

**CARACTÉRISATION ET QUANTIFICATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE  
DANS LE COMPLEXE DES BAIES D'HUDSON ET JAMES**

par

Claudie Meilleur

Mémoire présenté au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, septembre 2022

Le 14 septembre 2022

le jury a accepté le mémoire de Claudie Meilleur dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Céline Guéguen

Directrice de recherche

Département de chimie

Professeur Philippe Dauphin-Ducharme

Évaluateur interne

Département chimie

Professeur Pedro Alejandro Segura

Président-rapporteur

Département de chimie

## SOMMAIRE

La matière organique dissoute (Dissolved Organic Matter, DOM) est présente dans tous les milieux marins et contient une multitude de molécules ayant différentes origines. Elle peut agir comme nutriments pour l'activité biologique, mais peut également avoir un rôle dans le cycle du carbone. La grande taille du réservoir de carbone associé à la DOM, d'une amplitude similaire à celui de l'atmosphère (700 vs 750 Gt), pourrait avoir un impact considérable sur l'environnement. La DOM peut avoir d'autres effets sur les milieux aquatiques, notamment en influençant l'absorption des rayons UV dans la colonne d'eau. Ceci peut influencer l'activité biologique en limitant par exemple la photosynthèse. La DOM peut également modifier la biodisponibilité, le transport et la toxicité des contaminants en agissant comme ligand. En effet, certains métaux toxiques comme le mercure peuvent être chélatés par la DOM, notamment par les thiols dus à leur groupement fonctionnel sulfhydryle.

La baie d'Hudson située à l'extrême sud de l'océan Arctique subit les effets directs des changements climatiques. En effet, dans le contexte des changements climatiques, on s'attend à une augmentation du débit des rivières et de la production primaire ainsi qu'un dégel du pergélisol. Ces changements pourraient constituer des sources importantes de DOM. Il est donc important de comprendre la composition, le transport et le devenir de la DOM afin de pouvoir comprendre les effets possibles des changements climatiques et les différents contaminants pouvant s'y retrouver.

Le premier objectif porte sur la caractérisation et la quantification la DOM afin de pouvoir évaluer comment elle circule dans la baie d'Hudson. La circulation de la DOM à l'intérieur du complexe baie d'Hudson-James sera d'abord étudiée (Chapitre 3) par des mesures discrètes de spectrophotométrie (UV-Vis, EEM-PARAFAC). Un modèle PARAFAC à 5 composants a été généré à partir de 1060 échantillons prélevés entre 2009 et 2018 afin de pouvoir caractériser

l'origine, la concentration, la saisonnalité ainsi que le transport de la DOM dans la baie. Les résultats ont montré l'existence d'un « corridor côtier » où les eaux côtières riches en DOM se mélangent peu avec les eaux marines pauvres en DOM. Les résultats ont pu démontrer que la DOM entre dans la circulation de la baie par le sud de l'île de Southampton et ressort vers l'océan Atlantique par le sud du détroit d'Hudson après avoir longé les côtes du Québec dans un courant cyclonique. Une variation saisonnière au niveau du sud-est de la baie d'Hudson a été mise en évidence alors qu'aucune variation n'a été répertoriée à l'ouest. L'influence de la baie James sur la baie d'Hudson a été étudiée pour la première fois. Ce travail a montré que l'eau douce riche en DOM sort de la baie James en longeant les côtes est avant de se diriger vers l'ouest des îles de Belcher et le sud-est de la baie d'Hudson où elle est mélangée avec l'eau de la baie d'Hudson. Cette circulation basée sur la DOM est conforme aux modèles numériques.

Le second objectif porte sur le développement et l'application d'une méthode de quantification des thiols par DP-CSV (Chapitre 4). Cette méthode se base sur celles déjà utilisées dans la littérature, mais substitue l'électrode à goutte de mercure tombante par une électrode de carbone vitreux plaqué par un film mince de mercure. Ceci tend à rendre la nouvelle méthode plus écologique et moins toxique au vu de l'utilisation d'une solution diluée de mercure (II) au lieu du mercure métallique. Le défi analytique dans ce cas provient de la faible concentration en thiol dans l'eau de mer (nM). Il faut donc une méthode très sensible et spécifique aux thiols. Les résultats montrent que l'aire de l'électrode de carbone vitreux est significativement supérieure à celle de la goutte de mercure, ce qui devrait augmenter la sensibilité. Toutefois, la limite de détection calculée de la méthode est supérieure à celle des méthodes classiques, montrant qu'une telle méthode serait adaptée pour des environnements très riches en thiols, tels que les milieux côtiers riche en DOM

et les eaux porales. Les résultats ont démontré que l'origine des thiols de la baie James était principalement reliée à l'activité biologique.

Mot clés : Matière organique dissoute, changements climatiques, matrice d'excitation-émission, thiols, baie d'Hudson, baie James.

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement ma superviseuse Pr Céline Guéguen. Son soutien et sa confiance au cours des trois dernières années m'ont permis de me développer autant en tant que scientifique et en tant que personne. Elle a su me transmettre sa passion pour l'océanographie et m'a permis de sortir de ma zone de confort dans plusieurs sphères de ma vie.

Je tiens aussi à prendre le temps de remercier mon jury, Pr Pedro A. Segura et Pr Philippe Dauphin Ducharme qui ont lu et évalué mon mémoire.

Je remercie également toutes les personnes ayant participé à l'échantillonnage et l'analyse des échantillons historiques qui ont été utilisés dans ce mémoire ainsi que les gens avec qui j'ai pu collaborer de près ou de loin lors des différentes expéditions dont j'ai pu faire partie.

Un grand merci à Manitoba Hydro, le CRSNG et University of Manitoba pour le soutien financier au projet.

Je tiens aussi à remercier René Gagnon, professionnel de recherche au département de chimie, ainsi que Pr Philippe Dauphin Ducharme, qui m'ont beaucoup aidé au cours du développement de mon deuxième chapitre. Leurs conseils et leurs expertises m'ont permis d'acquérir une vaste étendue de connaissances que je réutiliserai certainement dans le futur.

Je remercie mes collègues de travail présents et passés : Nicolas Sylvestre, Eve Bernard, Asma Farjallah, Mohammed Gamrani, Saifou Djenad, Olivier Allard, Stéphanie Beaumont, Vincent Rudeaux, Arno Villabi, Corentin Bouvet, Sarah Larose et Charlotte Hénard. Vous avez été les meilleurs collègues que j'aurais pu demander. Je vous l'ai déjà dit plusieurs fois, mais je vous aime et je vais m'ennuyer de vous.

Un merci tout spécial aux deux stagiaires ayant travaillé sur le projet, Stéphanie Beaumont et Sarah Larose. Un grand merci également à Élodie d'Astous, Nicolas Fontaine et Erfan Rahbarimehr qui m'ont formée à l'utilisation de l'équipement de voltampérométrie et pour leur aide lors de mes nombreux questionnements tout au long du développement de la méthode des thiols.

Je tiens finalement à remercier mes parents, Marie France Deschamps et Marc Meilleur, pour leur soutien et leur amour. Finalement, le plus grand merci à ma mamie, Andrée Boily, qui a toujours cru en moi. Sans elle, je n'aurais pas pu accomplir autant durant mes études supérieures.

## TABLE DES MATIÈRES

Sommaire .....	III
Remerciements.....	V
Table des matières.....	VII
Liste des abréviations.....	XI
Liste des tableaux.....	XIV
Liste des figures .....	XV
Introduction.....	18
I.1. Matière organique dissoute .....	18
I.2. Baie d'Hudson.....	22
I.3. Baie James.....	24
I.4. Questions de recherche.....	25
I.5. Références .....	26
Chapitre 1. Mise en contexte théorique.....	30
1.1. DOM colorée et DOM fluorescente.....	30
1.2. Spectrométrie UV-Vis et coefficient d'absorption à 355 nm.....	30
1.3. Matrice d'excitation-Émission .....	32
1.3.1. Analyse par facteur parallèle .....	33
1.3.2. Identification et quantification des composants.....	35

1.4.	Voltampérométrie par pulse normal différé .....	36
1.4.1.	Analyse des thiols dans l'eau de mer .....	37
1.5.	Références .....	38
Chapitre 2. Matériel et Méthodes .....		41
2.1.	Note sur le lavage de la verrerie .....	41
2.2.	UV-VIS .....	42
2.3.	EEM-PARAFAC .....	42
2.4.	Voltampérométrie par pulse normal différentiel .....	43
Chapitre 3. Insights into surface circulation and mixing in James Bay and Hudson Bay from dissolved organic matter optical properties .....		44
3.1.	Note préliminaire .....	44
3.1.1.	Auteurs et affiliations .....	44
3.1.2.	Objectifs et hypothèses .....	44
3.1.3.	Contribution .....	45
3.2.	Abstract .....	46
3.3.	Introduction .....	46
3.4.	Materials and methods .....	48
3.4.1.	Water sampling .....	48
3.4.2.	Spectroscopic Measurements .....	49
3.4.3.	Seasonal Variation .....	50



3.5.	Results .....	51
3.5.1.	DOM Composition.....	51
3.5.2.	Coastal vs. Offshore DOM .....	53
3.6.	Discussion .....	55
3.6.1.	Seasonal differences.....	55
3.7.	Spatial distribution of DOM.....	57
3.7.1.	Transport of DOM out of James Bay.....	57
3.7.2.	Hudson Bay Entrance and Exit.....	59
3.7.3.	Regional Composition .....	60
3.8.	Conclusion.....	63
3.9.	Acknowledgments .....	64
3.10.	References .....	64
Chapitre 4. Détection électrochimique des thiols dissous dans la baie James en utilisant une		
électrode de carbone vitreux modifiée au mercure .....		73
4.1.	Introduction .....	73
4.2.	Expérimental .....	75
4.2.1.	Réactifs .....	75
4.2.2.	Instrumental .....	75
4.2.3.	Échantillons.....	77
4.3.	Résultats et discussion.....	77

4.3.1. Optimisation de la déposition du mercure et réponse électrochimique .....	77
4.3.2. Effet de la salinité sur la hauteur du pic et validation de la méthode .....	81
4.3.3. Application dans les eaux côtières de la baie James.....	82
4.4. Conclusion.....	84
4.5. Références .....	85
Chapitre 5. Conclusions générales .....	90
5.1. Références .....	92
Annexe .....	93

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

A <sub>250</sub>	Absorbance à 250 nm
a <sub>355</sub>	Coefficient d'absorption à 355 nm (absorption coefficient)
A <sub>355</sub>	Coefficient d'absorption à 355 nm (absorption coefficient)
AR	Rivière Albany (Albany River)
AU	Unité arbitraire
b <sub>j</sub>	Émission
C	Milieu côtier (Coastal)
CDOM	Matière organique dissoute colorée (Colored Dissolved Organic Matter)
c <sub>k</sub>	Excitation
CTD	Conductivity Temperature Density Sensor
DNPV	Voltamétrie par pulse normal différé (Differential Normal Pulse Voltammetry)
DOC	Carbone organique dissous (Dissolved Organic Carbon)
DOM	Matière organique dissoute (Dissolved Organic Matter)
DON	Azote organique dissous (Dissolved Organic Nitrogen)
DOP	Phosphore organique dissous (Dissolved Organic Phosphorus)
DOS	Soufre organique dissous (Dissolved Organic Sulfur)
DP-CSV	Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry
DPV	Voltamétrie par pulse différé (Differential Pulse Voltammetry)
EEM	Matrice d'excitation-émission (Excitation-Emission Matrix)
EEM-PARAFAC	EEM couplé à PARAFAC
E <sub>i</sub>	Potentiel initial
EJB	Est de la baie James (Eastern James Bay)
F	Composant
FB	Bassin de Foxe (Foxe Basin)

FDOM	Matière organique dissoute fluorescente (Fluorescent Dissolved Organic Matter)
GCE	Électrode de carbone vitreux (Glassy carbon electrode)
GSH	Glutathion (Glutathione)
Gt	Gigatonne
GW	Rivière de la Grande Baleine (Great Whale River)
HB	Baie d'Hudson (Hudson Bay)
HMDE	Électrode à goutte de mercure (Hanging Mercury Drop Electrode)
HPLC-FLD	Chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à un détecteur de fluorescence
IFE	Effets de filtre interne (Inner Filter Effects)
JB	Baie James (James Bay)
L	Longueur de la cellule
LDPE	Polyéthylène à basse densité (Low Density Polyethylene)
LG	Rivière la Grande (La Grande River)
LOD	Limite de détection (Limit of detection)
mBBr	Monobromobimane
NHS	Nord du détroit d'Hudson (Northern Hudson Strait)
NPV	Voltamétrie par pulse normal (Normal Pulse Voltammetry)
NR	Rivière Nelson (Nelson River)
OA	Océan Arctique
OAt	Océan Atlantique
PARAFAC	Analyse par facteur parallèle (Parallel Factor Analysis)
PCA	Analyse en composantes principales (Principal component analysis)
Pg	Petagramme
P <sub>H</sub>	Hauteur du pulse (Pulse Height)

POM	Matière organique particulaire (Particulate Organic Matter)
PPW	Largeur du pré-pulse (Pre-pulse width)
r.u.	Unité raman (Raman units)
SBD-F	7-Fluorobenzofurazan-4-sulfonic acid ammonium
S <sub>H</sub>	Hauteur du step (Step Height)
SHS	Sud du détroit d'Hudson (Southern Hudson Strait)
SR	Rivière Severn (Severn River)
S <sub>T</sub>	Temps du step (Step Time)
TFME	Électrode à film de mercure (Thin-film Mercury Electrode)
UV	Ultra-violet
UV-Vis	UV-Visible
WJB	Ouest de la baie James (Western James Bay)
$\tau$	Temps de mesure du courant

## LISTE DES TABLEAUX

Table 1.	Liste des pics les plus communs (Aiken, 2014) .....	36
Table 2.	CDOM and PARAFAC properties in Hudson Bay-James Bay in 2009-2018.....	51
Table 3.	Paramètres expérimentaux pour la déposition du mercure.....	77
Table 4.	Optimisation des paramètres analytiques .....	79
Table 5.	Paramètres expérimentaux pour la DNPV.....	80

