of marine slope instability: a pseudo-3d approach for application to large areas. *Mar. Georesources Geotechnol.* 19(2), 107-133. doi:10.1080/10641190152481403
- Syväranta, J., Scharnweber, K., Brauns, M., Hilt, S., Mehner, T., 2016. Assessing the utility of hydrogen, carbon and nitrogen stable isotopes in estimating consumer allochthony in two shallow eutrophic lakes. *PLoS One* 11(5), e0155562, 1–18. doi:10.1371/journal.pone.0155562
- Syvitski, J.P.M., Vörösmarty, C.J., Kettner, A.J., Green, P., 2005. Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science.* 308, 376–380.

- Tesi, T., Miserocchi, S., Goñi, M.A., Langone, L., 2007a. Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France. *Mar. Chem.* 105, 101–117. doi:10.1016/j.marchem.2007.01.005
- Tesi, T., Miserocchi, S., Goñi, M.A., Langone, L., Boldrin, A., Turchetto, M., 2007b. Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 73, 431–446. doi:10.1016/j.ecss.2007.02.008
- Tesi, T., Semiletov, I., Hugelius, G., Dudarev, O., Kuhry, P., Gustafsson, O., 2014. Composition and fate of terrigenous organic matter along the Arctic land-ocean continuum in East Siberia: insights from biomarkers and carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 133, 235–256. doi:10.1016/j.gca.2014.02.045
- Thiébaud, E., Lagadeuc, Y., Olivier, F., Dauvin, J.C., Retière, C., 1998. Do hydrodynamic factors affect the recruitment of marine invertebrates in a macrotidal area? The case study of *Pectinaria koreni* (Polychaeta) in the Bay of Seine (English Channel). *Hydrobiol.* 375/376, 165–176. doi:10.1023/A:1017092518829
- Thompson, P.A., Guo, M.-X., Harrison, P.J., 1992. Effects of variation in temperature. I. On the biochemical composition of eight species of marine phytoplankton. *J. Phycol.* 28, 481–488.
- Thompson, M.V., Randerson, J.T., Malmström, C.M., Field, C.B., 1996. Change in net primary production and heterotrophic respiration: how much is necessary to sustain the terrestrial carbon sink? *Global Biogeochem. Cycles* 10(4), 711–726.
- 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 for the Tay Estuary, Scotland. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 38, 219–233. doi:10.1006/ecss.1994.1015
- Tortajada, S., David, V., Brahmia, A., Dupuy, C., Laniesse, T., Parinet, B., Pouget, F., Rousseau, F., Simon-Bouhet, B., Robin, F.-X., 2011. Variability of fresh- and salt-water marshes characteristics on the west coast of France: a spatio-temporal assessment. *Water Res.* 45, 4152–4168. doi:10.1016/j.watres.2011.05.024
- Tremblay, L., Benner, R., 2009. Organic matter diagenesis and bacterial contributions to detrital carbon and nitrogen in the Amazon River system. *Limnol. Oceanogr.* 54, 681–691. doi:10.4319/lo.2009.54.3.0681
- Turk, V., Hagström, Å., Kovač, N., Faganeli, J., 2010. Composition and function of mucilage macroaggregates in the northern Adriatic. *Aquat. Microb. Ecol.* 61, 279–289. doi:10.3354/ame01447
- Tynan, C.T., 1998. Ecological importance of the Southern Boundary of the Antarctic Circumpolar Current. *Nature* 392, 708–710. doi:10.1038/33675
- Ubertini, M., Lefebvre, S., Gangnery, A., Grangeré, K., Le Gendre, R., Orvain, F., 2012. Spatial

- variability of benthic-pelagic coupling in an estuary ecosystem: consequences for microphytobenthos resuspension phenomenon. *PLoS One* 7(8), e44155. doi:10.1371/journal.pone.0044155
- Ulses, C., Estournel, C., Durrieu de Madron, X., Palanques, A., 2008. Suspended sediment transport in the Gulf of Lions (NW Mediterranean): impact of extreme storms and floods. *Cont. Shelf Res.* 28, 2048–2070. doi:10.1016/j.csr.2008.01.015
- Vargas, M.A., Rodríguez, J., H., Moreno, J., Olivares, H., Del Campo, J.A, Rivas, J., Guerrero, M.G., 1998. Biochemical composition and fatty acid content of filamentous nitrogen-fixing cyanobacteria. *Plant Physiol.* 34, 812–817. doi:10.1046/j.1529-8817.1998.340812.x
- Verdugo, P., Alldredge, A.L., Azam, F., Kirchman, D.L., Passow, U., Santschi, P.H., 2004. The oceanic gel phase: a bridge in the DOM-POM continuum. *Mar. Chem.* 92, 67–85. doi:10.1029/2002GL016046
- Veyssey, E., Etcheber, H., Lin, R.G., Buat-Menard, P., Maneux, E., 1999. Seasonal variation and origin of Particulate Organic Carbon in the lower Garonne River at La Reole (southwestern France). *Hydrobiologia* 391, 113–126. doi:10.1023/A:1003520907962
- Viso, A.-C., Marty, J.-C., 1993. Fatty Acids form 28 Marine Microalgae. *Phytochemistry* 34(6), 1521–1533.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Forsberg, T.E.V., 1980. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry* 19, 2619–2622. doi:10.1016/S0031-9422(00)83930-8
- Volkman, J.K., Tanoue, E., 2002. Chemical and biological studies of particulate organic matter in the ocean. *J. Oceanogr.* 58, 265–279. doi:10.1023/A:1015809708632
- Wakeham, S.G., Lee, C., Farrington, J.W., Gagosian, R.B., 1984. Biogeochemistry of particulate organic matter in the oceans: results from sediment trap experiments. *Deep Sea Res. Part A, Oceanogr. Res. Pap.* 31(5), 509–528. doi:10.1016/0198-0149(84)90099-2
- Wakeham, S.G., Lee, C., 1989. Organic geochemistry of particulate matter in the ocean: the role of particles in oceanic sedimentary cycles. *Org. Geochem.* 14(1), 83–96. doi:10.1016/0146-6380(89)90022-3
- Wakeham, S.G., Beier, J.A., 1991. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 38(S2), S943–S968. doi:10.1016/S0198-0149(10)80018-4
- Wakeham, S.G., Lee, C. 1993. Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column. In *Organic Geochemistry*. Engel, M.H., Macko, S.A., Eds. Springer US. pp. 145-169.
- Walling, D.E., 2006. Human impact on land-ocean sediment transfer by the world's rivers. *Geomorphology* 79, 192–216. doi:10.1016/j.geomorph.2006.06.019

- Wannicke, N., Liskow, I., Voss, M., 2010. Impact of diazotrophy on N stable isotope signatures of nitrate and particulate organic nitrogen: case studies in the north-eastern tropical Atlantic Ocean. *Isot. Environ. Health. Stud.* 46(3), 337–54. doi:10.1080/10256016.2010.505687
- Wollast, R., 1998. Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. In *The Sea, Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas*. Brink, K.H., Robinson, A.R., Eds. pp. 213–252.
- Xu, Y., Jaffé, R., 2007. Lipid biomarkers in suspended particles from a subtropical estuary: assessment of seasonal changes in sources and transport of organic matter. *Mar. Environ. Res.* 64, 666–678. doi:10.1016/j.marenvres.2007.07.004
- Yang, C., Wilkinson, G.M., Cole, J.J., Macko, S.A., Pace, M.L., 2014. Assigning hydrogen, carbon, and nitrogen isotope values for phytoplankton and terrestrial detritus in aquatic food web studies. *Inl. Waters* 4, 233–242. doi:10.5268/IW-4.2.700
- Yentsch, C.S., Menzel, D.W., 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 10, 221–231. doi:10.1016/0011-7471(63)90358-9
- Zeev, E.B., Yogev, T., Man-Aharonovich, D., Kress, N., Herut, B., Béjà, O., Berman-Frank, I., 2008. Seasonal dynamics of the endosymbiotic, nitrogen-fixing cyanobacterium *Richelia intracellularis* in the eastern Mediterranean Sea. *The ISME J.* 2, 911–23. doi:10.1038/ismej.2008.56
- Zhang, J., Wu, Y., Jennerjahn, T.C., Ittekkot, V., He, Q., 2007. Distribution of organic matter in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and their stable carbon and nitrogen isotopic ratios: implications for source discrimination and sedimentary dynamics. *Mar. Chem.* 106, 111–126. doi:10.1016/j.marchem.2007.02.003
- Zou, L., Sun, M.-Y., Guo, L., 2006. Temporal variations of organic carbon inputs into the upper Yukon River: Evidence from fatty acids and their stable carbon isotopic compositions in dissolved, colloidal and particulate phases. *Org. Geochem.* 37, 944–956. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.002
- Zurburg, W., Smaal, A., Héral, M., Dankers, N., 1994. Seston dynamics and bivalve feeding in the Bay of Marennes-Oléron (France). *Netherlands J. Aquat. Ecol.* 28(3-4), 459–466. doi:10.1007/BF02334217