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Synthèse des différents processus affectant la quantité et la qualité de la DOM dans les environnements aquatiques. Les flèches pleines correspondent aux entrées de DOM alors que les flèches pointillées correspondent aux sorties de DOM.....	19
Figure 2. Représentation graphique de la matière organique dissoute et de ses constituants.....	20
Figure 3. Carte montrant l'océan arctique (OA), l'océan atlantique (OAt), la baie d'Hudson (HB) et la baie James (JB) ainsi que ces principales rivières en blanc, rivière Nelson (NR), rivière Severn (SR), rivière La Grande (LG), la rivière Albany (AR) et rivière Moose (MR) .....	23
Figure 4. Carte présentant le pergélisol autour de la baie d'Hudson et la baie James. Violet : pergélisol continu, bleu: pergélisol discontinu, vert : pergélisol sporadique, jaune : pergélisol isolé. Image tirée de The National Atlas of Canada; Natural Resources Canada, Geomatics Canada, MCR Series no. 4177, 1995, 1 sheet, <a href="https://doi.org/10.4095/294672">https://doi.org/10.4095/294672</a> Open Access...	24
Figure 5. Spectre UV-Vis d'un échantillon naturel. Le point rouge correspond à l'absorbance (A) à 355 nm .....	31
Figure 6. Représentation graphique des IFEs. 1. IFE primaire. 2. IFE secondaire. Le point noir correspond à une molécule se trouvant au centre de la cuvette .....	32
Figure 7. Résumé de la technique PARAFAC.....	33
Figure 8. Représentation graphique des composants produisant un EEM.....	34
Figure 9. Forme des ondes utilisées en (a) NPV (b) DPV (c) DNPV, inspiré de (BioLogic, 2014) .....	37
Figure 10. Résumé des méthodes utilisées dans le projet de recherche.....	41

Figure 11. Station locations in Hudson Bay, Foxe Basin and Hudson Strait. The black dots represent the sampling sites and the black line the 100-m depth contour. .... 49

Figure 12. The emission-excitation contour plots of the validated PARAFAC derived components (C1-C5) found in this work. .... 52

Figure 13. Boxplots of absorption coefficient  $a_{355}$  (a) and C1-C5 (b) in coastal vs. marine Hudson Bay surface waters. The asterisks represent significant differences between regions. ... 54

Figure 14.  $a_{355}$  and salinity in (black) winter and (red) summer in (A) GW and (B) NR. The red lines represent the significant linear trend ( $p < 0.05$ ). .... 55

Figure 15. Boxplots of (top) C1-C5 and (bottom) %C1-%C5 in the estuarine systems (GW-Great Whale; NR – Nelson River) in winter and summer. The asterisks represent significant differences between sites. .... 56

Figure 16. Vertical concentration of  $a_{355}$  [ $m^{-1}$ ], C1-C3 [r.u.], and salinity along two transects (1) west James Bay to east James Bay (2) west James Bay to JB15. The black line represents the isohaline 26. C4-C5 are presented in the Supplementary information. .... 58

Figure 17. Depth profiles of (A) salinity, (B)  $a_{355}$  [ $m^{-1}$ ], and (C-G) %C1-%C5 [r.u.] at the Hudson Bay entrance (red) and exit (blue) ..... 60

Figure 18. Boxplots of  $a_{355}$  [ $m^{-1}$ ] in surface waters in five regions (FB – Foxe Basin, NHS, northern Hudson Strait; SHS, southern Hudson Strait, WJB, western James Bay; EJB, eastern James Bay), and in coastal and marine domains..... 61

Figure 19. FDOM composition in surface waters in five regions (FB – Foxe Basin, NHS, northern Hudson Strait; SHS, southern Hudson Strait, WJB, western James Bay; EJB, eastern



James Bay), and in coastal (C) and marine (M) domains. The black arrows represent surface circulation .....	62
Figure 20. Optimisation de la surface du film de mercure créé sur l'électrode de carbone vitreux . .....	78
Figure 21. Optimisation de la déposition du GSH sur l'électrode de mercure .....	81
Figure 22. (a) Voltamogrammes pour des concentrations de 50-500 nM (b) Courbe de calibration pour des concentrations de 50-500 nM.....	82
Figure 23. Positions géographiques des échantillons .....	83
Figure 24. PCA pour les thiols, DOC, TDLP9, a <sub>355</sub> et S <sub>275-295</sub> .....	84

# INTRODUCTION

## I.1. Matière organique dissoute

La matière organique est retrouvée naturellement dans les eaux naturelles. Elle se compose d'un mélange complexe de molécules ayant différentes origines et caractéristiques chimiques. Elle est séparée en deux grandes familles opérationnelles dépendant de sa taille. La matière organique dissoute (Dissolved Organic Matter, DOM), regroupe les molécules suffisamment petites pour passer à travers un filtre de 0.2 à 0.7  $\mu\text{m}$  alors que le reste est nommé matière organique particulaire (Particulate Organic Matter, POM).

La DOM se sépare en deux catégories, c.-à-d. autochtone et allochtone, selon son origine (Figure 1). La DOM autochtone est formée dans le milieu lors des activités biologiques telle que la photosynthèse. La DOM allochtone signifie qu'elle provient d'un milieu extérieur. Elle a la particularité de contenir des molécules ayant un indice d'aromaticité plus grand que la DOM autochtone. Les rivières sont une source importante de DOM allochtone. Le pergélisol est également chargé en DOM allochtone, mais celle-ci y est séquestrée dans le sol gelé. Il existe également d'autres sources déversant de la DOM allochtone et autochtone, par exemple la glace marine (Barber et al., 2021).

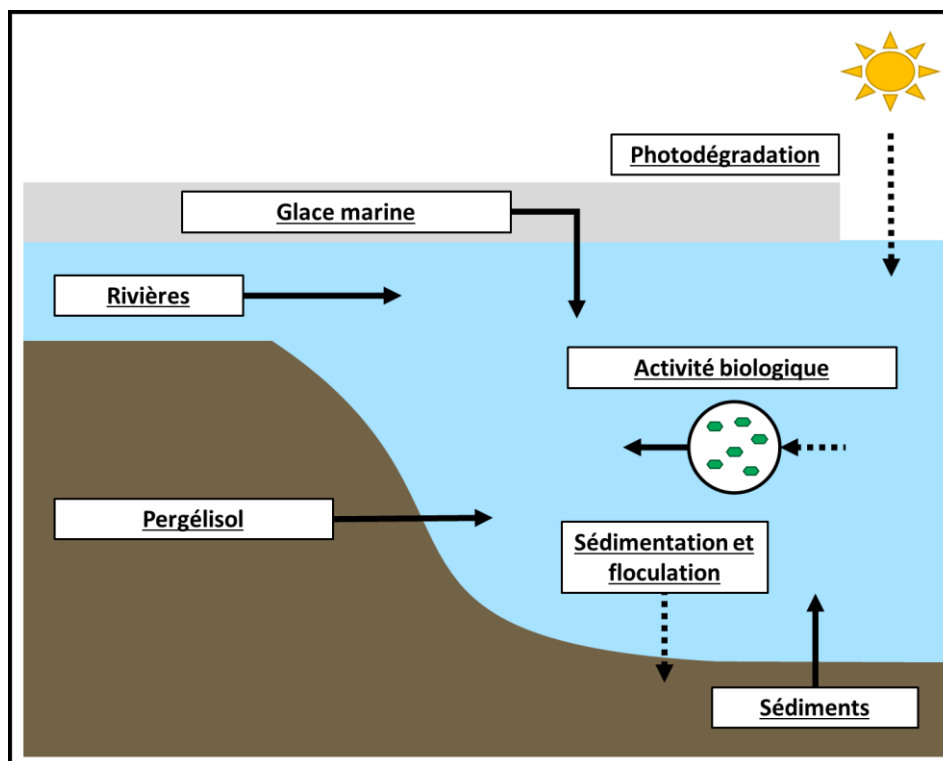


Figure 1. Synthèse des différents processus affectant la quantité et la qualité de la DOM dans les environnements aquatiques. Les flèches pleines correspondent aux entrées de DOM alors que les flèches pointillées correspondent aux sorties de DOM.

Différents processus affectent la concentration et la composition de DOM présente dans la colonne d'eau (Figure 1). Par exemple, l'activité biologique où les organismes utilisent et transforment la DOM (Fasching et al., 2015; Hur et al., 2011). Les processus photochimiques peuvent également traduire une diminution de la DOM allochtone qui dû à sa grande aromaticité peut facilement être dégradée par le rayonnement solaire (Gareis & Lesack, 2018). La floculation de la DOM à basse salinité ( $<15 \text{ g kg}^{-1}$ ) peut également diminuer les concentrations en DOM (Sholkovitz, 1976).

Le carbone organique dissous (Dissolved Organic Carbon, DOC) constitue la majeure partie de la matière organique dissoute (Figure 2) et constitue les composés les plus étudiés dus à leurs effets sur le cycle du carbone (Lønborg et al., 2020). En effet, le réservoir de DOC océanique représente

autour de 700 Pg de carbone (Hedges, 2002), ce qui est comparable au réservoir atmosphérique de dioxyde de carbone (750 Pg de carbone, Hedges, 2002).

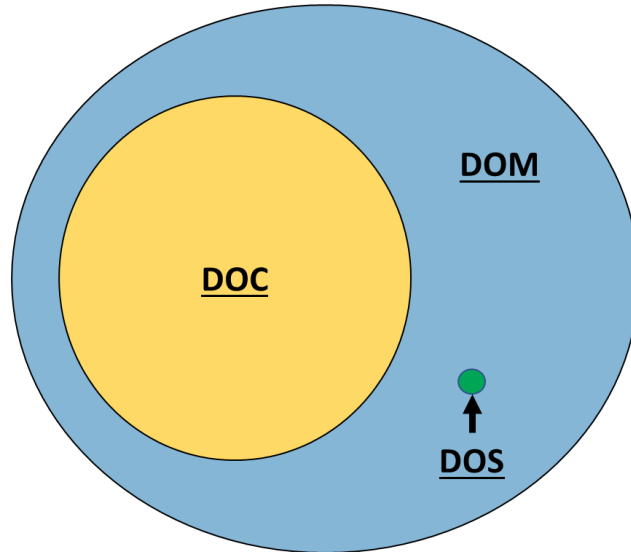


Figure 2. Représentation graphique de la matière organique dissoute et de ses constituants

La DOM regroupe également plusieurs sous-catégories de molécules, de l'azote (Dissolved Organic Nitrogen, DON), du phosphore (Dissolved Organic Phosphorus, DOP) et du soufre (Dissolved Organic Sulphur, DOS). Le DOS est particulièrement important au vu de son origine et de son rôle au sein de l'environnement. En effet, le DOS englobe plusieurs molécules soufrées, dont les thiols, qui sont principalement formées lors des processus biologiques (Swarr et al., 2016). Plusieurs thiols ont été répertoriés à de très faibles concentrations ( $\text{nmol L}^{-1}$ ; Dupont et al., 2006; Swarr et al., 2016) dans les océans, les plus communs étant la cystéine et le glutathion (GSH) (Dupont et al., 2006; Swarr et al., 2016; Zhang et al., 2004). Le GSH a été identifié comme étant le plus abondant en milieux biologiques dans les systèmes marins et aquatiques (Tang et al., 2000). Les sols riches en DOM tels que les tourbières sont également une source importante de thiols (DiDonato & Hatcher, 2017; Poulin et al., 2017). Aussi, les thiols constituent d'importantes

biomolécules impliquées dans une variété de processus métaboliques. Les thiols dissous sont également d'excellents ligands pour chélater les métaux chalcophilles tels que Hg et Ag (Dupont et al., 2006), influençant alors leurs transports et leur toxicité. Ces caractéristiques démontrent alors l'importance du DOS dans les environnements aquatiques et la nécessité de pouvoir les détecter et quantifier.

Plusieurs méthodes de quantification des thiols ont été développées dans l'eau de mer, notamment en électrochimie et en chromatographie liquide. Les méthodes de chromatographie liquide emploient pour la plupart un détecteur de fluorescence (HPLC-FLD), plus sensible que les détecteurs UV-VIS. Ces méthodes ont montré des limites de détection faibles, autour de 1 nM (Leclerc et al., 2017). L'utilisation de ces détecteurs requiert l'ajout d'un fluorophore comme les thiols ne fluorescent pas naturellement. Les marqueurs les plus utilisés sont le *monobromobimane* (mBBR; Swarr et al., 2016; Tang et al., 2003) et le *7-Fluorobenzofurazan-4-sulfonic acid ammonium* (SBD-F; Leclerc et al., 2017; Tang, Wen, et al., 2000). Toutefois, la réaction de dérivatisation est difficile à cause de la faible concentration en thiols dans l'eau de mer. Aussi, les chromatogrammes obtenus montrent que les pics de thiols sont souvent peu intenses contrairement aux pics réactionnels qui sont nombreux et très intenses. La résolution des pics des différents standards utilisés dans ces études est alors moindre, ce qui rend l'interprétation des chromatogrammes plus ardue.

En comparaison, les méthodes électrochimiques ont l'avantage d'être beaucoup plus simples, puisqu'aucune dérivatisation n'est requise. En effet, les thiols ont la capacité de réagir avec les électrodes de mercure. Les électrodes à gouttes de mercure sont utilisées couramment dans la quantification de thiols due à leur bonne sensibilité (Gao & Guéguen, 2018; Pernet-Coudrier et al., 2013). Toutefois, ces méthodes requièrent l'utilisation de quantités substantielles de mercure

élémentaire, qui est très toxique et dommageable pour l'environnement. De plus, celles-ci ont l'avantage de pouvoir se faire directement au site d'échantillonnage puisqu'elle ne requiert pas beaucoup d'instrumentalisation.

## **I.2. Baie d'Hudson**

La baie d'Hudson (HB) est une grande mer intérieure (1 230 000 km<sup>2</sup>) située au nord-est du Canada. Elle est bordée par les provinces du Québec, de l'Ontario et du Manitoba, et par le Nunavut. Elle est reliée à l'océan Arctique par l'archipel canadien et à l'océan Atlantique par le détroit d'Hudson. (Figure 3) Elle inclut également la Baie James (JB), située à son extrême sud.

Une particularité de la baie d'Hudson est qu'un nombre important de rivières s'y déversent (Déry et al., 2016), ce qui a pour conséquence d'y apporter une grande quantité d'eau douce et de DOM allochtone. Par ailleurs, une augmentation marquée de la décharge annuelle a déjà été observée dans la Baie d'Hudson entre 1984 et 2018 (Feng et al., 2021). Ces augmentations d'eau douce et donc de DOM pourraient potentiellement modifier certains processus biogéochimiques dans la baie. Le sud de la Baie est particulièrement vulnérable du fait de la présence de la rivière Nelson (NR; Figure 3 ) qui y décharge à elle seule un cinquième du DOC annuel de la baie d'Hudson (Rosa et al., 2012).