# ANNEXES

Annexe I : Données isotopiques des sources récoltées spécifiquement dans le cadre du programme MOSLIT. La stratégie d'échantillonnage est présentée Chapitre I. section 2 (Tableau I. 2). Les données utilisées dans la thèse et provenant d'autres travaux ne sont pas présentées ici. Les données sont présentées sous forme de moyenne  $\pm$ écart type.

Type de source / Station / Fleuve	N (mol.mol <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
<b>Riverine POM</b>			
Canche	10.3 $\pm$ 0.7	-29.2 $\pm$ 0.4	4.2 $\pm$ 0.5
Somme	9.7 $\pm$ 0.8	-30.6 $\pm$ 1.0	5.3 $\pm$ 0.5
Seine	8.8 $\pm$ 1.3	-30.4 $\pm$ 2.0	6.4 $\pm$ 2.9
Orne	9.5 $\pm$ 1.0	-29.3 $\pm$ 1.0	4.2 $\pm$ 2.2
Rance	6.8 $\pm$ 1.0	-28.0 $\pm$ 2.1	8.0 $\pm$ 2.5
Elorn	10.9 $\pm$ 1.4	-27.7 $\pm$ 0.9	6.6 $\pm$ 1.1
Aulne	9.5 $\pm$ 1.3	-28.0 $\pm$ 1.5	6.7 $\pm$ 1.5
Charente	10.5 $\pm$ 2.2	-29.2 $\pm$ 0.7	6.9 $\pm$ 1.6
Seudre	11.5 $\pm$ 1.8	-28.8 $\pm$ 0.4	6.3 $\pm$ 0.7
Sèvre-Niortaise	8.8 $\pm$ 2.0	-31.5 $\pm$ 1.9	7.8 $\pm$ 1.5
Gironde	8.7 $\pm$ 0.7	-25.2 $\pm$ 0.2	5.5 $\pm$ 0.4
Leyre	15.0 $\pm$ 1.7	-28.6 $\pm$ 0.5	3.7 $\pm$ 1.2
Adour	9.0 $\pm$ 0.9	-26.5 $\pm$ 0.7	4.6 $\pm$ 0.9
Baillaury	11.2 $\pm$ 0.1	-25.5 $\pm$ 0.6	2.9 $\pm$ 0.6
Paillon	8.3 $\pm$ 1.6	-25.8 $\pm$ 1.8	4.3 $\pm$ 1.0
<b>Anthropogenic POM</b>			
Port Neuf	6.4 $\pm$ 1.4	-27.2 $\pm$ 0.6	12.5 $\pm$ 2.3
Biganos	6.5 $\pm$ 0.7	-26.1 $\pm$ 0.5	1.8 $\pm$ 1.0
SKCP	6.7 $\pm$ 1.5	-24.0 $\pm$ 0.4	-0.9 $\pm$ 0.9
La Teste	6.3 $\pm$ 1.0	-26.0 $\pm$ 1.1	0.7 $\pm$ 1.1
Cazaux	5.9 $\pm$ 0.3	-25.9 $\pm$ 0.4	4.4 $\pm$ 1.9
Saint Bernard	6.2 $\pm$ 0.4	-25.7 $\pm$ 0.2	8.6 $\pm$ 0.2
Saint Frédéric	6.6 $\pm$ 0.1	-26.5 $\pm$ 0.5	5.5 $\pm$ 0.8
Pont l'Aveugle	6.4 $\pm$ 0.1	-25.9 $\pm$ 0.1	8.2 $\pm$ 0.9
Cortiou	5.7 $\pm$ 0.3	-24.3 $\pm$ 1.2	1.2 $\pm$ 0.9
<b>Microphytobenthos/Biofilm</b>			
Bizeux	9.1 $\pm$ 0.9	-20.4 $\pm$ 0.7	7.1 $\pm$ 0.7
Portzic	7.6 $\pm$ 0.7	-21.8 $\pm$ 1.0	5.3 $\pm$ 0.8
<b>Macrophytes</b>			
Luc/mer (Algues Brunes)	17.5 $\pm$ 1.9	-17.8 $\pm$ 1.8	7.7 $\pm$ 1.1
Luc/mer (Algues Rouges)	14.8 $\pm$ 1.8	-22.6 $\pm$ 1.3	6.8 $\pm$ 1.0
Luc/mer (Algues Vertes)	11.9 $\pm$ 1.3	-17.3 $\pm$ 1.2	8.3 $\pm$ 1.5
Bizeux (Algues Brunes)	22.8 $\pm$ 7.8	-16.2 $\pm$ 1.8	7.7 $\pm$ 1.2
Bizeux (Algues Rouges Groupe 1)	13.7 $\pm$ 3.1	-21.3 $\pm$ 2.0	8.2 $\pm$ 0.9
Bizeux (Algues Rouges Groupe 2)	12.0 $\pm$ 3.2	-32.9 $\pm$ 0.8	7.4 $\pm$ 1.1
Astan/Estacade (Algues Brunes Groupe 1)	24.7 $\pm$ 7.5	-16.6 $\pm$ 1.5	6.6 $\pm$ 0.9
Astan/Estacade (Algues Brunes Groupe 2)	15.9 $\pm$ 3.8	-18.1 $\pm$ 1.6	5.6 $\pm$ 1.1
Portzic (Algues Brunes)	21.0 $\pm$ 9.5	-17.8 $\pm$ 2.3	7.3 $\pm$ 1.1
Portzic (Algues Vertes)	17.8 $\pm$ 10.3	-14.9 $\pm$ 3.4	8.5 $\pm$ 0.5

Annexe 2 : Ensemble des données acides gras présentées en proportions obtenues pour les stations d'Eyrac (A), de Sola (B) et de la Gironde (C : pk30, pk52 et pk86 à pleine mer et basse mer).

A. Eyrac, acides gras (%)

Station	mois	12:00	13:00	14:00	14:0iso	15:00	15:0anteiso	15:0iso	16:00	16:0iso	16:1w5	16:1w7	16:1w9	16:2w4
ARC	25/02/2014	4,370	0,233	7,836	0,034	2,098	0,800	0,840	28,533	0,465	0,629	4,816	1,465	0,300
ARC	11/03/2014	1,123	0,188	6,118	0,052	2,191	0,746	0,659	25,307	0,112	0,094	5,704	5,632	0,359
ARC	24/03/2014	0,502	0,179	11,905	0,231	1,098	0,386	0,585	19,314	0,249	0,376	22,571	0,692	3,318
ARC	07/04/2014	2,252	0,534	11,298	0,040	1,863	0,592	0,673	33,347	0,813	0,354	4,163	2,053	0,533
ARC	22/04/2014	0,772	0,107	12,376	0,147	1,355	0,469	0,649	23,772	0,175	0,368	17,598	2,235	2,159
ARC	05/06/2014	1,247	0,268	8,463	0,070	1,522	0,526	0,622	24,489	0,211	0,362	7,792	3,147	1,025
ARC	20/06/2014	1,362	0,256	12,035	0,082	1,783	0,631	0,860	25,800	0,445	0,338	9,298	0,909	1,176
ARC	04/07/2014	1,391	0,318	8,920	0,067	2,471	1,033	1,047	26,690	0,647	0,236	5,443	3,244	0,486
ARC	21/07/2014	0,585	0,127	12,434	0,138	1,428	0,416	0,482	21,874	0,292	0,357	12,394	1,288	3,461
ARC	01/08/2014	1,163	0,234	8,491	0,033	2,576	0,992	0,893	29,199	0,233	0,146	3,924	3,695	0,591
ARC	18/08/2014	0,787	0,188	7,918	0,036	1,819	0,638	0,741	24,840	0,229	0,159	5,496	3,787	0,604
ARC	16/09/2014	0,817	0,207	16,015	0,228	2,491	0,859	0,829	30,336	0,325	0,224	7,657	2,830	1,060
ARC	01/10/2014	1,060	0,260	9,244	0,155	2,021	0,709	0,831	24,859	0,410	0,199	6,538	1,938	0,881
ARC	14/10/2014	0,625	0,191	9,126	0,112	1,793	0,760	0,808	25,998	0,337	0,247	7,762	1,677	1,373
ARC	29/10/2014	1,148	0,233	15,488	0,128	2,019	0,673	0,625	20,430	0,271	0,212	12,514	2,340	1,901
ARC	17/11/2104	1,141	0,420	7,510	0,014	2,439	1,112	1,024	28,384	0,482	0,382	8,654	1,008	0,790
ARC	01/12/2014	1,340	0,626	8,414	0,012	2,571	0,775	0,935	29,095	0,398	0,271	6,630	1,343	0,676
ARC	18/12/2014	1,046	0,507	7,303	0,011	2,935	0,964	0,979	28,279	0,425	0,310	7,289	2,280	0,338
ARC	09/01/2015	3,867	0,363	7,741	0,007	1,973	0,721	0,827	28,457	0,336	0,250	6,312	0,730	0,450
ARC	27/01/2015	1,468	0,470	7,394	0,015	2,280	0,792	0,919	25,876	0,407	0,338	8,178	1,337	0,625
ARC	10/02/2015	1,617	0,476	7,339	0,019	2,569	0,888	0,960	26,513	0,441	0,355	10,786	0,851	0,668
ARC	26/02/2015	1,387	0,426	7,078	0,020	3,127	1,080	1,143	28,034	0,313	0,256	8,340	4,993	0,564

mois	16:2w6	16:3w4	16:4w1	16:4w3	17:00	17:0anteiso	18:00	18:1w5	18:1w7	18:1w9	18:2w6	18:3w3	18:3w6	18:4w3
25/02/2014	0,086	0,234	0,391	0,848	0,782	0,511	17,303	0,554	3,642	4,991	1,414	1,190	0,647	3,049
11/03/2014	0,065	0,398	0,787	0,657	0,758	0,400	7,200	0,719	2,845	24,029	3,600	1,555	0,127	2,424
24/03/2014	0,822	3,182	3,240	0,429	0,270	0,119	2,902	0,136	2,711	3,305	1,851	0,784	0,787	3,152
07/04/2014	0,072	0,209	0,921	0,144	0,826	0,552	26,294	0,353	1,011	2,667	1,246	0,309	0,308	0,785
22/04/2014	0,533	1,385	2,251	0,623	0,362	0,162	4,695	0,066	1,772	4,053	1,874	1,221	0,279	3,010
05/06/2014	0,261	0,525	1,169	0,990	0,538	0,227	6,652	0,124	2,651	12,778	4,143	2,231	0,207	2,947
20/06/2014	0,183	0,706	1,271	1,651	0,598	0,384	6,663	0,245	2,840	3,399	2,179	2,275	0,267	4,067
04/07/2014	0,201	0,361	0,719	1,483	0,922	0,401	9,733	0,348	3,075	5,024	2,458	2,712	0,249	4,595
21/07/2014	0,846	2,144	5,277	1,080	0,466	0,183	4,953	0,196	2,335	3,267	1,554	1,242	0,290	3,534
01/08/2014	0,195	0,512	0,883	0,811	0,952	0,459	10,447	0,184	2,372	12,750	3,692	1,373	0,382	2,458
18/08/2014	0,178	0,335	0,614	1,209	0,703	0,380	6,384	0,169	3,010	17,513	4,992	3,045	0,296	3,526
16/09/2014	0,208	0,603	1,000	0,739	0,769	0,385	6,320	0,241	2,067	6,030	1,731	1,818	0,370	2,940
01/10/2014	0,330	0,368	0,978	1,255	0,618	0,443	8,201	0,396	2,868	8,256	2,298	2,568	0,605	4,888
14/10/2014	0,268	0,878	1,596	1,625	0,760	0,325	7,209	0,242	3,130	7,353	1,791	2,692	0,489	5,948
29/10/2014	0,574	0,465	1,218	0,839	0,730	0,469	8,087	0,297	2,338	12,105	2,328	1,063	0,574	2,334
17/11/2104	0,196	0,702	0,951	0,999	1,089	0,645	12,713	1,053	4,758	6,916	1,585	0,679	1,354	3,288
01/12/2014	0,074	0,445	1,102	1,105	1,983	1,128	13,619	1,700	4,046	7,741	1,232	0,752	1,821	2,939
18/12/2014	0,024	0,397	0,649	1,803	1,237	0,752	9,632	1,270	5,491	9,892	2,075	1,415	1,028	4,567
09/01/2015	0,034	0,444	0,909	1,209	0,912	0,723	15,527	0,879	4,176	8,094	1,336	0,813	0,746	3,674
27/01/2015	0,094	0,751	1,318	1,684	1,115	0,710	13,411	0,740	4,473	7,073	1,730	0,939	0,881	4,791
10/02/2015	0,088	0,806	1,143	0,784	1,794	0,862	13,298	1,034	4,955	7,175	1,162	0,999	1,429	2,961
26/02/2015	0,129	0,942	0,987	0,567	1,379	0,782	10,684	0,458	4,014	10,037	1,657	0,366	0,515	2,767

mois	19:00	20:00	20:1w7	20:1w9	20:02	20:4w3	20:4w6	20:5w3	21:5w3	22:00	22:01	22:5w3	22:6w3	24:00:00
25/02/2014	0,352	1,167	0,288	0,580	0,235	0,248	0,175	2,373	1,501	0,899	0,140	1,214	1,065	1,701
11/03/2014	0,142	0,518	0,079	0,391	0,071	0,084	0,114	2,045	0,498	0,387	0,058	0,061	1,323	0,384
24/03/2014	0,545	0,373	0,028	0,118	0,089	0,233	0,471	8,617	0,490	0,307	0,169	0,136	3,142	0,188
07/04/2014	0,365	0,701	0,082	0,234	0,302	0,161	0,222	1,803	0,186	0,424	0,042	0,383	0,467	0,423
22/04/2014	0,169	1,031	0,050	0,135	0,046	0,333	0,283	7,730	0,725	0,351	0,210	0,127	3,993	0,359
05/06/2014	0,154	1,062	0,043	0,287	0,083	0,200	0,328	4,779	1,115	0,385	0,122	0,221	5,205	0,830
20/06/2014	0,216	1,327	0,057	0,237	0,123	0,300	0,512	6,469	1,546	0,460	0,190	0,234	6,044	0,583
04/07/2014	0,278	0,745	0,081	0,336	0,167	0,215	0,547	5,552	1,149	0,657	0,221	0,246	4,608	0,930
21/07/2014	0,119	0,806	0,080	0,170	0,068	0,209	0,459	9,729	0,613	0,385	0,125	0,185	3,962	0,452
01/08/2014	0,244	0,833	0,074	0,332	0,078	0,171	0,288	3,478	0,545	0,761	0,113	0,156	1,956	1,335
18/08/2014	0,159	0,564	0,066	0,490	0,221	0,239	0,384	2,619	0,788	0,459	0,351	0,263	3,344	0,466
16/09/2014	0,232	0,690	0,122	0,242	0,061	0,257	0,353	4,162	0,737	0,619	0,195	0,096	2,579	0,560
01/10/2014	0,254	0,693	0,057	0,246	0,126	0,200	0,519	5,646	1,182	1,632	0,749	0,214	4,688	0,617
14/10/2014	0,187	0,733	0,082	0,252	0,070	0,252	0,443	5,229	1,390	0,892	0,186	0,333	4,276	0,561
29/10/2014	0,155	0,519	0,054	0,306	0,067	0,139	0,324	3,083	0,406	0,683	0,214	0,177	2,137	0,341
17/11/2104	0,186	1,116	0,108	0,188	0,038	0,065	0,275	3,642	0,561	1,078	1,106	0,119	1,185	0,049
01/12/2014	0,151	0,811	0,085	0,294	0,034	0,055	0,139	2,843	0,630	0,804	0,380	0,034	0,955	0,017
18/12/2014	0,144	0,803	0,044	0,263	0,024	0,085	0,136	2,574	0,855	0,734	0,356	0,044	1,022	0,020
09/01/2015	0,090	0,568	0,051	0,253	0,039	0,056	0,148	2,892	0,894	0,510	1,803	0,045	1,127	0,018
27/01/2015	0,097	0,658	0,052	0,208	0,048	0,102	0,177	4,143	1,322	0,550	0,857	0,068	1,898	0,016
10/02/2015	0,128	0,700	0,067	0,367	0,031	0,058	0,142	3,172	0,620	0,533	0,271	0,362	1,568	0,013
26/02/2015	0,189	0,813	0,097	0,358	0,027	0,044	0,104	3,011	0,419	0,592	0,535	0,030	1,739	0,004