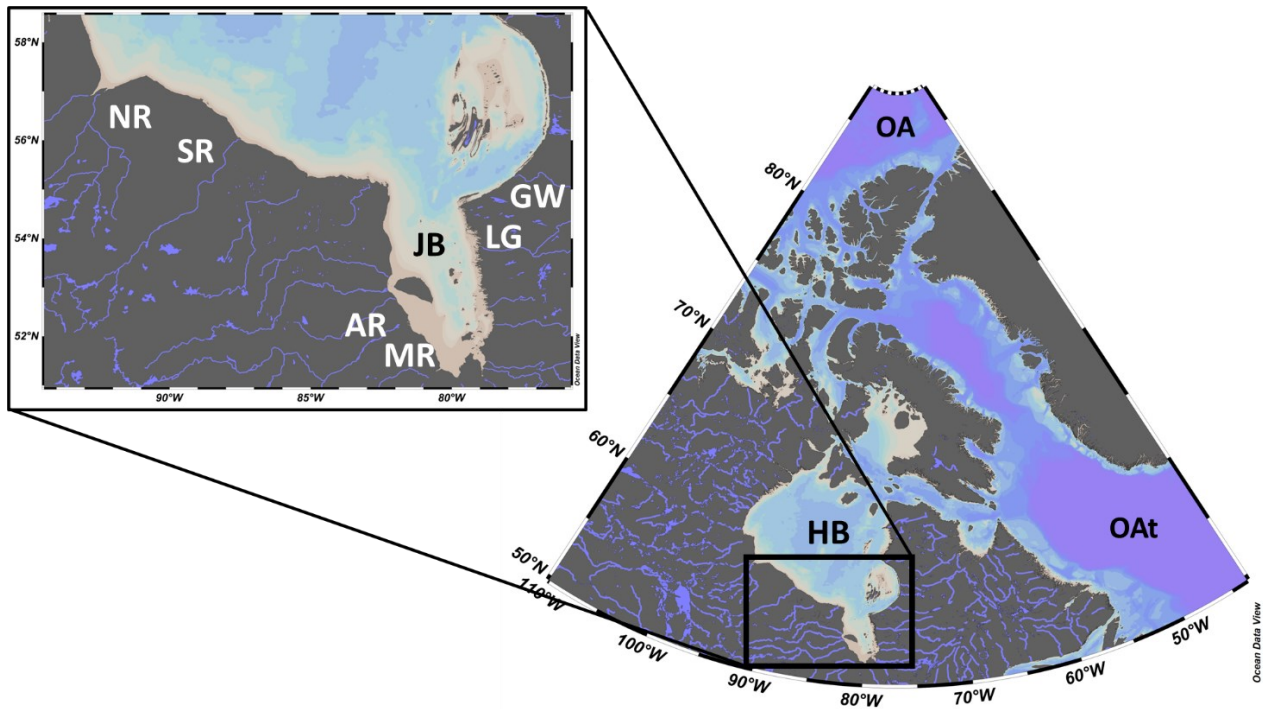


Figure 3. Carte montrant l'océan arctique (OA), l'océan atlantique (OAt), la baie d'Hudson (HB) et la baie James (JB) ainsi que ces principales rivières en blanc, rivière Nelson (NR), rivière Severn (SR), rivière La Grande (LG), la rivière Albany (AR) et rivière Moose (MR)

Le pergélisol, terre dont la température est sous zéro pour au moins deux années consécutives, est présent partout sur les côtes de la baie d'Hudson (Figure 4). Ce type de sol est très riche en carbone et est considéré comme un puits de carbone (Natali et al., 2021). En effet, comme le sol est gelé, le DOC qu'il contient est séquestré, c'est-à-dire qu'il ne participe pas au cycle du carbone. Toutefois, les changements climatiques entraînent un dégel du pergélisol, libérant le carbone allochtone qu'il contient dans l'environnement. Il existe plusieurs types de pergélisol, dont le pergélisol continu et discontinu. Ce dernier étant plus vulnérable aux changements climatiques (Jin et al., 2021). En effet, contrairement au pergélisol continu qui est pratiquement complètement gelé, le pergélisol discontinu n'est gelé que sur 50 à 90% de son territoire (Brown et al., 1997). Sous 50%, le pergélisol n'occupe que certaines zones ayant des conditions favorables à sa

préservation. Ces types se nomment sporadique (10-50%, Brown et al., 1997) ou isolé (<10%, Brown et al., 1997).

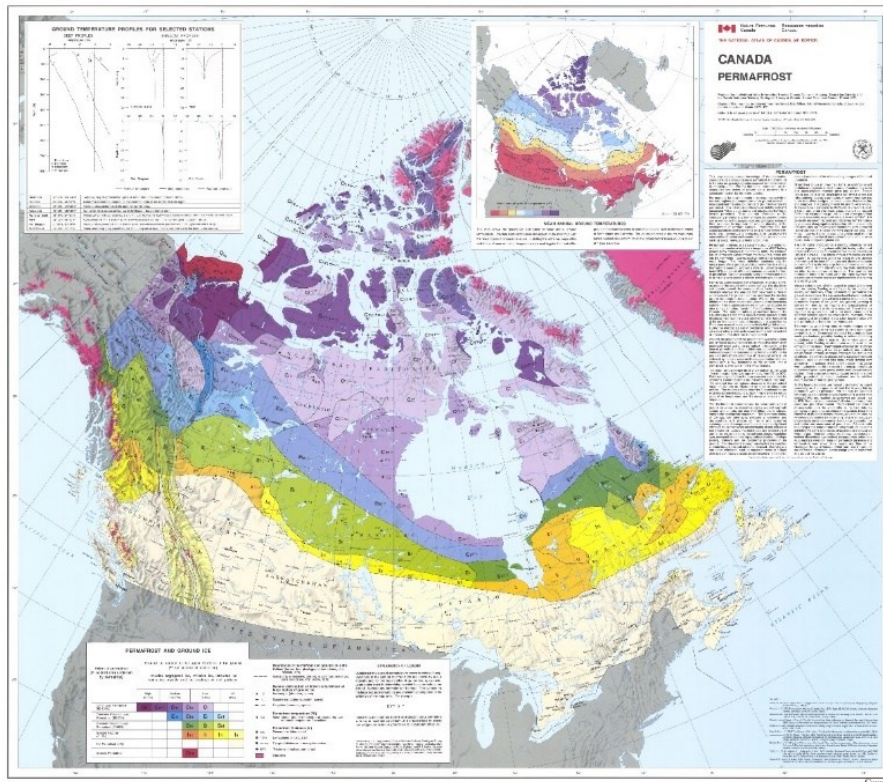


Figure 4. Carte présentant le pergélisol autour de la baie d’Hudson et la baie James. Violet : pergélisol continu, bleu: pergélisol discontinu, vert : pergélisol sporadique, jaune : pergélisol isolé. Image tirée de The National Atlas of Canada; Natural Resources Canada, Geomatics Canada, MCR Series no. 4177, 1995, 1 sheet, <https://doi.org/10.4095/294672> Open Access

### I.3. Baie James

La baie James est un bassin situé au sud de la baie d’Hudson et où plusieurs rivières importantes se déversent. Par exemple, les rivières La Grande, Moose et Albany déversent annuellement 84.22, 39.01, 31.77 km<sup>3</sup> yr<sup>-1</sup> d’eau douce, respectivement (Déry et al., 2016). La baie James est très peu profonde (profondeur moyenne = 60 m) ce qui fait que l’apport en DOM par ces rivières la rend



très riche en DOM. Les basses terres de la baie d'Hudson (Hudson Bay Lowlands) présentes autour de la baie James représentent le deuxième plus grand complexe marécageux au monde couvre une superficie de 320 000 km<sup>2</sup>. Ces vastes zones humides sont un abri important pour de nombreuses espèces d'oiseaux migrateurs.

L'impact des changements climatiques sur la DOM de la baie James est similaire à la baie d'Hudson, toutefois ces effets pourraient se faire sentir davantage et plus tôt. Étant située plus au sud, celle-ci est entourée de pergélisol isolé ou discontinu (Figure 4). Dans un contexte de dégel du pergélisol dû aux changements climatiques, la baie James serait d'autant plus affectée par le relâchement de la DOM. L'apport en carbone pourra influencer les différents processus au niveau de la baie James, mais pourra éventuellement être transporté jusque dans la baie d'Hudson par la circulation marine. Pourtant, peu d'études ont été réalisées sur la baie d'Hudson en incluant des données de la Baie James, ce qui implique que son influence sur la DOM de la baie d'Hudson reste peu connue.

#### **I.4. Questions de recherche**

Le premier objectif du présent projet de recherche (Chapitre 3) est de caractériser et quantifier la DOM dans les baies d'Hudson et James afin de pouvoir étudier son origine et son comportement. D'une part, la spectrométrie (UV-Vis, Fluorométrie) sera utilisée afin d'étudier les variations saisonnières et régionales. Ceci permettra ensuite de créer un modèle estimant la circulation de celles-ci dans la Baie d'Hudson avec des données discrètes. Des données de la baie James seront utilisées dans la création du modèle PARAFAC, permettant d'avoir de l'information sur sa circulation afin de combler le manque de connaissance sur influence de la baie James sur la composition et la concentration en DOM de la baie d'Hudson.

Le second objectif (Chapitre 4) est de mieux comprendre le DOS et en particulier les thiols présents dans la baie James afin de mieux comprendre ses sources. Les composés thiolés seront quantifiés par une nouvelle technique d'électrochimie très sensible, la *Differential Normal Pulse Voltammetry*, DNPV, et appliquée à la baie James.

## I.5. Références

- Barber, D. G., Harasyn, M. L., Babb, D. G., Capelle, D., McCullough, G., Dalman, L. A., et al. (2021). Sediment-laden sea ice in southern Hudson Bay: Entrainment, transport, and biogeochemical implications. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 9(1), 00108. <https://doi.org/10.1525/elementa.2020.00108>
- Brown, J., Ferrians Jr., O. J., Heginbottom, J. A., & Melnikov, E. S. (1997). *Circum-Arctic map of permafrost and ground-ice conditions* (Report No. 45). <https://doi.org/10.3133/cp45>
- Déry, S. J., Stadnyk, T. A., MacDonald, M. K., & Gauli-Sharma, B. (2016). Recent trends and variability in river discharge across northern Canada. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(12), 4801–4818. <https://doi.org/10.5194/hess-20-4801-2016>
- DiDonato, N., & Hatcher, P. G. (2017). Alicyclic carboxylic acids in soil humic acid as detected with ultrahigh resolution mass spectrometry and multi-dimensional NMR. *Organic Geochemistry*, 112, 33–46. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.06.010>
- Dupont, C. L., Moffett, James. W., Bidigare, R. R., & Ahner, B. A. (2006). Distributions of dissolved and particulate biogenic thiols in the subarctic Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53(12), 1961–1974. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2006.09.003>
- Fasching, C., Behounek, B., Singer, G. A., & Battin, T. J. (2015). Microbial degradation of

- terrigenous dissolved organic matter and potential consequences for carbon cycling in brown-water streams. *Scientific Reports*, 4(1), 4981. <https://doi.org/10.1038/srep04981>
- Feng, D., Gleason, C. J., Lin, P., Yang, X., Pan, M., & Ishitsuka, Y. (2021). Recent changes to Arctic river discharge. *Nature Communications*, 12(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27228-1>
- Gao, Z., & Guéguen, C. (2018). Distribution of thiol, humic substances and colored dissolved organic matter during the 2015 Canadian Arctic GEOTRACES cruises. *Marine Chemistry*, 203, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.04.001>
- Gareis, J. A. L., & Lesack, L. F. W. (2018). Photodegraded dissolved organic matter from peak freshet river discharge as a substrate for bacterial production in a lake-rich great Arctic delta. *Arctic Science*, 4(4), 557–583. <https://doi.org/10.1139/as-2017-0055>
- Hedges, J. I. (2002). Why Dissolved Organics Matter. In *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter* (pp. 1–33). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012323841-2/50003-8>
- Heginbottom, J. A., Dubreuil, M. A., & Harker, P. T. (1995). *Canada, permafrost* (No. 4177, 5th ed.). <https://doi.org/10.4095/294672>
- Hur, J., Lee, B.-M., & Shin, H.-S. (2011). Microbial degradation of dissolved organic matter (DOM) and its influence on phenanthrene–DOM interactions. *Chemosphere*, 85(8), 1360–1367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.001>
- Jin, X.-Y., Jin, H.-J., Iwahana, G., Marchenko, S. S., Luo, D.-L., Li, X.-Y., & Liang, S.-H. (2021). Impacts of climate-induced permafrost degradation on vegetation: A review. *Advances in Climate Change Research*, 12(1), 29–47. <https://doi.org/10.1016/j.accre.2020.07.002>
- Leclerc, M., Planas, D., & Amyot, M. (2017). Freshwater sample preservation for the analysis of

- dissolved low molecular mass thiols: Preservation of thiols from freshwater samples. *Limnology and Oceanography: Methods*, 15(10), 875–886. <https://doi.org/10.1002/lom3.10207>
- Lønborg, C., Carreira, C., Jickells, T., & Álvarez-Salgado, X. A. (2020). Impacts of Global Change on Ocean Dissolved Organic Carbon (DOC) Cycling. *Frontiers in Marine Science*, 7, 1–24. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00466>
- Natali, S. M., Holdren, J. P., Rogers, B. M., Treharne, R., Duffy, P. B., Pomerance, R., & MacDonald, E. (2021). Permafrost carbon feedbacks threaten global climate goals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(21), e2100163118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2100163118>
- Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Filella, M., Quentel, F., & Riso, R. D. (2013). Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. *Science of The Total Environment*, 463–464, 997–1005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.053>
- Poulin, B. A., Ryan, J. N., Nagy, K. L., Stubbins, A., Dittmar, T., Orem, W., et al. (2017). Spatial Dependence of Reduced Sulfur in Everglades Dissolved Organic Matter Controlled by Sulfate Enrichment. *Environmental Science & Technology*, 51(7), 3630–3639. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04142>
- Rosa, E., Gaillardet, J., Hillaire-Marcel, C., Hélie, J.-F., & Richard, L.-F. (2012). Rock denudation rates and organic carbon exports along a latitudinal gradient in the Hudson, James, and Ungava bays watershed. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 49(6), 742–757. <https://doi.org/10.1139/e2012-021>

- Sholkovitz, E. R. (1976). Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(7), 831–845. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90035-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90035-1)
- Swarr, G. J., Kading, T., Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., & Bowman, K. L. (2016). Dissolved low-molecular weight thiol concentrations from the U.S. GEOTRACES North Atlantic Ocean zonal transect. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 116, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.06.003>
- Tang, D., Wen, L.-S., & Santschi, P. H. (2000). Analysis of biogenic thiols in natural water samples by high-performance liquid chromatographic separation and fluorescence detection with ammonium 7-fluorobenzo-2-oxa-1,3-diazole-4-sulfonate (SBD-F). *Analytica Chimica Acta*, 408(1–2), 299–307. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00880-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00880-6)
- Tang, D., Hung, C.-C., Warnken, K. W., & Santschi, P. H. (2000). The distribution of biogenic thiols in surface waters of Galveston Bay. *Limnology and Oceanography*, 45(6), 1289–1297. <https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.6.1289>
- Tang, D., Shafer, M. M., Vang, K., Karner, D. A., & Armstrong, D. E. (2003). Determination of dissolved thiols using solid-phase extraction and liquid chromatographic determination of fluorescently derivatized thiolic compounds. *Journal of Chromatography A*, 998(1–2), 31–40. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00639-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00639-3)
- Zhang, J., Wang, F., House, J. D., & Page, B. (2004). Thiols in wetland interstitial waters and their role in mercury and methylmercury speciation. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2276–2286. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.6.2276>

# CHAPITRE 1. MISE EN CONTEXTE THÉORIQUE

## 1.1. DOM COLORÉE ET DOM FLUORESCENTE

Une partie de la DOM a la capacité d'absorber la lumière UV-Vis. Ce groupe de molécules dominées par des composés aromatiques et phénoliques se nomme la matière organique dissoute colorée (Colored Dissolved Organic Matter, CDOM). Cette particularité permet à la CDOM d'influencer les processus utilisant la lumière (ex. photosynthèse) en réduisant la disponibilité du rayonnement solaire pour ceux-ci (Z. Chen et al., 2004). Une petite fraction de la CDOM est fluorescente. Cette sous-catégorie se nomme la matière organique dissoute fluorescente (Fluorescent Dissolved Organic Matter, FDOM). Ces deux familles de DOM sont particulièrement importantes au niveau analytique puisqu'elles permettent d'obtenir de l'information sur la nature et l'origine de la DOM.