## B Sola, acides gras (%)

Station	mois	12:00	13:00	13:0iso	13:0anteiso	14:00	14:0iso	14:1w5	15:00	15:0anteiso	15:0iso	15:1w1	16:00
Sola	08/12/2014	0,204	0,080	0,104	0,000	6,690	0,225	0,158	2,594	1,142	0,836	0,401	29,841
Sola	05/01/2015	1,283	0,127	0,099	0,000	11,915	0,234	0,217	2,304	0,820	0,691	0,464	32,156
Sola	19/01/2015	0,725	0,154	0,131	0,019	12,315	0,249	0,224	2,741	0,893	0,996	0,353	35,120
Sola	02/02/2015	2,471	0,150	0,125	0,000	13,862	0,258	0,226	2,478	0,933	0,804	0,360	34,391
Sola	16/02/2015	1,357	0,134	0,090	0,018	14,279	0,225	0,103	1,814	0,605	0,756	0,328	29,885
Sola	02/03/2015	0,501	0,071	0,062	0,000	8,212	0,220	0,269	2,095	0,833	0,823	0,519	29,606
Sola	16/03/2015	2,237	0,085	0,186	0,021	15,603	0,303	0,179	2,050	0,983	1,129	0,631	32,357
Sola	30/03/2015	0,778	0,221	0,224	0,048	12,519	0,464	0,165	2,654	1,387	1,375	0,453	40,316
Sola	13/04/2015	0,924	0,141	0,144	0,000	10,642	0,236	0,296	1,992	0,900	0,885	0,475	28,825
Sola	27/04/2015	1,389	0,141	0,048	0,000	16,690	0,143	0,228	1,486	0,539	0,619	0,295	26,215
Sola	11/05/2015	1,174	0,082	0,039	0,000	9,092	0,101	0,141	1,252	0,429	0,668	0,218	31,493
Sola	08/06/2015	0,407	0,116	0,073	0,000	11,308	0,195	0,092	2,008	0,797	1,025	0,344	42,094
Sola	22/06/2015	0,627	0,130	0,045	0,018	12,747	0,393	0,167	1,653	0,819	1,133	0,361	32,908
Sola	06/07/2015	0,980	0,175	0,138	0,061	11,485	0,405	0,247	3,047	1,356	1,314	0,604	36,221
Sola	20/07/2015	0,709	0,177	0,087	0,020	8,841	0,448	0,505	2,949	1,221	1,042	0,777	28,163
Sola	03/08/2015	2,476	0,095	0,040	0,017	11,388	0,239	0,304	2,486	0,966	0,867	0,498	31,592
Sola	17/08/2015	1,071	0,171	0,082	0,040	11,125	0,245	0,341	3,549	1,167	0,997	0,603	37,778
Sola	31/08/2015	0,620	0,090	0,064	0,000	10,627	0,186	0,188	1,609	0,664	0,700	0,326	30,884

mois	16:0iso	16:1w7	16:1w9	16:2w4	17:00	17:0anteiso	17:0iso	17:1w7	17:1w9	18:00	18:0iso	18:1w11	18:1w5
08/12/2014	0,637	6,225	2,350	1,140	1,564	0,378	0,831	0,686	0,688	12,033	0,178	0,189	0,067
05/01/2015	0,367	5,500	2,897	0,994	1,100	0,222	0,829	0,508	0,534	9,993	0,077	0,196	0,027
19/01/2015	0,421	6,467	2,331	0,774	1,411	0,326	0,729	0,311	0,396	9,905	0,097	0,201	0,070
02/02/2015	0,407	6,067	2,458	0,904	1,168	0,247	1,061	0,546	0,378	7,254	0,096	0,215	0,062
16/02/2015	0,387	11,070	1,339	1,298	0,812	0,204	0,947	0,345	0,740	7,269	0,404	0,296	0,067
02/03/2015	0,427	7,104	4,030	0,821	1,120	0,298	1,002	0,250	0,819	7,217	0,189	0,136	0,056
16/03/2015	0,330	6,967	2,580	0,318	0,853	0,179	0,318	0,283	0,327	7,816	0,085	0,208	0,024
30/03/2015	0,591	4,664	1,788	0,407	1,209	0,412	1,056	0,245	0,220	5,987	0,000	0,171	0,064
13/04/2015	0,356	8,899	2,382	0,821	0,908	0,140	0,644	0,411	0,457	7,558	0,045	0,206	0,026
27/04/2015	0,257	13,834	2,158	1,530	0,551	0,321	0,340	0,062	0,863	5,543	0,085	1,689	0,251
11/05/2015	0,182	10,247	1,801	0,968	0,778	0,158	0,253	0,046	0,392	5,513	0,178	0,765	0,964
08/06/2015	0,419	2,709	1,688	0,326	1,454	0,295	0,357	0,278	0,112	8,937	0,269	0,106	0,058
22/06/2015	0,397	11,873	1,923	0,661	0,727	0,235	0,301	0,084	0,145	6,684	0,041	0,548	0,113
06/07/2015	0,460	2,985	2,723	0,262	1,537	0,365	0,333	0,250	0,336	13,519	0,069	0,136	0,080
20/07/2015	0,596	3,512	5,287	0,598	1,444	0,314	0,283	0,100	0,712	8,621	0,067	0,057	0,020
03/08/2015	0,620	4,303	4,239	0,736	1,438	0,397	0,294	0,240	0,576	9,122	0,134	0,088	0,022
17/08/2015	0,597	2,615	3,826	0,440	1,891	0,443	0,373	0,180	0,525	12,165	0,064	0,139	0,108
31/08/2015	0,291	8,162	1,844	0,981	0,841	0,294	0,225	0,300	0,292	8,716	0,085	0,243	0,053

mois	18:1w7	18:1w9	18:2w6	18:2w9	18:3w3	18:3w6	18:4w3	19:00	20:00	20:1w11	20:1w7	20:1w9	20:2w9
08/12/2014	4,974	7,939	1,449	0,238	0,901	0,125	1,564	0,305	1,169	1,007	0,050	0,165	0,099
05/01/2015	2,341	8,565	1,520	0,115	1,198	0,159	2,431	0,237	0,759	1,614	0,000	0,087	0,112
19/01/2015	2,455	6,474	1,294	0,078	0,737	0,137	1,012	0,293	1,021	0,864	0,079	0,192	0,162
02/02/2015	2,087	7,250	2,005	0,072	1,051	0,134	1,526	0,222	0,778	1,039	0,000	0,104	0,141
16/02/2015	2,303	6,003	1,326	0,000	0,983	0,213	1,957	0,162	0,597	0,791	0,042	0,203	0,119
02/03/2015	2,807	9,558	1,634	0,227	1,607	0,110	3,539	0,192	0,667	1,965	0,101	0,166	0,090
16/03/2015	2,961	9,246	1,679	0,182	1,128	0,059	1,534	0,186	0,696	0,901	0,073	0,517	0,084
30/03/2015	2,114	4,886	1,302	0,089	1,150	0,052	2,238	0,218	0,845	1,121	0,000	0,181	0,328
13/04/2015	3,478	8,069	2,801	0,055	2,397	0,117	3,888	0,182	0,605	1,616	0,036	0,186	0,066
27/04/2015	1,964	6,292	1,772	0,704	0,838	0,182	1,591	0,130	0,446	1,123	0,145	0,120	0,076
11/05/2015	2,128	8,083	2,673	0,315	1,909	0,231	2,426	0,327	0,525	1,994	0,277	0,842	0,075
08/06/2015	2,434	5,813	1,626	0,148	1,764	0,058	1,660	0,215	0,558	0,735	0,138	0,160	0,046
22/06/2015	3,881	6,981	1,746	0,421	0,894	0,181	1,162	0,120	0,552	0,941	0,161	0,095	0,000
06/07/2015	1,612	6,617	1,209	0,146	0,551	0,126	0,265	0,323	0,976	0,893	0,133	0,937	0,144
20/07/2015	3,365	12,878	2,661	0,292	0,937	0,080	0,923	0,303	0,920	0,816	0,107	0,261	0,121
03/08/2015	2,737	8,196	1,921	0,341	0,955	0,113	1,059	0,251	0,813	0,876	0,093	0,128	0,136
17/08/2015	1,811	6,792	1,130	0,248	0,608	0,026	0,429	0,331	0,963	0,530	0,106	0,131	0,146
31/08/2015	2,866	7,181	2,028	0,144	1,201	0,193	1,659	0,154	0,551	1,269	0,111	0,202	0,139

mois	20:4w6	20:5w3	21:00	22:00	22:1w9	22:3w6	22:6w3	24:00:00	25:00:00	26:00:00
08/12/2014	0,376	3,740	0,202	1,256	0,289	0,187	2,249	1,984	0,490	0,000
05/01/2015	0,212	2,087	0,134	0,772	0,182	0,084	2,235	1,335	0,270	0,000
19/01/2015	0,175	1,786	0,255	1,060	0,254	0,132	1,594	1,904	0,558	0,123
02/02/2015	0,171	2,016	0,155	0,844	0,221	0,019	1,390	1,329	0,329	0,193
16/02/2015	0,234	4,825	0,181	0,683	0,486	0,120	2,512	1,180	0,248	0,058
02/03/2015	0,199	3,938	0,149	0,652	0,274	0,543	3,083	1,285	0,392	0,141
16/03/2015	0,381	0,997	0,180	0,616	0,221	0,184	0,696	1,041	0,170	0,217
30/03/2015	0,184	2,317	0,290	1,024	0,293	0,375	1,318	1,737	0,472	0,151
13/04/2015	0,213	2,843	0,172	0,610	0,299	0,179	2,299	1,256	0,239	0,080
27/04/2015	0,358	4,313	0,175	0,500	0,231	0,366	2,442	0,769	0,104	0,082
11/05/2015	0,337	2,318	0,221	0,412	0,167	0,046	6,839	0,668	0,154	0,101
08/06/2015	0,314	2,056	0,247	0,516	0,110	0,145	4,407	0,847	0,456	0,079
22/06/2015	0,307	2,511	0,077	0,574	0,057	0,000	3,811	0,773	0,022	0,000
06/07/2015	0,188	0,830	0,306	1,035	0,313	0,109	1,183	1,872	0,803	0,340
20/07/2015	0,284	1,816	0,202	0,876	0,263	0,105	3,722	1,782	0,486	0,252
03/08/2015	0,362	2,023	0,212	0,830	0,083	0,110	3,477	1,716	0,371	0,022
17/08/2015	0,160	0,962	0,259	0,984	0,081	0,087	1,147	1,714	0,574	0,248
31/08/2015	0,680	4,195	0,196	0,468	0,247	0,207	6,823	0,716	0,106	0,382