## 1.2. SPECTROMÉTRIE UV-VIS ET COEFFICIENT D'ABSORPTION À 355 NM

L'utilité de la spectroscopie d'absorption UV-VIS dans le cadre de l'analyse de la CDOM a deux volets. Premièrement, les données recueillies permettent d'extraire le coefficient d'absorption à 355 nm à partir de la loi de Beer-Lambert (Figure 5). À noter que le facteur 2.303 dans l'équation suivante correspond au facteur de conversion afin d'obtenir le coefficient d'absorbance népérien (Aiken, 2014).

$$a_{355} = \frac{2.303A_{355}}{l} \quad (Eq.1.2.1)$$

Où  $a_{355}$  est le coefficient d'absorption à 355 nm,  $A_{355}$  l'absorbance à 355 nm et  $l$  la longueur de la cellule. Celui-ci permet d'approximer la quantité de DOM terrestre et est une indication de l'indice d'aromaticité des molécules présentes dans l'échantillon. En effet, un coefficient d'absorption

élevé indique que le nombre de transferts de charge augmente, mais aussi que la proportion de molécules pouvant absorber la lumière UV-VIS (molécules aromatiques) augmente.

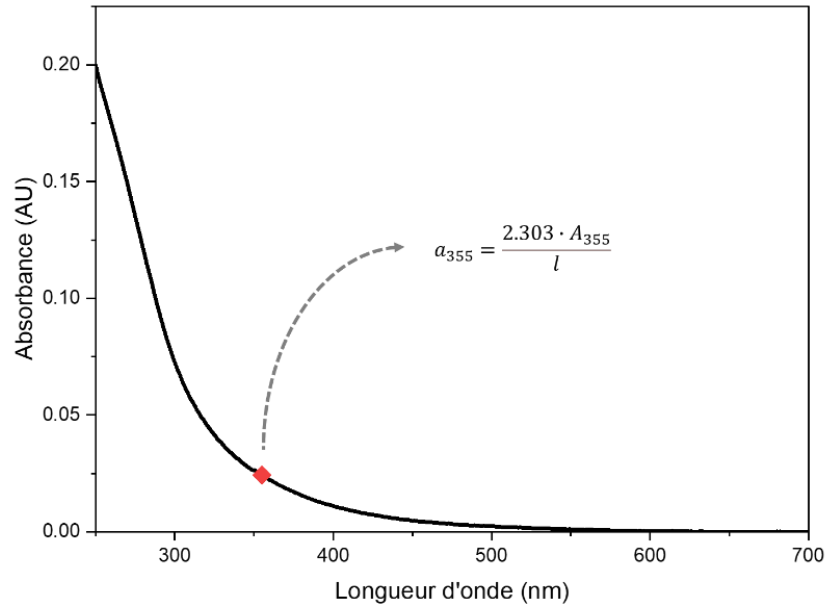


Figure 5. Spectre UV-Vis d'un échantillon naturel. Le point rouge correspond à l'absorbance (A) à 355 nm

Deuxièmement, la spectroscopie d'absorption UV-VIS permet d'évaluer l'impact des effets de filtre internes (Inner Filter Effects, IFE) sur la mesure de fluorescence. Les IFEs sont une atténuation de la lumière d'excitation ou d'émission à l'intérieur de l'échantillon (Figure 6). Il en existe deux sortes. Les IFEs primaires surviennent lorsque l'échantillon absorbe la lumière d'excitation lorsque le faisceau transverse la cuvette. Les IFEs secondaires se produisent lorsque la lumière d'émission est réabsorbée par l'échantillon lui-même. Ces deux types d'interférences peuvent induire une erreur sur la mesure puisque la lecture de l'intensité lumineuse au détecteur sera moindre.

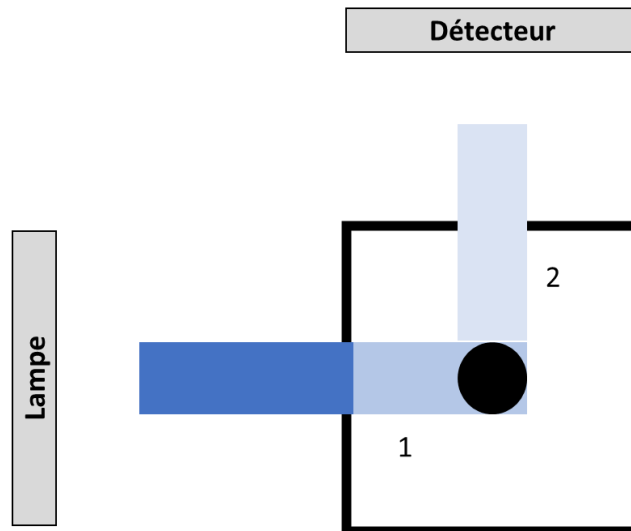


Figure 6. Représentation graphique des IFEs. 1. IFE primaire. 2. IFE secondaire. Le point noir correspond à une molécule se trouvant au centre de la cuvette

Plus la concentration en DOM est élevée dans les échantillons plus les IFEs seront importants. Une atténuation de moins de 5% est généralement acceptée (Xu et al., 2018). La concentration en DOM étant directement reliée à l'absorbance par la loi de Beer-Lambert, il est généralement attendu qu'un échantillon ayant une absorbance à 250 nm ( $A_{250}$ ) de plus de 0.05 AU pour une cellule de 1 cm devra être dilué (Kothawala et al., 2013).

### 1.3. MATRICE D'EXCITATION-ÉMISSION

La spectroscopie par matrice d'excitation-émission (Excitation-Emission Matrix, EEM) est une technique permettant de déterminer l'origine et la nature des différents groupes de molécules présents dans un échantillon (appelé « composants ») selon des caractéristiques spectrophotométriques de la FDOM. Pour ce faire, plusieurs spectres d'émission seront mesurés à plusieurs longueurs d'onde d'excitation. L'assemblage des spectres obtenus permettra d'obtenir une matrice dont les propriétés optiques des pics donneront de l'information sur la composition de l'échantillon.



### 1.3.1. ANALYSE PAR FACTEUR PARALLÈLE

L'analyse par facteur parallèle (Parallel Factor Analysis, PARAFAC) est une technique permettant d'extraire de l'information sur l'origine et la quantité de DOM en séparant les EEMs obtenus en différents composants (Figure 7).

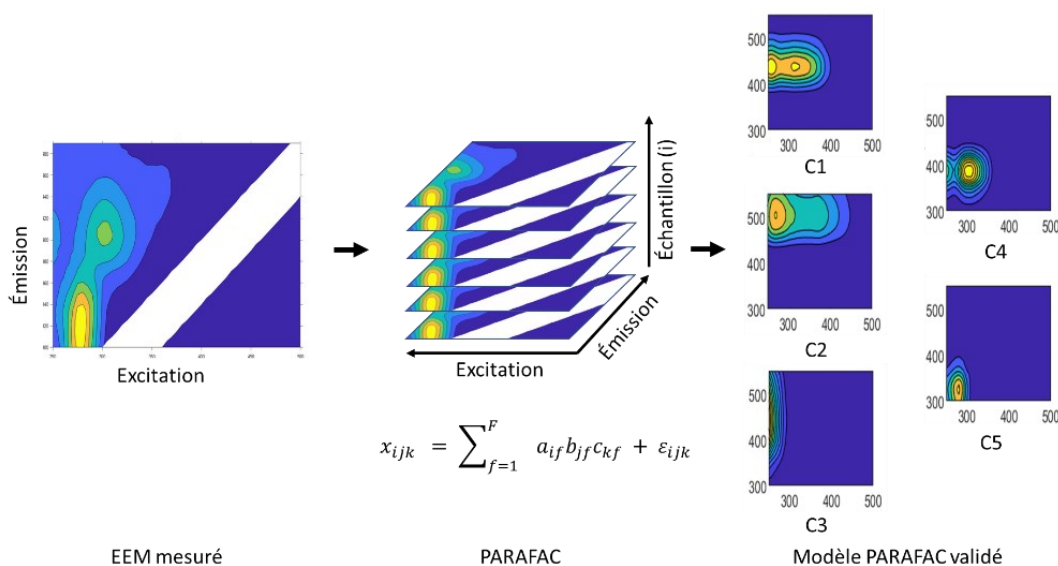


Figure 7. Résumé de la technique PARAFAC

Il est important de noter que les composants obtenus par PARAFAC ne correspondent pas à une molécule particulière, mais qu'ils représentent un ensemble de pics possédant des caractéristiques spectrales s'apparentant à celles d'un fluorophore pur (ex. tryptophane).

Les EEMs ( $z_{jk}$ ) sont le produit des spectres d'émission ( $b_j$ ) et d'excitation ( $c_k$ ), dont les longueurs d'onde varient en  $j$  et en  $k$  respectivement :

$$z_{jk} = b_j c_k \quad (\text{Eq. 1.3.1})$$

Comme l'intensité de la fluorescence de chaque échantillon est liée à sa concentration ( $a$ ) selon la loi de Beer-Lambert, l'équation devient alors :

$$x_{jk} = az_{jk} = ab_jc_k \quad (\text{Eq. 1.3.2})$$

Un EEM est composé de la somme pondérée de plusieurs composants (F) :

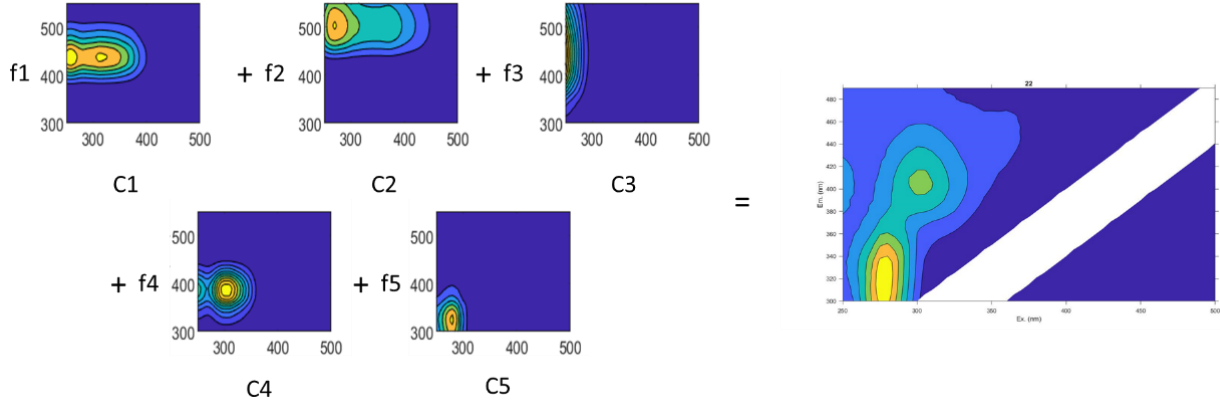


Figure 8. Représentation graphique des composants produisant un EEM

$$x_{jk} = \sum_{f=1}^F a_f b_{jf} c_{kf} \quad (\text{Eq. 1.3.3})$$

Finalement, comme la concentration varie d'échantillon en échantillon (i), le modèle PARAFAC est donné par l'équation suivante :

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} \quad (\text{Eq. 1.3.4})$$

Où le nombre de composants est déterminé par l'utilisateur afin de décrire le plus de fluorescence possible. Toutefois, une certaine partie de l'échantillon ne pourra pas être expliquée par le modèle, il s'agit du résidu ( $\varepsilon_{ijk}$ ). Avec l'ajout de cette erreur dans l'équation 1.3.4, on retrouve alors l'équation 1.3.5.

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \varepsilon_{ijk} \quad (\text{Eq. 1.3.5})$$

L'objectif de PARAFAC est de trouver le nombre optimal de composants permettant de diminuer le résidu au maximum afin d'extraire le plus de composants possibles et donc d'expliquer le maximum de fluorescence observée. Ainsi, le nombre de composants trouvés par PARAFAC est le nombre minimal de composants présents dans tous les échantillons de la base de données utilisée.

L'algorithme PARAFAC repose sur trois hypothèses de départ afin d'être en mesure d'obtenir un modèle robuste (Murphy et al., 2013).

- (1) Chaque composant contenu dans le modèle doit être unique, indépendant des autres.
- (2) Les données doivent être trilineaires, c'est-à-dire que le nombre de composants est toujours le même pour une même dimension.
- (3) Les échantillons doivent suivre la loi de Beer-Lambert. La concentration d'un échantillon donné ne doit que modifier l'intensité des spectres, et elle doit être proportionnelle à l'intensité lumineuse.

### **1.3.2. IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES COMPOSANTS**

Les composants obtenus par PARAFAC peuvent être identifiés comme appartenant à une famille de molécule (acide humique, acides fulvique ou protéine), selon la position de leur pic. Comme ceux-ci représentent un mélange de plusieurs molécules partageant des caractéristiques spectrales proches d'un fluorophore, les composants sont nommés soit *humic-like*, *fulvic-like* ou *protein-like*. L'origine de chaque composant peut être déterminée selon la position du pic qui est bien documentée dans la littérature (Aiken, 2014). Les pics les plus communs sont répertoriés dans le tableau ci-dessous:

Table 1. Liste des pics les plus communs (Aiken, 2014)

<b>Pic</b>	<b>Excitation (nm)</b>	<b>Émission (nm)</b>	<b>Fluorophore</b>
B	275	305	Tyrosine-like
T	275	340	Tryptophan-like
A	260	400-460	Humic-like
M	290-310	370-410	Marine Humic-like
C	320-420	420-460	Humic-like

Puisque PARAFAC permet de séparer les différents composants, il est possible d'avoir une quantification sur la présence de chacun dans un même échantillon. Toutefois, EEM-PARAFAC ne permet pas d'obtenir une concentration réelle (ex. mol L<sup>-1</sup>), mais une intensité relative en comparant aux autres échantillons. Il s'agit donc d'une méthode semi-quantitative.