# C Estuaire de la Gironde, acides gras (%) Partie 1

Station	mois	12:00	13:00	14:00	14:05s	14:1w3	15:00	15:0anteiso	15:0iso	16:00	16:0iso	16:1w5	16:1w7
mar_14_BM	mars-14	1,956	0,521	5,651	1,144	0,530	3,024	2,765	3,372	31,240	1,064	12,080	4,553
mai_14_BM	mai-14	7,162	0,384	4,503	0,522	0,241	1,744	2,265	1,583	31,206	1,083	0,359	7,997
jun_14_BM	juin-14	1,309	1,266	5,161	0,668	0,236	1,705	1,542	1,779	24,924	1,538	0,719	4,805
juil_14_BM	juil-14	1,652	0,927	6,919	0,918	0,081	3,446	2,759	3,343	28,707	0,966	1,182	6,333
aoû_14_BM	août-14	2,287	0,748	6,609	0,812	0,139	2,710	3,109	3,597	26,273	1,225	2,205	6,462
sept_14_BM	sept-14	6,090	1,823	9,335	0,930	0,229	4,543	3,280	3,723	21,901	1,676	0,752	2,724
oct_14_BM	oct-14	3,145	1,540	6,259	0,358	0,358	3,256	2,200	2,800	26,846	0,926	0,889	5,462
nov_14_BM	nov-14	2,119	0,814	6,777	0,653	0,075	2,889	2,842	2,716	29,257	0,454	0,535	4,967
jan_15_BM	janv-15	2,178	0,896	5,744	0,557	0,393	2,785	2,027	2,703	23,380	2,579	1,003	6,045
mar_15_BM	mars-15	2,162	1,219	7,682	0,662	0,433	3,205	1,987	2,423	28,300	4,835	0,754	4,625
mar_14_PM	mars-14	2,074	0,477	6,271	0,632	0,297	3,462	2,552	2,634	39,988	0,486	6,939	1,487
mai_14_PM	mai-14	1,035	0,858	3,137	0,818	0,282	2,689	2,752	3,139	29,767	1,424	1,447	5,952
jun_14_PM	juin-14	2,233	1,270	5,271	0,602	0,130	3,153	1,828	2,086	30,398	1,602	1,023	10,278
juil_14_PM	juil-14	1,736	0,992	6,716	0,679	0,130	4,108	2,474	2,864	29,871	0,863	1,059	5,226
aoû_14_PM	août-14	1,352	0,707	8,095	0,651	0,083	2,947	1,839	2,166	30,813	0,718	0,347	5,473
sept_14_PM	sept-14	3,077	1,063	9,148	0,550	0,179	3,931	2,277	2,500	34,193	0,981	0,396	3,631
oct_14_PM	oct-14	2,400	0,521	7,853	0,480	0,124	3,084	2,796	3,143	26,919	1,595	1,220	6,559
nov_14_PM	nov-14	2,284	0,738	8,255	0,641	0,063	3,053	2,486	2,442	32,524	0,980	0,452	5,515
jan_15_PM	janv-15	3,131	1,491	8,842	0,669	0,628	3,809	1,585	2,712	25,871	4,280	0,754	5,455
mar_15_PM	mars-15	3,414	2,486	8,151	0,514	1,363	4,081	0,892	2,801	21,474	3,106	0,922	5,920
mar_14_BM	mars-14	1,758	0,348	4,974	1,369	0,269	2,400	2,681	2,103	32,422	1,131	9,479	2,124
mai_14_BM	mai-14	2,786	1,790	8,937	0,659	0,337	5,767	2,884	2,231	30,446	0,964	1,175	9,388
jun_14_BM	juin-14	3,332	1,051	3,626	0,857	0,217	2,516	2,053	2,504	24,072	0,598	1,161	7,498
juil_14_BM	juil-14	1,585	1,188	3,801	0,537	0,300	2,653	1,749	2,114	22,383	0,560	0,774	9,235
aoû_14_BM	août-14	0,998	0,522	6,625	1,057	0,152	2,854	3,463	3,808	29,143	0,777	1,553	6,717
sept_14_BM	sept-14	1,953	1,077	8,618	0,493	0,113	3,543	2,320	2,755	31,429	1,247	0,566	5,740
oct_14_BM	oct-14	2,367	1,075	6,250	0,830	0,175	3,267	2,491	2,819	24,089	0,892	1,561	7,703
nov_14_BM	nov-14	2,429	1,344	6,182	0,553	0,071	3,107	2,884	3,049	25,744	1,006	1,285	5,787
jan_15_BM	janv-15	2,301	1,161	8,774	0,958	0,374	3,177	3,460	3,970	25,529	2,294	0,894	4,804
mar_15_BM	mars-15	3,155	1,148	8,540	0,672	0,898	3,007	1,476	2,109	32,678	1,623	0,469	3,390
mar_14_PM	mars-14	1,749	0,332	6,725	1,008	0,346	2,297	2,968	3,398	31,386	1,158	5,929	3,401
mai_14_PM	mai-14	1,547	1,103	6,319	0,619	0,069	3,688	1,774	1,474	32,837	0,861	1,421	10,424
jun_14_PM	juin-14	1,443	0,710	4,154	0,320	0,240	2,990	1,575	1,585	28,724	0,859	0,387	7,452
juil_14_PM	juil-14	1,930	1,339	9,814	0,598	0,140	3,742	2,074	2,396	33,173	0,631	0,826	6,365
aoû_14_PM	août-14	1,496	0,700	7,233	0,692	0,174	2,036	2,084	2,839	28,739	0,705	0,378	6,687
sept_14_PM	sept-14	2,296	0,888	10,608	0,620	0,189	2,774	1,939	2,224	29,228	0,707	0,325	6,844
oct_14_PM	oct-14	1,977	0,901	7,429	0,163	0,163	3,054	1,229	1,414	24,632	0,691	0,345	6,581
nov_14_PM	nov-14	3,233	1,835	8,383	0,682	0,165	5,082	2,586	2,515	27,573	0,587	0,383	3,076
jan_15_PM	janv-15	3,072	1,649	8,204	0,660	0,485	4,286	2,007	2,454	28,406	2,748	0,693	2,729
mar_15_PM	mars-15	8,619	1,400	8,759	0,585	0,826	2,666	1,859	2,518	29,939	5,377	0,385	1,741
mar_14_BM	mars-14	1,595	0,399	3,042	0,583	0,526	2,123	2,468	2,569	31,179	1,105	3,600	7,513
mai_14_BM	mai-14	0,915	0,606	6,448	0,540	0,087	2,693	2,606	2,836	32,448	0,895	0,785	6,548
jun_14_BM	juin-14	0,663	0,271	8,205	0,925	0,053	0,845	0,664	0,852	26,531	0,337	0,495	9,460
juil_14_BM	juil-14	0,476	0,188	8,386	0,837	0,040	1,592	0,636	0,839	23,163	0,199	0,325	10,764
sept_14_BM	sept-14	1,564	0,533	8,969	0,529	0,079	2,599	1,597	1,705	32,206	0,398	0,227	6,726
oct_14_BM	oct-14	1,028	0,578	5,229	0,579	0,105	2,114	0,809	0,945	25,201	0,874	0,311	11,709
nov_14_BM	nov-14	2,512	1,100	10,345	0,693	0,213	3,994	2,023	1,996	29,709	0,608	0,048	5,778
jan_15_BM	janv-15	3,402	0,841	7,449	0,460	0,281	2,562	1,134	1,559	29,225	0,952	0,465	3,887
mar_15_BM	mars-15	2,407	1,164	6,824	0,715	0,755	2,827	2,082	2,527	23,226	1,455	1,550	6,344
mar_14_PM	mars-14	9,843	0,276	1,569	0,353	0,322	1,535	1,185	1,358	28,090	0,534	3,677	7,030
mai_14_PM	mai-14	0,881	0,668	4,826	0,686	0,166	2,542	1,604	1,691	31,040	0,371	0,538	9,570
jun_14_PM	juin-14	0,701	0,240	10,358	0,591	0,082	2,050	0,606	0,887	33,790	0,226	0,109	7,759
juil_14_PM	juil-14	0,355	0,195	9,770	0,760	0,192	1,677	0,606	0,561	26,001	0,081	0,309	8,940
sept_14_PM	sept-14	1,559	0,550	9,606	0,498	0,111	3,338	1,257	1,353	33,059	0,381	0,125	6,173
oct_14_PM	oct-14	2,665	1,114	7,007	0,199	0,463	1,239	1,215	1,215	30,120	0,815	2,469	6,693
nov_14_PM	nov-14	1,776	0,728	8,520	0,455	0,181	3,386	1,054	1,130	28,974	0,219	0,217	6,684
jan_15_PM	janv-15	3,194	1,556	8,803	0,491	0,448	4,118	1,332	1,446	27,926	1,587	0,659	4,469
mar_15_PM	mars-15	2,608	1,296	7,568	0,543	0,871	3,160	1,247	1,300	22,973	2,946	0,631	8,469

## C Estuaire de la Gironde, acides gras (%) Partie 2

Station	mois	16:1w9	16:2w4	16:2w6	16:3w4	16:4w3	17:00	17:0anteiso	17:0iso	17:1w9	18:00	18:1w5	18:1w7
mar_14_BM	mars-14	1,240	0,759	0,074	0,218	0,165	1,185	0,939	1,024	0,051	13,917	0,230	1,317
mai_14_BM	mai-14	1,312	0,853	0,226	0,287	0,095	1,257	1,079	0,430	0,108	12,448	0,312	2,953
jun_14_BM	juin-14	4,311	0,814	0,140	0,662	0,290	0,846	0,634	0,828	0,145	11,955	0,520	5,083
juil_14_BM	juil-14	1,643	0,659	0,018	1,059	0,136	1,138	1,965	1,139	0,032	10,843	0,351	3,541
aoû_14_BM	août-14	2,214	0,576	0,136	0,843	0,392	1,097	1,895	1,348	0,032	9,325	0,572	3,870
sep_14_BM	sept-14	0,528	0,262	0,032	0,131	0,282	1,174	2,823	0,957	0,025	14,466	1,229	3,207
oct_14_BM	oct-14	1,384	2,140	0,023	0,858	0,548	2,380	2,565	0,963	0,083	12,583	0,613	2,301
nov_14_BM	nov-14	0,519	0,110	0,015	0,074	0,244	1,960	1,579	0,737	0,118	9,186	0,548	7,689
jan_15_BM	janv-15	0,065	0,134	0,027	0,107	0,059	2,236	3,454	0,918	0,205	12,290	0,360	5,141
mar_15_BM	mars-15	0,838	0,194	0,197	0,581	0,153	1,749	1,592	1,382	0,041	11,150	0,351	2,942
mai_15_BM	mai-15	0,254	1,253	0,019	0,050	0,136	1,270	0,685	1,014	0,061	18,565	0,896	0,448
jun_14_PM	juin-14	1,786	1,394	0,029	1,346	0,165	1,502	1,426	1,603	0,488	15,298	0,066	3,230
juil_14_PM	juil-14	2,388	1,304	0,179	1,111	0,536	1,080	0,731	1,748	0,691	10,716	0,557	2,045
aoû_14_PM	août-14	1,857	0,532	0,036	1,448	0,279	2,284	2,134	1,287	0,468	10,626	0,772	2,179
sep_14_PM	sept-14	0,816	1,070	0,092	1,907	0,221	1,122	1,280	1,468	0,060	11,214	0,345	2,838
oct_14_PM	oct-14	0,837	0,564	0,053	0,944	0,061	1,587	1,451	1,093	0,102	12,196	0,928	2,903
nov_14_PM	nov-14	1,672	1,994	0,037	1,625	0,148	1,504	2,010	1,480	0,080	10,832	0,497	2,044
jan_15_PM	janv-15	1,090	0,446	0,014	0,046	0,043	1,682	1,060	1,060	0,009	11,830	0,538	3,152
mar_15_PM	mars-15	1,792	0,200	0,149	0,086	0,266	1,034	3,423	2,372	0,148	8,730	0,376	4,289
mai_15_PM	mai-15	0,562	1,001	0,023	0,205	0,151	1,115	0,612	1,351	0,047	17,280	0,521	0,825
jun_14_BM	juin-14	1,506	0,358	0,054	0,166	0,182	0,653	1,708	0,697	0,026	14,120	0,426	2,913
juil_14_BM	juil-14	1,676	0,754	0,023	0,915	0,514	1,190	0,976	0,997	0,049	12,733	0,472	3,972
aoû_14_BM	août-14	2,085	1,853	0,317	1,599	0,432	0,833	1,622	1,127	0,213	11,082	0,346	3,467
sep_14_BM	sept-14	2,084	0,730	0,071	0,723	0,199	1,118	1,561	1,463	0,054	9,767	0,460	3,401
oct_14_BM	oct-14	1,104	0,589	0,027	1,144	0,535	1,548	2,232	1,022	1,474	6,765	0,577	3,973
nov_14_BM	nov-14	0,672	0,150	0,048	0,257	0,226	1,107	2,466	1,073	0,024	9,900	0,380	4,585
jan_15_BM	janv-15	0,723	0,165	0,067	0,161	0,096	1,527	3,638	1,612	0,079	9,209	0,383	4,331
mar_15_BM	mars-15	0,667	0,273	0,636	0,047	0,054	1,600	2,694	1,125	0,035	10,985	0,314	3,057
mai_14_PM	mai-14	1,291	1,326	0,024	0,268	0,173	0,818	0,976	1,312	0,081	14,524	0,140	1,905
jun_14_PM	juin-14	2,551	0,748	0,043	0,876	0,262	1,632	1,673	0,814	0,462	12,428	0,375	2,138
juil_14_PM	juil-14	1,607	0,842	0,030	0,841	0,249	1,232	1,743	1,193	0,023	11,663	0,436	3,584
aoû_14_PM	août-14	1,609	1,290	0,042	1,365	0,262	1,478	1,685	1,361	0,049	11,895	0,305	2,131
sep_14_PM	sept-14	0,990	1,457	0,135	2,249	0,258	0,574	1,065	1,931	0,042	9,183	0,770	2,001
oct_14_PM	oct-14	1,704	1,298	0,115	1,963	0,451	1,329	1,385	1,218	0,057	8,988	0,371	2,493
nov_14_PM	nov-14	1,347	0,288	0,005	0,131	0,220	2,665	3,832	0,889	0,291	12,029	0,610	2,659
jan_15_PM	janv-15	1,389	0,507	0,045	0,394	0,098	2,032	4,039	1,256	0,039	14,766	0,681	1,274
mar_15_PM	mars-15	0,716	0,144	0,143	0,020	0,095	1,812	1,839	1,396	0,020	7,979	0,256	3,906
mai_14_BM	mai-14	1,409	1,411	0,048	0,641	0,328	1,016	0,800	1,123	0,228	14,037	0,516	2,879
jun_14_BM	juin-14	1,955	1,465	0,050	0,926	0,131	0,905	1,104	1,813	0,222	12,104	0,456	2,027
juil_14_BM	juil-14	2,147	1,193	0,291	2,378	1,037	0,545	0,423	1,666	0,118	4,950	0,412	2,117
aoû_14_BM	août-14	1,556	2,592	0,397	3,861	0,785	0,530	0,380	1,701	0,248	3,759	0,167	2,281
sep_14_BM	sept-14	0,985	1,406	0,085	2,310	0,165	0,773	0,822	1,787	0,029	9,880	0,418	2,355
oct_14_BM	oct-14	1,385	3,139	0,164	2,731	0,336	0,604	0,661	1,624	0,071	5,897	0,267	2,674
nov_14_BM	nov-14	0,683	0,941	0,093	1,848	0,049	1,722	1,985	1,910	0,053	9,239	0,483	1,983
jan_15_BM	janv-15	0,261	0,207	0,048	0,166	0,083	1,961	2,716	1,083	0,027	17,316	0,367	2,543
mar_15_BM	mars-15	0,744	0,136	0,393	0,405	0,202	1,515	2,229	1,449	0,112	7,723	0,236	7,524
mai_14_PM	mai-14	1,834	1,171	0,073	1,504	0,281	0,724	0,386	0,866	0,061	13,781	0,112	3,762
jun_14_PM	juin-14	2,064	1,615	0,116	1,378	0,305	1,141	1,036	1,923	0,152	8,934	0,417	2,806
juil_14_PM	juil-14	1,457	1,254	0,135	1,547	1,310	0,645	0,491	2,045	0,164	6,058	0,520	2,825
sep_14_PM	sept-14	1,443	1,835	0,310	2,635	1,495	0,611	0,305	1,922	0,193	3,959	0,134	2,793
oct_14_PM	oct-14	2,440	1,150	0,093	1,910	0,238	1,234	0,645	1,894	0,066	11,383	0,891	2,193
nov_14_PM	nov-14	1,817	0,978	0,070	1,701	0,099	1,587	1,149	1,821	0,244	8,941	0,360	1,827
jan_15_PM	janv-15	1,078	0,810	0,070	0,229	0,177	1,927	4,400	1,557	0,154	8,793	0,239	3,471
mar_15_PM	mars-15	1,308	0,443	0,120	0,875	0,123	1,562	1,778	1,413	0,025	14,710	0,658	1,770
													5,415