#### 1.4. VOLTAMPÉROMÉTRIE PAR PULSE NORMAL DIFFÉRÉ

La voltampérométrie par pulse normal différé (*Differential Normal Pulse Voltammetry*, DNPV) est une technique de voltampérométrie qui combine les techniques de voltampérométrie à pulse normal (*Normal Pulse Voltammetry*, NPV) et de voltampérométrie à pulse différé (*Differential Pulse Voltammetry*, DPV).

La NPV applique un pulse d'une amplitude grandissante ( $P_H$ ) à un potentiel maintenu à une valeur initiale ( $E_i$ ) de courant nul (Figure 9a). Le potentiel retourne à sa valeur  $E_i$  entre chaque répétition. La mesure du courant ( $\tau$ ) se fait dans les instants précédant la fin du pulse, ce qui permet de créer une courbe du courant en fonction du potentiel de pulse. (Lovrić & Osteryoung, 1982)

La DPV diffère de la NPV en quelques points. Premièrement, on mesure le courant à deux moments  $\tau$  et  $\tau'$ , c'est-à-dire avant et pendant le pulse. La différence entre ces deux courants sera utilisée afin de créer le voltamogramme (Bard & Faulkner, 2001). Ceci a pour effet de maximiser le courant faradique en minimisant le courant capacitif. Aussi, le potentiel de base ( $E_i$ ) change au

cours de l'analyse d'une valeur  $S_H$  (Figure 9b). Ce type de forme d'onde implique alors que les conditions initiales de chaque pulse dépendent des précédents, contrairement à la NPV où le potentiel retourne toujours à un potentiel  $E_i$  (Lovrić & Osteryoung, 1982).

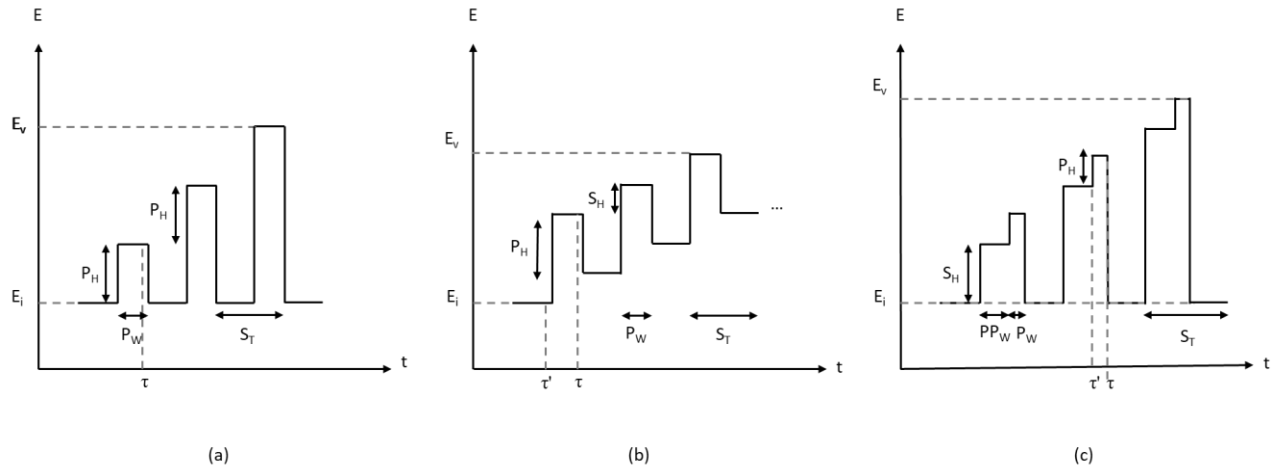


Figure 9. Forme des ondes utilisées en (a) NPV (b) DPV (c) DNPV, inspiré de (BioLogic, 2014)

La DNPV ressemble à la NPV dans l'optique où le potentiel retourne au potentiel  $E_i$ , mais également à la DPV due à la mesure différée du courant. Ceci permet de combiner les avantages de chaque technique, notamment la possibilité d'utiliser un large spectre d'électrodes et une petite limite de détection.

### 1.4.1. ANALYSE DES THIOLS DANS L'EAU DE MER

Un grand nombre d'études utilise des électrodes de gouttes de mercure lors de leur quantification (Gao & Guéguen, 2018; Pernet-Coudrier et al., 2013). Ces électrodes ont l'avantage d'offrir une meilleure sensibilité, mais utilisent du  $Hg(0)$  toxique et volatil. Cependant, certaines études ont montré qu'un support à base de carbone vitreux pouvait être utilisé afin de fabriquer un film mince de mercure à partir de  $Hg^{2+}$ . Ce type d'électrode sans mercure comporte plusieurs avantages, notamment leur capacité à n'avoir que très peu de courant de fond (Frenzel, 1993), et leur très

grande aire. Le film produit par ce type d'électrode est très fin (1-10 nm, Florence, 1970), ce qui permet d'augmenter la sensibilité de l'analyse (Wygant & Lambert, 2022).

Toutefois, un des problèmes récurrents dans la quantification des thiols dans l'eau de mer est leur très petite concentration. En effet, des niveaux sous 10 nM ont été retrouvés en eau libre (Swarr et al., 2016), mais des concentrations allant jusqu'à 410 nM ont été retrouvées dans les estuaires (Pernet-Coudrier et al., 2013). La période de préconcentration des thiols sur l'électrode doit alors être bien optimisée afin d'obtenir la meilleure sensibilité. Un autre problème des échantillons naturels est la complexité de leur matrice. Les méthodes de voltampérométrie ne permettant pas de séparer suffisamment les différents thiols (Pernet-Coudrier et al., 2013), les concentrations doivent être exprimées en équivalent de thiol (ex. GSH).

## 1.5. RÉFÉRENCES

Aiken, G. R. (2014). Fluorescence and Dissolved Organic Matter: A Chemist's Perspective. In *Aquatic Organic Matter Fluorescence* (pp. 35–74). Cambridge University Press.

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Polarography and Pulse Voltammetry. In *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (2nd ed, pp. 261–304). New York: Wiley.

BioLogic. (2014). EC-Lab Software: Techniques and Applications. Retrieved from <https://www.egr.msu.edu/~scb-group-web/blog/wp-content/uploads/2012/07/EC-Lab-software-Techniques-and-Applications-manual.pdf>

Chen, Z., Li, Y., & Pan, J. (2004). Distributions of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Pearl River Estuary, China. *Continental Shelf Research*, 24(16), 1845–1856. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2004.06.011>

Florence, T. M. (1970). Anodic Stripping Voltammetry with a Glassy Carbon Electrode Mercury-

- Plated in situ. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 27(2), 273–281. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(70\)80189-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(70)80189-9)
- Frenzel, W. (1993). Mercury films on a glassy carbon support: attributes and problems. *Analytica Chimica Acta*, 273(1–2), 123–137. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)80151-A](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)80151-A)
- Gao, Z., & Guéguen, C. (2018). Distribution of thiol, humic substances and colored dissolved organic matter during the 2015 Canadian Arctic GEOTRACES cruises. *Marine Chemistry*, 203, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.04.001>
- Kothawala, D. N., Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Weyhenmeyer, G. A., & Tranvik, L. J. (2013). Inner filter correction of dissolved organic matter fluorescence: Correction of inner filter effects. *Limnology and Oceanography: Methods*, 11(12), 616–630. <https://doi.org/10.4319/lom.2013.11.616>
- Lovrić, M., & Osteryoung, J. (1982). Theory of differential normal pulse voltammetry. *Electrochimica Acta*, 27(7), 963–968. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80220-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80220-X)
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Graeber, D., & Bro, R. (2013). Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Analytical Methods*, 5(23), 6541–6882. <https://doi.org/10.1039/c3ay41160e>
- Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Filella, M., Quentel, F., & Riso, R. D. (2013). Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. *Science of The Total Environment*, 463–464, 997–1005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.053>
- Swarr, G. J., Kading, T., Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., & Bowman, K. L. (2016). Dissolved low-molecular weight thiol concentrations from the U.S. GEOTRACES North

Atlantic Ocean zonal transect. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 116, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.06.003>

Wygant, B. R., & Lambert, T. N. (2022). Thin Film Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry: A Mini-Review. *Frontiers in Chemistry*, 9, 809535. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.809535>

Xu, J. X., Vithanage, B. C. N., Athukorale, S. A., & Zhang, D. (2018). Scattering and absorption differ drastically in their inner filter effects on fluorescence, resonance synchronous, and polarized resonance synchronous spectroscopic measurements. *The Analyst*, 143(14), 3382–3389. <https://doi.org/10.1039/C8AN00790J>



## CHAPITRE 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le présent chapitre présente les différentes méthodes ayant été utilisées afin de mener à bien le projet de recherche (Figure 10).

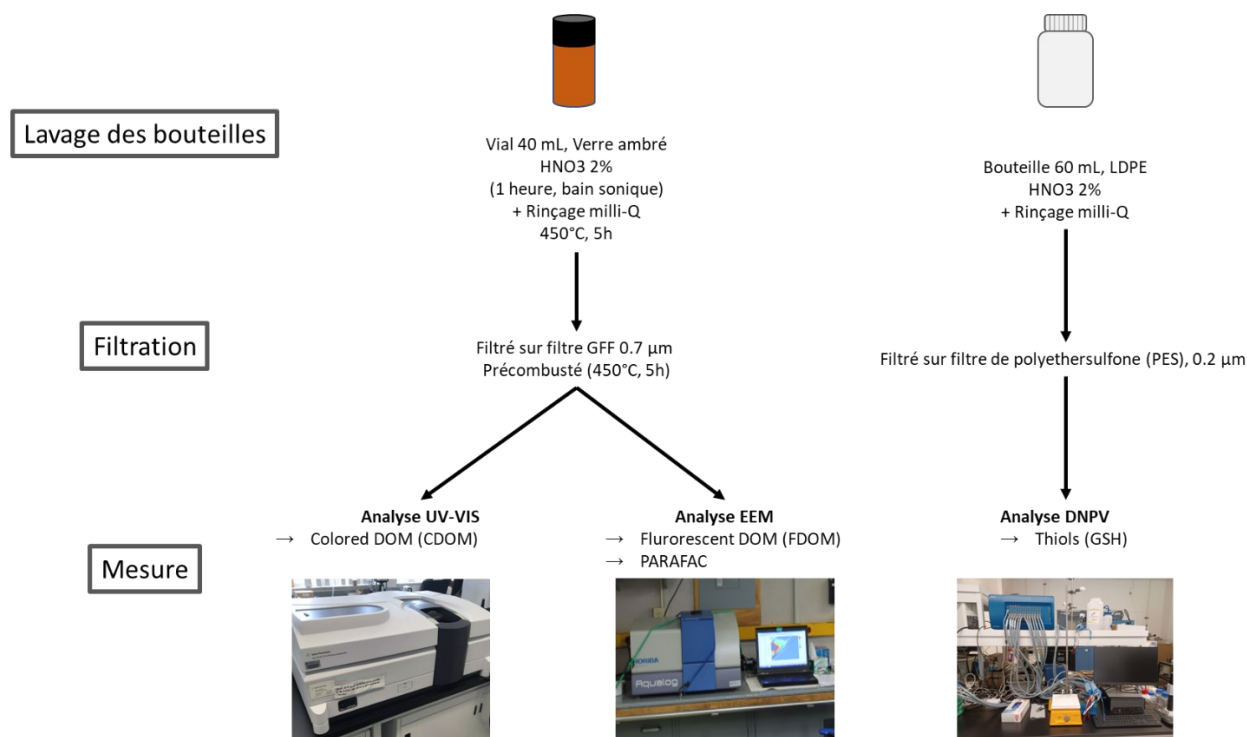


Figure 10. Résumé des méthodes utilisées dans le projet de recherche

### 2.1. NOTE SUR LE LAVAGE DE LA VERRERIE

Toute la verrerie (vials d'échantillonnage, béchers, fioles jaugées, pipettes, etc.) ayant été utilisée lors de ce projet a préalablement été lavée dans un bain d'acide nitrique 2% durant 24 heures ou au bain sonique durant 1h. La verrerie a ensuite été rincée minutieusement à trois reprises avec de l'eau milli-Q. Les traces de matières organiques ont ensuite été retirées en chauffant la verrerie à 450°C durant 5 heures dans une fournaise.

Tout équipement ne pouvant pas résister à une température élevée (bouteille LDPE, bouchons de vials etc.) a été lavé dans le bain d'acide selon le même protocole, mais a été séché à l'air libre.

## **2.2. UV-VIS**

Les analyses par spectrométrie UV-VIS ont été effectuées avec une cellule de 10 cm afin d'augmenter la sensibilité de la mesure due à la faible concentration en DOM des échantillons naturels. Les spectres ont été mesurés entre 250 et 700 nm avec un changement de lampe à 360 nm. Un blanc d'eau milli-Q a été effectué entre chaque échantillon afin de vérifier la propreté de la cellule. La ligne de base, c'est-à-dire la moyenne des absorbances entre 650 nm et 700 nm, a été soustraite des mesures des blancs et des échantillons. Les blancs ont été soustraits aux échantillons afin de n'avoir que l'influence de la DOM.

## **2.3. EEM-PARAFAC**

Les analyses par EEM ont été effectuées dans une cellule de 1 cm. Les échantillons ayant une absorbance à 250 nm de plus de 0.5 AU ont été dilués avant l'analyse. Les échantillons ont été analysés avec un spectrophotomètre Fluoromax-4 de Jobin-Yvon. Les spectres d'émission ont été mesurés à des longueurs d'onde d'excitation allant de 250 nm à 600 nm.

Les données ont été normalisées en Raman Units (r.u.) en divisant la valeur Raman d'un spectre à 350 nm pris de façon journalière. Les bandes de Rayleigh et de Raman ont été retirées des EEMs d'échantillons puisqu'ils ne respectent pas la condition de trilinearité de l'algorithme PARAFAC et ne donnent pas d'information sur les composants. Les échantillons ont été normalisés avant l'analyse PARAFAC afin d'assurer l'homogénéité des concentrations sur l'ensemble de données. La normalisation a été inversée suite à l'application du modèle. Une validation par analyse des parties divisées (Split-half Analysis; Murphy et al., 2013) avec un critère de convergence de  $10^{-6}$

a été effectuée afin de s'assurer de la robustesse du modèle. La distribution spatiale et les distributions verticales des résultats ont été effectuées avec le logiciel Ocean Data View.

#### **2.4. VOLTAMPÉROMÉTRIE PAR PULSE NORMAL DIFFÉRENTIEL**

Les analyses des thiols ont été effectuées par DNPV. Des électrodes de carbone vitreux, de Ag/AgCl et de platine ont été utilisées comme électrode de travail, de référence et comme contre-électrode. Les mesures ont été prises en triplicata en simultanément en utilisant trois électrodes de travail. Une solution de 0.4 mM d'acétate de mercure a été utilisée afin de créer le film de mercure sur l'électrode de travail. Un potentiel de -1V a été appliqué durant 5 minutes afin de créer le film. Un standard de GSH oxydé a été utilisé comme le GSH est le thiol le plus abondant. Une période de préconcentration du GSH sur le mercure a été faite à 0V durant 2 minutes suivi de la redissolution du GSH par DNPV d'un potentiel allant de 0 à -0.4V. La LOD et la LOQ ont été calculées à l'aide de la méthode de la courbe standard (Shrivastava & Gupta, 2011).

$$LOD = 3 \frac{S_a}{b} \quad (Eq. 4.4.2.1)$$

$$LOQ = 10 \frac{S_a}{b} \quad (Eq. 4.4.2.2)$$

# **CHAPITRE 3. INSIGHTS INTO SURFACE CIRCULATION AND MIXING IN JAMES BAY AND HUDSON BAY FROM DISSOLVED ORGANIC MATTER OPTICAL PROPERTIES**

## **3.1. NOTE PRÉLIMINAIRE**

### **3.1.1. AUTEURS ET AFFILIATIONS**

C. Meilleur<sup>1</sup>, M. Kamula<sup>2</sup>, Z. A. Kuzyk<sup>2</sup>, C. Guéguen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada

<sup>2</sup> Centre for Earth Observation Science (CEOS), University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada

### **3.1.2. OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES**

Le présent article a pour objectif de caractériser la DOM dans la baie d'Hudson afin de mieux comprendre comment la DOM se mélange dans la baie. Les résultats sont ensuite comparés au modèle hydrodynamique de circulation des eaux de surfaces de Ridenour et al (2019). Spécifiquement, un modèle PARAFAC basé sur 1060 échantillons de DOM collectés entre 2009 et 2018 sera établi pour déterminer les composants fluorescents principaux et leur répartition dans la baie. La saisonnalité des composants fluorescents sera examinée en zone côtière afin de vérifier la possibilité d'utiliser un modèle panannuel afin de décrire la circulation dans la baie d'Hudson et la baie James. Une variation saisonnière est attendue dans le sud-est de la baie d'Hudson notamment à cause de la topographie. Une concentration plus grande en DOM des milieux côtiers que dans les eaux marines est attendue. La circulation côtière dans la baie d'Hudson basée sur la DOM devrait ressembler au modèle ayant été simulé précédemment dans la littérature (Ridenour et al., 2019). Ainsi, les données discrètes de CDOM et FDOM utilisées dans le présent article devraient montrer que la DOM provenant des océans Arctique et Atlantique entre dans la

circulation de la baie par le sud de l'île de Southampton, avant de suivre les côtes dans un courant cyclonique autour de la baie. Les données de la baie James devraient également montrer que la circulation entre la baie d'Hudson et la baie James entre par l'ouest avant de ressortir par l'est. La DOM accumulée lors de la circulation devrait finalement sortir de la baie en suivant les côtes québécoises puis sortir vers l'atlantique par la partie sud du détroit d'Hudson.

### **3.1.3. CONTRIBUTION**

Les 1060 échantillons utilisés dans chapitre ont été récoltés dans le cadre des expéditions ArcticNet au cours des années 2009-2018. 913 et 147 autres échantillons ont été analysés (UV-Vis, EEM) par les précédents étudiants de Céline Guéguen, et par Claudie Meilleur, respectivement. L'analyse PARAFAC et le traitement subséquent des données ont été réalisés par Claudie Meilleur. La salinité et la température sont obtenues par la CTD calibrée annuellement par Amundsen Science. La rédaction a été effectuée par Claudie Meilleur sous la supervision de Pr Céline Guéguen, et avec la participation de Michelle Kamula et Pr Zou Zou Kuzyk, étudiante graduée et professeure en sciences environnementales à CEOS (University of Manitoba), respectivement.

L'article est présentement en révision avec les co-auteurs (2022-07-20) mais a été soumis à *Journal of Marine Systems* le 12 septembre 2022 (MARSYS-D-22-00154).

# **INSIGHTS INTO SURFACE CIRCULATION AND MIXING IN JAMES BAY AND HUDSON BAY FROM DISSOLVED ORGANIC MATTER OPTICAL PROPERTIES**

## **3.2. ABSTRACT**

Hudson Bay and James Bay are fed by numerous rivers, which deliver large amount of dissolved organic matter (DOM). The objective of this study is to assess Hudson Bay wide DOM circulation using ultraviolet-visible light absorption and excitation-emission matrix fluorescence spectroscopies. Overall, a five-component PARAFAC model was validated using 1060 discrete samples, including 112 samples collected from James Bay collected over nine cruises between 2009 and 2018. Regional and seasonal variations were observed, revealing that coastal and marine zones show a 13-fold difference in DOM amount, implying limited mixing between those regions. Seasonal variations in absorption coefficients at 355 nm and terrestrial humic-like components were found only in east Hudson Bay, revealing a regional disparity in seasonal DOM behaviour. The summer intensities and relative abundances of DOM revealed the cyclonic circulation transports terrestrial DOM around James Bay following its eastern shores before being transported northward along the western coast of Belcher Islands.

Keywords

UV–Vis absorption spectroscopy; Excitation-emission matrix spectroscopy; PARAFAC model; estuarine mixing.

## **3.3. INTRODUCTION**

Dissolved organic matter (DOM) is operationally defined as the material that passes through a 0.2-0.7  $\mu\text{m}$  filter. DOM comes either from allochthonous sources such as riverine discharge, or from autochthonous origin including *in situ* biological activity. Colored DOM (CDOM) is the optically

active fraction of DOM that strongly absorbs ultraviolet/visible light (Guéguen & Kowalczyk, 2013). For example, the absorption coefficient at 355 nm ( $a_{355}$ ) has been used as a proxy for terrestrial CDOM quantification (Hoge et al., 1995) on Arctic shelves (Capelle et al., 2020; Guéguen et al., 2016) and central Canada Basin (Dainard & Guéguen, 2013; DeFrancesco & Guéguen, 2021). Guéguen et al. (2016) reported a strong correlation between  $a_{355}$  and salinity in the Nelson river estuary, suggesting conservative freshwater mixing behaviour. The fraction of CDOM that fluoresces is referred to as fluorescent DOM (FDOM) and is used to discriminate between DOM pools like protein- and humic-like FDOM (Coble, 2007). The analyses of excitation-emission matrix (EEM) spectra combined with Parallel Factor Analysis (PARAFAC; Murphy et al., 2013) is commonly used to assess composition and sources of DOM (Coble, 1996) in coastal (Osburn et al., 2012; Yamashita et al., 2008) and open ocean studies (Catalá et al., 2015) including in the Arctic Ocean (Gao & Guéguen, 2017; Gonçalves-Araujo et al., 2016; Guéguen et al., 2011).

Hudson Bay is considered the largest inland sea in the world (Macdonald & Kuzyk, 2011) and is connected to the Arctic and Atlantic Oceans via the Canadian Arctic Archipelago and Hudson Strait, respectively. One of its key features is the presence of multiple rivers in its watershed, which discharge large amounts of terrigenous DOM (Mundy et al., 2010). The mean annual surface circulation in Hudson Bay is cyclonic (Prinsenber, 1986; J. Wang et al., 1994). James Bay, located in southern Hudson Bay, is a shallow region receiving considerable river runoff including La Grande River ( $84.22 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$ ; Déry et al., 2016). The Hudson Bay-James Bay complex has not been well studied in the past (Preston et al., 2012), with models often excluding the contribution James Bay to the Hudson Bay DOM cycle. Southern Hudson and James Bays contain large peatlands stabilized by permafrost (Gorham et al., 2012; Pironkova, 2017) which are undergoing

thaw. Models suggest that climate warming could accelerate permafrost thawing and thus potentially releasing massive terrigenous carbon (Frey & McClelland, 2009) to Hudson Bay (McLaughlin & Packalen, 2021). Evidence of terrigenous organic carbon mobilization has been reported in Hudson Bay rivers (Godin et al., 2017) but its fate in the Bay remains largely unknown. Although sea ice is seasonally present within the Hudson Bay complex (from early October to early June; Kuzyk et al., 2019), it plays an important role in the carbon cycle (Capelle et al., 2020; DeFrancesco and Guéguen, 2021). A recent study showed a prevalence of proteinaceous DOM in underlying ice water and sea ice in comparison to ice-free waters (Zabłocka et al., 2020) where photochemical processing can be significant (DeFrancesco & Guéguen, 2021; Osburn et al., 2009; Vione & Scozzaro, 2019). In this study, we report CDOM and FDOM data collected between 2009 and 2018 to provide a comprehensive understanding of the DOM circulation patterns in the Hudson Bay complex. Winter and summer data collected in two major Hudson Bay estuaries were used to assess the seasonal impacts on the fate and composition of CDOM and FDOM.

### **3.4. MATERIALS AND METHODS**

#### **3.4.1. WATER SAMPLING**

A total of 1063 samples (Figure 11) were collected from a rosette mounted on a conductivity-temperature-depth (CTD) SBE-911 probe (Seabird) in Hudson Bay during the 2009 - 2017 ArcticNet cruises and, the 2016 and 2018 BaySys cruises (Supplemental Table 1). Seawater was immediately filtered on precombusted (450°C, 5h) glass fiber filters (Whatman GF/F in 2009-2015; Advantec GF75 in 2015-2018) into precombusted amber glass vials that were previously acid washed and rinsed twice with milli-Q water. No consistent differences in  $a_{355}$  and C1-C5 values were found between 0.2 and 0.7- $\mu\text{m}$  filtered waters ( $p > 0.05$ ). Ultrapure water blanks were



also prepared to monitor potential contamination through each step of filtration and storage. Samples and blanks were stored in the dark at 4°C until analyses.

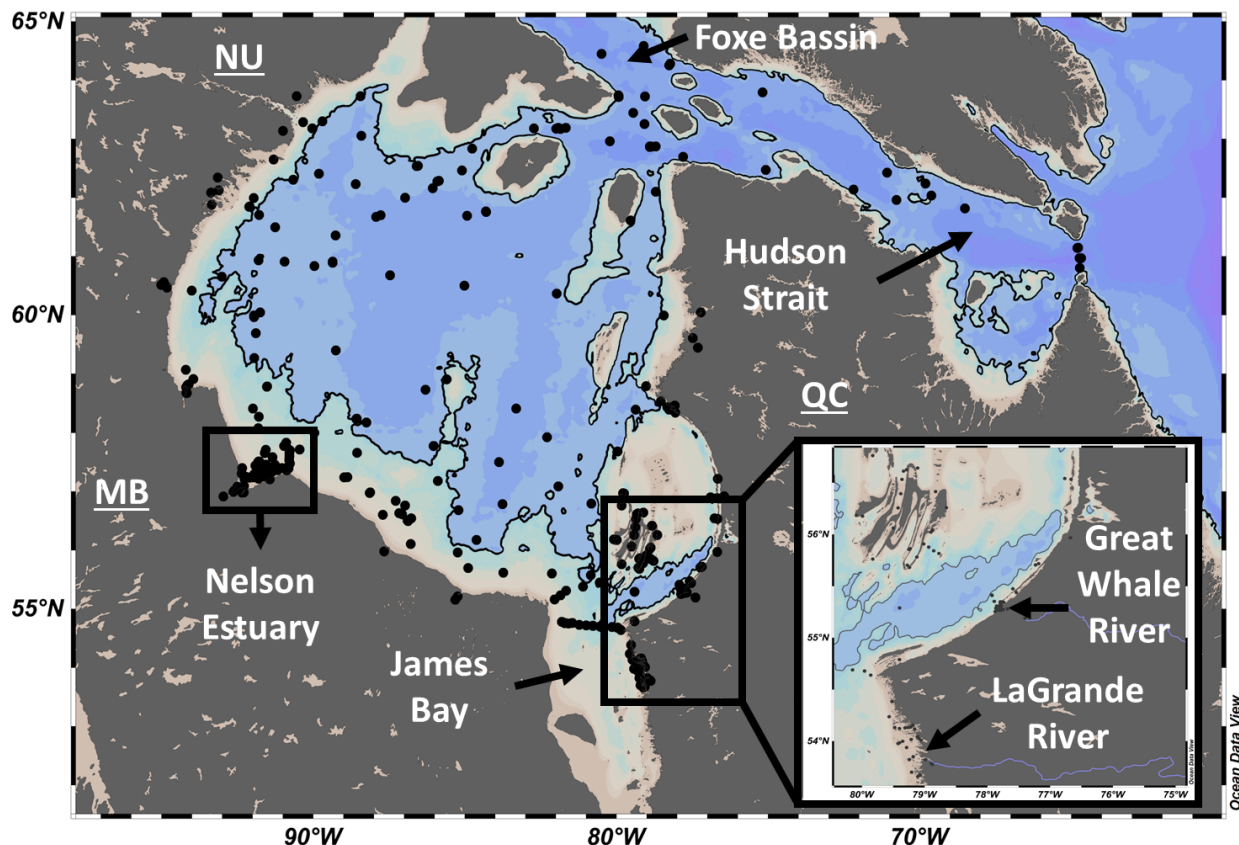


Figure 11. Station locations in Hudson Bay, Foxe Basin and Hudson Strait. The black dots represent the sampling sites and the black line the 100-m depth contour.

### 3.4.2. SPECTROSCOPIC MEASUREMENTS

CDOM samples were analyzed using a Shimadzu UV 2550 spectrophotometer scanning from 250 nm to 700 nm and equipped with a 10-cm quartz cuvette. A milli-Q water blank was measured between each sample to ensure the cuvette cleanliness. The absorption coefficient was calculated at 355 nm ( $a_{355}$ ) as a proxy to terrestrial CDOM (Blough et al., 1993) using Equation 1.

$$a_{355} = \frac{2.303 \cdot A_{355}}{l} \quad (Eq. 3.4.2.1)$$

Where  $A_{355}$  is the absorbance at 355 nm and  $l$  is the path length in meters. The relative standard deviation of true replicate samples was better than 0.89% for  $a_{355}$ .

Excitation emission matrix (EEM) was performed using a Fluoromax-4 fluorometer (Horiba Jobin-Yvon). Samples with  $A_{250}$  over 0.5 were diluted to minimize inner filter effects (Kothawala et al., 2013). EEMs were generated in signal-to-noise ratio using a 1 cm quartz cuvette by collecting fluorescence intensity measurements at 5-nm intervals for excitation wavelengths ranging from 250 to 500 nm and emission wavelengths. EEMs of Milli-Q blank were acquired daily and subtracted from samples. EEMs were normalized to Raman units (r.u.) by integrating the area under the Raman scatter peak of Milli-q water blanks (Lawaetz & Stedmon, 2009). Parallel factor analysis (PARAFAC) was used to decompose the EEMs into independent fluorescent components. Analysis was carried out using the drEEM toolbox in Matlab 2021b (Mathworks) (Stedmon & Bro, 2008) with a non-negative value constraint. The model was run for 3 to 8 components. A 5-component model was validated using split-half analysis, Tucker congruence coefficients, and random initialization (Supplemental Figure S1).