### C Estuaire de la Gironde, acides gras (%) Partie 3

Station	mois	18:1w9	18:2w6	18:3w3	18:3w6	18:4w3	19:00	20:00	20:4w3	20:4w6	20:5w3	22:00	22:5w3	22:6w3	24:00:00
mar_14_BM	mars-14	2,899	0,619	0,567	0,383	0,511	0,626	1,437	1,062	1,170	1,093	0,045	0,009	1,523	0,041
mai_14_BM	mai-14	11,323	0,577	0,334	0,706	0,151	0,197	1,891	0,512	0,322	1,148	0,502	0,136	1,476	0,318
jun_14_BM	juin-14	15,619	2,185	0,472	1,826	0,406	0,232	1,596	0,377	0,823	1,914	0,014	0,231	2,403	0,023
juil_14_BM	juil-14	10,054	0,863	0,433	1,424	0,095	0,242	1,433	0,248	0,853	1,695	0,081	0,094	0,987	1,128
aoû_14_BM	août-14	11,008	0,635	0,607	1,165	0,181	0,364	1,890	0,560	0,854	1,683	0,095	0,110	2,110	0,262
sep_14_BM	sept-14	5,638	0,291	0,616	1,572	0,132	0,560	2,049	1,197	0,847	0,400	0,188	0,657	3,481	0,548
oct_14_BM	oct-14	10,452	1,019	0,599	0,642	0,184	0,046	1,360	0,505	0,623	1,704	0,072	0,347	1,312	0,221
nov_14_BM	nov-14	13,652	1,512	0,425	1,974	0,143	0,113	2,008	0,229	0,326	1,033	0,058	0,079	1,519	0,052
jan_15_BM	janv-15	12,398	1,242	0,309	6,409	0,067	0,095	1,487	0,082	0,544	1,161	0,051	0,016	0,804	0,045
mar_15_BM	mars-15	10,108	0,859	0,297	2,494	0,414	0,219	1,591	0,722	0,109	1,583	0,106	0,060	1,907	0,069
mai_15_BM	mai-15	9,987	0,340	0,648	0,286	0,387	0,457	1,186	1,273	0,024	0,498	0,063	0,017	1,867	0,017
juin_15_BM	juin-15	7,347	1,123	0,874	0,625	0,266	0,356	2,109	1,216	0,283	1,615	0,089	0,027	3,385	0,054
juil_15_BM	juil-15	5,730	0,873	0,965	0,817	0,545	0,107	1,191	2,160	0,579	1,223	0,191	0,063	2,397	0,076
aoû_15_BM	août-15	6,842	0,340	0,067	1,522	0,354	0,403	1,498	0,482	0,401	1,697	0,085	0,071	0,662	0,135
sep_15_BM	sept-15	9,400	0,792	0,469	1,619	1,042	0,468	1,140	0,430	1,163	3,600	0,091	0,046	0,486	1,539
oct_15_BM	oct-15	8,260	0,865	0,974	0,737	0,790	0,098	1,543	0,670	0,556	2,544	0,091	0,206	1,818	0,230
nov_15_BM	nov-15	11,399	0,968	0,479	1,242	0,185	0,111	1,591	0,399	0,255	1,486	0,041	0,031	1,451	0,018
jan_16_BM	janv-16	8,219	0,476	0,120	5,299	0,121	0,083	1,091	0,300	0,328	0,804	0,026	0,043	0,151	0,034
mar_16_BM	mars-16	9,868	0,701	0,202	6,615	0,437	0,596	0,853	0,083	0,325	0,809	0,030	0,114	0,921	0,469
mai_16_BM	mai-16	1,687	0,626	0,844	0,074	0,943	0,778	1,698	0,789	0,814	1,809	0,031	0,015	5,120	0,020
juin_16_BM	juin-16	1,724	0,345	0,309	1,584	0,181	0,707	1,262	0,675	0,350	0,330	0,100	0,847	1,759	0,095
juil_16_BM	juil-16	13,899	1,811	0,611	1,189	0,288	0,029	1,253	0,417	1,024	2,264	0,022	0,031	3,411	0,006
aoû_16_BM	août-16	14,742	1,792	1,926	1,073	0,395	0,061	0,894	0,452	1,041	2,982	0,032	0,152	1,597	1,016
sep_16_BM	sept-16	9,237	1,060	0,688	0,811	0,289	0,236	1,827	0,799	0,718	1,846	0,161	0,068	0,819	2,138
oct_16_BM	oct-16	7,503	0,923	0,395	1,732	0,533	0,365	1,372	0,487	0,988	3,150	0,102	0,281	0,291	1,181
nov_16_BM	nov-16	11,105	1,579	0,514	1,529	0,202	4,346	1,189	0,125	0,850	1,766	0,066	0,045	0,435	1,372
jan_17_BM	janv-17	14,696	0,931	0,056	3,555	0,380	0,111	1,772	0,415	0,261	1,438	0,115	0,210	1,725	0,009
mar_17_BM	mars-17	11,488	0,684	0,308	4,206	0,116	0,172	1,886	0,391	0,209	1,257	0,098	0,044	1,767	0,146
mai_17_BM	mai-17	9,727	0,873	0,249	4,251	0,284	0,359	1,006	0,212	0,168	0,979	0,048	0,096	0,911	0,189
juin_17_BM	juin-17	4,029	0,935	0,638	0,229	0,383	1,039	2,119	1,102	0,040	1,538	0,282	0,054	2,438	1,638
juil_17_BM	juil-17	4,427	0,881	0,726	0,254	0,374	0,692	1,543	0,501	0,066	1,312	0,039	0,049	5,362	0,019
aoû_17_BM	août-17	14,205	3,203	1,392	0,725	0,987	0,081	0,891	0,404	0,927	2,523	0,023	0,069	2,227	0,010
sep_17_BM	sept-17	6,861	0,606	0,198	1,131	0,646	0,495	1,337	0,478	0,469	2,114	0,017	0,579	0,953	0,231
oct_17_BM	oct-17	11,138	1,271	0,480	0,970	0,835	0,275	1,216	0,029	0,930	3,217	0,066	0,045	1,648	0,189
nov_17_BM	nov-17	7,916	0,792	0,514	1,062	1,094	0,273	1,112	0,223	1,035	4,796	0,034	0,219	0,684	0,948
jan_18_BM	janv-18	14,319	5,429	0,572	0,603	1,290	0,026	0,700	0,144	0,728	4,066	0,047	0,453	0,109	1,147
mar_18_BM	mars-18	11,592	0,956	0,284	0,865	0,200	0,217	1,651	0,512	0,229	1,116	0,068	0,185	1,030	0,019
mai_18_BM	mai-18	7,256	0,860	0,164	2,000	0,159	0,095	1,474	0,424	0,324	1,161	0,125	0,396	1,068	0,579
juin_18_BM	juin-18	6,634	1,490	1,009	0,073	0,820	0,188	1,419	0,740	0,181	2,690	1,307	0,045	2,254	0,011
juil_18_BM	juil-18	5,262	1,064	1,318	0,423	0,720	0,354	1,929	1,151	0,102	2,646	0,116	0,029	4,294	0,029
aoû_18_BM	août-18	5,665	2,870	2,242	0,325	8,562	0,098	0,812	0,397	0,594	6,891	0,018	0,145	4,806	0,006
sep_18_BM	sept-18	5,177	1,590	1,798	0,418	7,723	0,093	0,491	0,276	0,712	9,170	0,029	0,136	3,168	3,517
oct_18_BM	oct-18	7,493	0,884	0,863	1,042	2,096	0,302	0,886	0,257	0,608	5,365	0,128	0,113	0,211	1,606
nov_18_BM	nov-18	9,566	1,736	1,797	0,402	4,742	0,175	0,903	0,297	0,439	8,448	0,022	0,161	0,448	1,831
jan_19_BM	janv-19	8,533	0,892	0,101	1,180	1,354	0,096	1,059	0,318	0,204	4,196	0,068	0,065	1,442	0,535
mar_19_BM	mars-19	10,430	0,634	0,223	5,114	0,382	0,076	0,877	0,125	0,136	1,374	0,068	0,772	0,237	0,557
mai_19_BM	mai-19	14,476	1,367	0,120	4,342	0,229	0,244	1,379	0,047	0,309	1,812	0,041	0,209	0,754	0,129
juin_19_BM	juin-19	7,547	1,440	0,611	0,078	1,548	0,256	1,005	0,057	0,485	3,509	1,699	0,010	1,380	0,048
juil_19_BM	juil-19	7,462	1,193	1,056	0,206	1,972	0,462	2,094	0,394	0,341	4,797	0,093	1,158	2,273	0,027
aoû_19_BM	août-19	4,536	1,806	1,361	0,336	3,702	0,164	1,408	0,180	0,386	4,872	0,089	0,118	4,725	0,467
sep_19_BM	sept-19	5,720	1,953	2,435	0,424	6,414	0,147	0,513	0,222	0,816	8,573	0,015	0,170	0,457	5,053
oct_19_BM	oct-19	6,550	0,660	0,434	1,133	1,909	0,502	0,821	0,069	0,377	4,920	0,043	0,191	0,142	1,398
nov_19_BM	nov-19	8,521	1,204	0,356	0,539	1,620	0,017	0,817	0,223	0,270	3,717	0,035	0,127	0,626	0,451
jan_20_BM	janv-20	11,482	1,343	0,750	1,361	2,955	0,100	0,738	0,184	0,205	4,687	0,038	0,038	0,510	1,044
mar_20_BM	mars-20	6,631	0,286	0,081	3,909	0,571	0,092	1,019	0,370	0,275	1,789	0,017	0,310	1,196	0,160
mai_20_BM	mai-20	14,667	1,084	0,159	4,792	0,703	0,073	0,868	0,079	0,314	3,013	0,010	0,106	0,558	0,326