### **3.4.3. SEASONAL VARIATION**

Two estuarine systems were used to assess seasonal variation in DOM behaviour and concentration. The Nelson River Estuary (NR), located in western Hudson Bay (Figure 11), is the largest river in Hudson Bay with an annual discharge of  $102.70 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$  (Déry et al., 2016). The Great Whale River Estuary (GW; average annual discharge  $19.61 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$ ; Déry et al., 2016) empties into wide and shallow continental shelves in southeastern HB (Figure 11).

## 3.5. RESULTS

### 3.5.1. DOM COMPOSITION

The absorption coefficient of CDOM at 355 nm ( $a_{355}$ ) ranged from 0.11  $m^{-1}$  to 32.33  $m^{-1}$  (Table 1), with the highest values found in rivers (2.31-32.33  $m^{-1}$  with average  $3.16 \pm 3.91 m^{-1}$ ). The  $a_{355}$  range was consistent with earlier Hudson Bay studies (Granskog et al., 2007; Guéguen et al., 2011).

Table 2. CDOM and PARAFAC properties in Hudson Bay-James Bay in 2009-2018

Parameter	Ex/Em (nm)	Description	Origin	Unit	Range	Average $\pm$ standard deviation
$a_{355}$	-	-	-	$m^{-1}$	0.11-32.33	$1.97 \pm 2.79$
C1	255 (320) / 440	UV-VIS Humic-like (Terrestrial)	Allochtonous	r.u	<0.02-2.78	$0.13 \pm 0.27$
C2	270 (370) / 500	Humic-like (Terrestrial)	Allochtonous	r.u	<0.02-1.98	$0.11 \pm 0.24$
C3	250 / 440	UV-VIS Humic-like	Allochtonous/ Autochtonous	r.u	<0.02-2.05	$0.14 \pm 0.26$
C4	(250) 305 / 385	Humic-like (Microbial)	Autochtonous	r.u	<0.02-1.45	$0.08 \pm 0.13$
C5	280 / 325	Protein-like (tryptophan-like)	Autochtonous	r.u	<0.02-1.23	$0.05 \pm 0.09$

Five fluorescent components were identified and validated including four humic-like C1-C4 and one protein-like components C5 (Figure 12).

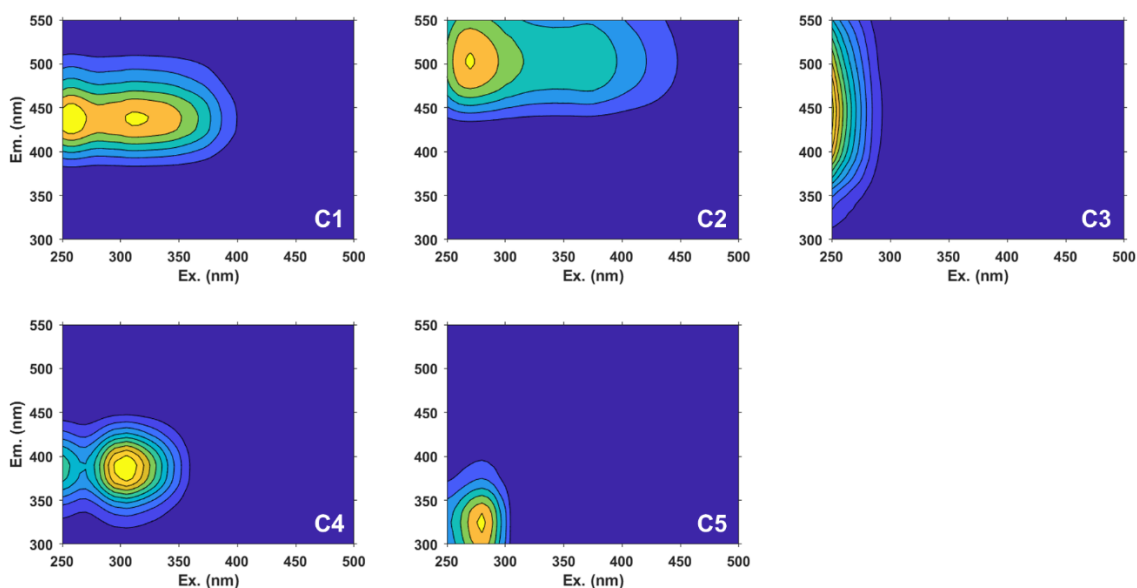


Figure 12. The emission-excitation contour plots of the validated PARAFAC derived components (C1-C5) found in this work.

All PARAFAC components were reported in the online FDOM repository OpenFluor (Murphy et al., 2014) or found in coastal and marine waters. Component C1 had two excitation/emission maxima at 255/440 and 320/440 nm, which resemble to the traditionally defined terrestrial humic-like peaks A and C, respectively (Coble, 2007). Such component is common in natural waters including the Canadian Arctic Archipelago (Walker et al., 2009) and marine waters (Jørgensen et al., 2011). C2 showed two excitation/emission maxima at 270/500 and 370/500 nm, corresponding to a terrestrial humic-like component. A similar component was found in sea ice (Stedmon et al., 2007) and Arctic rivers (Mann et al., 2016). C3 showed a peak with excitation maximum at 250 nm and a broad emission peak with a maximum at 440 nm corresponding to a UV-visible humic-like component peak A (Coble, 1996, 2007). Peak A is of allochthonous and autochthonous origins (M. Chen et al., 2016) and was found in Arctic pore waters (M. Chen et al., 2016) and seawater (Osburn & Stedmon, 2011; Walker et al., 2009). A similar compound was associated with

photodegradation of terrestrial humic-like material. C4 displayed a primary excitation/emission maximum at 305/385 nm and a secondary peak at <250/385 nm. This corresponds to a marine /UV-visible humic-like peak M and A (Coble, 1996). Peak M is attributed to marine sources (Coble, 1996) and more recently to microbially altered DOM (Stedmon & Markager, 2005). This component is similar to other polar studies (Guéguen et al., 2011; Mann et al., 2016). C5 shows a peak at an emission maximum of 325 nm and an excitation maximum of 280 nm, corresponding to a protein-like component, similar to the tryptophan-like peak T (Dainard & Guéguen, 2013). Tryptophan-like component has been attributed to autochthonous sources like microbial growth (Coble et al., 1998) in marine studies (Dainard & Guéguen, 2013). Components C2, C4 and C5 were also previously reported in Hudson Bay (Guéguen et al., 2011, 2016). Intensities of components C1-C5 at higher salinities (> 25) were comparable to other studies in the Arctic. For example, the intensities of C1-C3 were similar to those found in the Canadian Arctic Archipelago study (Walker et al., 2009), whereas the intensities of C4 - C5 were similar to those found in Davis Strait waters (Gonçalves-Araujo et al., 2016).

Absorption coefficients decreased linearly with salinity ( $r_{\text{surface}} = -0.84$ ;  $r_{\text{all depths}} = -0.83$ ). This conservative behaviour of CDOM was previously described in the Arctic Ocean and Hudson Bay (Granskog et al., 2007; Guéguen et al., 2005). FDOM intensities also decreased with salinity (data not shown), although lower correlation coefficients were found ( $-0.34 < r < -0.83$ ). These results indicate conservative mixing amongst FDOM components albeit the robustness of the relationships was low.

### **3.5.2. COASTAL VS. OFFSHORE DOM**

The sites were separated between coastal and marine regions with the latter characterized by a bottom depth > 100 m (Figure 13). Similar ranges were found in estuaries (Guéguen et al., 2016;

Wang et al., 2014; Zhou et al., 2021) and the Arctic Ocean (Dainard et al., 2019; DeFrancesco & Guéguen, 2021), respectively. The  $a_{355}$  and humic-like values (C1-C4) were significantly greater in coastal samples than in marine samples as expected. This means that coastal water did not get mixed with marine waters, in adequation with the concept of coastal conduit first proposed by (Granskog et al., 2009).

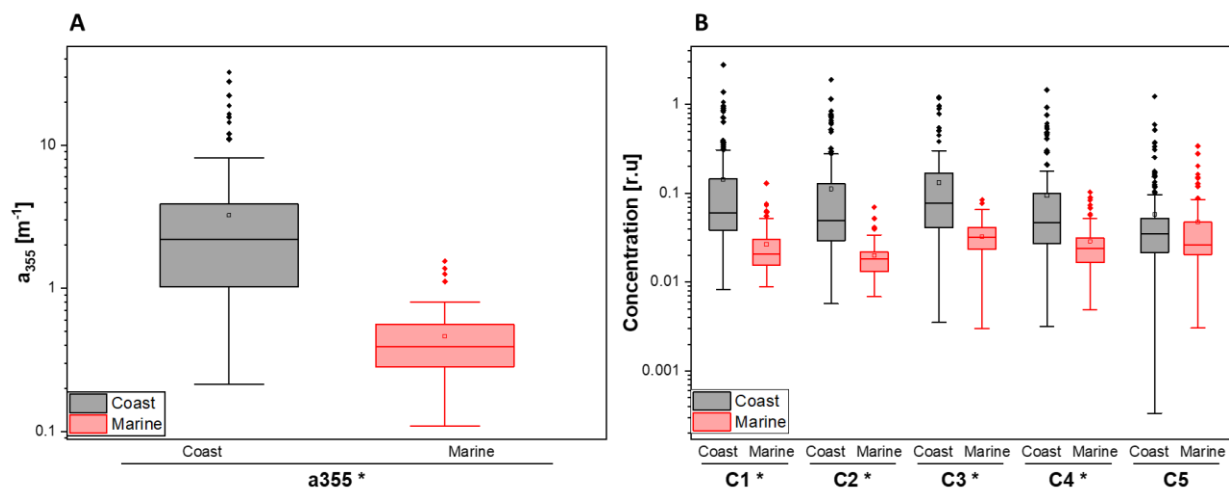


Figure 13. Boxplots of absorption coefficient  $a_{355}$  (a) and C1-C5 (b) in coastal vs. marine Hudson Bay surface waters. The asterisks represent significant differences between regions.

The comparison of DOM levels between offshore regions showed significant spatial variability. Comparable terrestrial humic-like intensities were found between Foxe Basin, northern Hudson Strait and offshore Hudson Bay ( $p > 0.05$ ). For example, the terrestrial humic-like C2 intensities averaged  $0.015 \pm 0.002$  r.u.,  $0.013 \pm 0.003$  r.u. and  $0.019 \pm 0.017$  r.u., respectively, which is about 7 to 11-times lower than in the coastal regions. However, the  $a_{355}$  and C1-C4 values were higher in surface southern Hudson Strait compared to offshore Hudson Bay, highlighting the existence of DOM sources within Hudson Bay.

### 3.6. DISCUSSION

#### 3.6.1. SEASONAL DIFFERENCES

Two estuarine regions (GW and NR; Figure 11) were used to assess seasonal differences in DOM composition. Negative relationships were found between  $a_{355}$  and salinity in summer in GW ( $r = -0.89$ ; Figure 14A) and NR ( $r = -0.96$ ; Figure 14B). NR showed a steeper slope than in GW in summer ( $-0.36 \pm 0.03$  vs  $-0.15 \pm 0.02$ ;  $p < 0.05$ ), implying that mixing occurs more rapidly in NR. This could be due to the rapid increase in bathymetry in NR offshore region, which combined with the tide may cause more efficient mixing with the deeper, low-DOM layers.

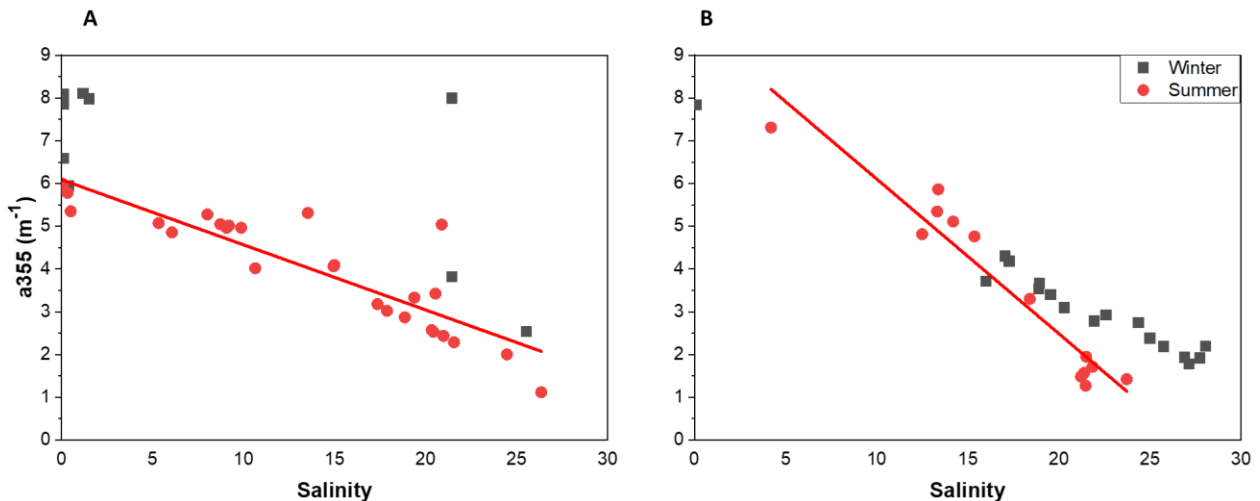


Figure 14.  $a_{355}$  and salinity in (black) winter and (red) summer in (A) GW and (B) NR. The red lines represent the significant linear trend ( $p < 0.05$ ).

No seasonal differences were found between C1-C5 intensities in NR (Figure 15A-B), meaning comparable levels in NR throughout the year. This contrasts with GW, where  $a_{355}$  as well as the intensity and relative abundance of terrestrial humic-like C1 and C2 (Figures 15C) were consistently greater in winter, congruent with the accumulation of river waters in surface southeast Hudson Bay during the ice-covered winter as reported by Eastwood et al. (2020). The presence of

landfast ice in southeast Hudson Bay (Eastwood et al., 2020) limits light penetration into the water column and thus DOM photodegradation (Bélanger et al., 2006). Déry et al. (2016) reported lower riverine discharge in spring and summer in southeast Hudson Bay and eastern James Bay, whereas the flow in western Hudson Bay remained unchanged year-round. The limited photodegradation associated with greater river discharge point toward more terrestrial humic-like in surface water in winter as shown in this work.

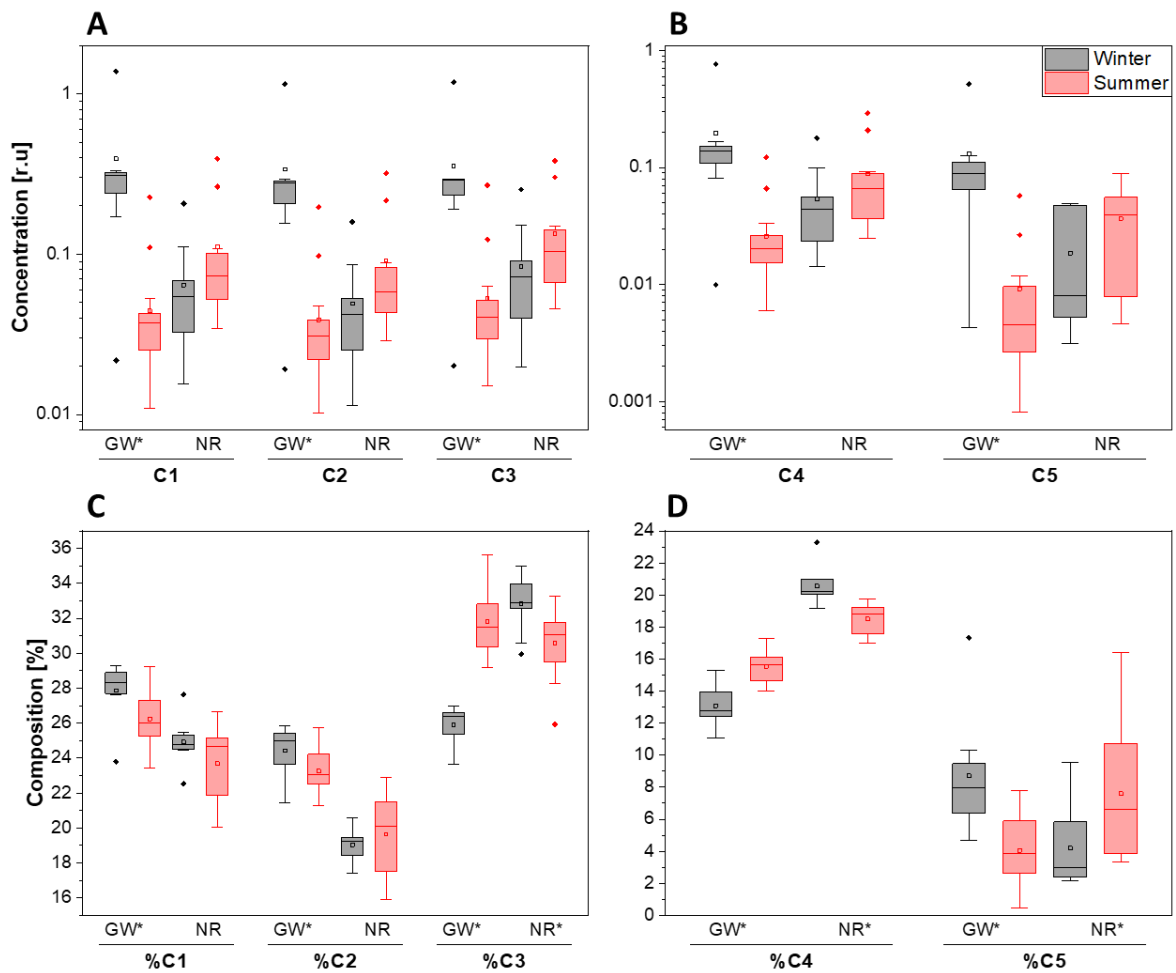


Figure 15. Boxplots of (top) C1-C5 and (bottom) %C1-%C5 in the estuarine systems (GW-Great Whale; NR – Nelson River) in winter and summer. The asterisks represent significant differences between sites.



This is especially evident with C3, previously reported to be a result of photodegradation of terrestrial humic-like material (Stedmon et al., 2007) which showed an important increase in GW in summer, as opposed to NR. The relative abundance of C4-C5 (Figure 15D) showed significant differences in both regions. Seasonal difference for marine humic-like (%C4) was found in both regions, with a marked increase in summer in GW. This increase could be due to an increase in photosynthesis during the ice-free summer months. Together these estuarine results show the DOM concentration and composition changes depending on the season.

### **3.7.SPATIAL DISTRIBUTION OF DOM**

#### **3.7.1. TRANSPORT OF DOM OUT OF JAMES BAY**

The transect across James Bay and southern Hudson Bay showed lower salinity (< 26; black line in Figure 16) and high DOM levels in the top 20m waters east of 81.5°W longitude. The  $a_{355}$  and C1-C5 values were up to 7-fold higher in eastern James Bay than in western James Bay, suggesting an important input of freshwater in eastern James Bay. The presence of numerous river in eastern James Bay including La Grande River (Figure 11) can explain the strong DOM signal observed along the eastern James Bay coasts. After exiting James Bay, DOM splits between JB14 and JB15 as similar C2 levels were found at both stations (0.097 and 0.095 r.u. respectively). DOM will then either going straight north but stay close to Belcher Islands, as evidenced by the low C2 concentration at point A further west (Figure 16), or towards southeastern Hudson Bay by JB15. A 75% increase in C2 was found at point B (0.17 r.u.), suggesting a recollection point after the split. By point C, C2 levels decreased to 0.10 r.u.. This could be due to a cyclonic current that was reported in a previous study (Ridenour et al., 2019), bringing part of the accumulated DOM towards the center of the bay. This circulation is similar to the hydrodynamic model proposed by Ridenour et al. (2019).

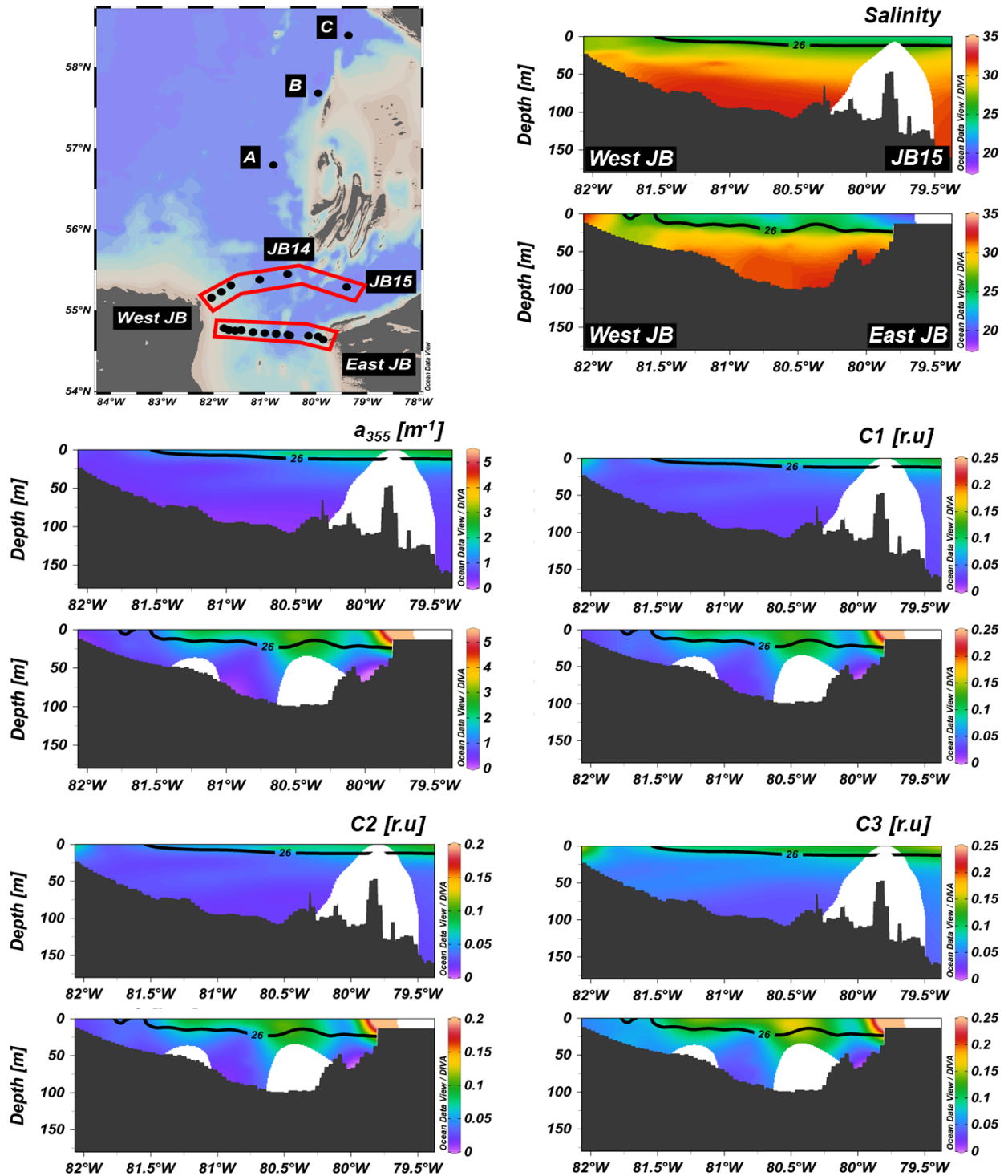


Figure 16. Vertical concentration of  $a_{355}$  [ $m^{-1}$ ], C1-C3 [r.u.], and salinity along two transects (1) west James Bay to east James Bay (2) west James Bay to JB15. The black line represents the isohaline 26. C4-C5 are presented in the Supplementary information.

Although the northern section of the transect (JB15 to western James Bay) was more saline than the southern section (western to eastern James Bay) ( $25.88 \pm 1.55$  vs  $23.73 \pm 2.25$ ), the top 20 m waters east of  $81.5^\circ\text{W}$  longitude were still significantly enriched in DOM compared to western waters. The surface JB15 waters were characterized by slightly higher salinity and lower DOM values than in eastern James Bay. The southeast Hudson Bay waters were more saline and DOM depleted, which suggest limited influence of southeast Hudson Bay waters in JB15. The higher DOM values reported in JB15 advocate for a stronger influence of eastern James Bay waters, in line with previous model simulations (Ridenour et al., 2019).

### **3.7.2. HUDSON BAY ENTRANCE AND EXIT**

The salinity of the top 50 m outflow waters was  $28.99 - 31.57$  (Figure 17A), which is typical of the summer surface mixed layer (Granskog et al., 2011). Surface inflow waters were characterized by higher salinities but lower  $a_{355}$  values at the Hudson Bay entrance than at the Hudson Bay exit (Figure 17B) along the Quebec shores, highlighting the presence of fresh and DOM-rich waters in Hudson Bay. The higher abundances of allochthonous C1-C3 (Figure 17C-E) found in the top 10 m at the exit point extend the argument that riverine discharge accumulates during HB transport (Granskog et al., 2007).

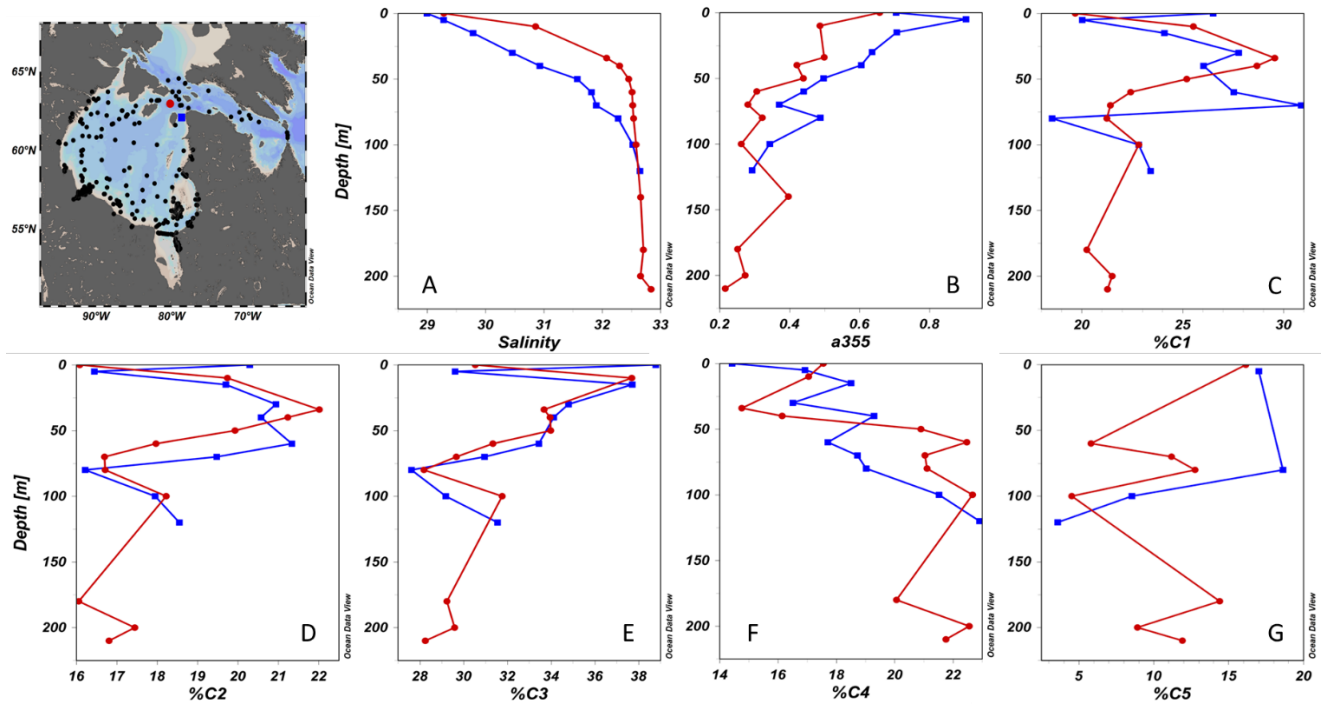


Figure 17. Depth profiles of (A) salinity, (B)  $a_{355}$  [ $m^{-1}$ ], and (C-G) %C1-%C5 [r.u.] at the Hudson Bay entrance (red) and exit (blue)

At depth greater than 100 m, salinities were comparable at both sites ( $32.58 \pm 0.09$  and  $32.69 \pm 0.010$ , respectively) and consistent with the overflow of brine-rich Foxe Basin bottom waters (Defossez et al., 2010). Similarly, comparable values in  $a_{355}$  ( $0.32 \pm 0.04$  and  $0.28 \pm 0.07 m^{-1}$ ) and FDOM composition were found at both sites at depth over 50 m. These findings indicate that deep waters in Hudson Bay were not affected by the freshwater surface inflow.

### 3.7.3. REGIONAL COMPOSITION

Surface values of  $a_{355}$  and FDOM composition in five Hudson Bay regions, namely Foxe Basin, northern and southern Hudson Strait, and western and eastern James Bay, were compared (Figures 18-19). An 8-time difference in  $a_{355}$  was found between the CDOM-poor Foxe Basin ( $0.25 \pm 0.05 m^{-1}$ ) and the CDOM-rich coastal region ( $2.05 \pm 2.48 m^{-1}$ ). The mean  $a_{355}$  values in Foxe Basin and

northern Hudson Strait were not significantly different ( $0.36 \pm 0.10 \text{ m}^{-1}$  and  $0.25 \pm 0.05 \text{ m}^{-1}$  respectively;  $p > 0.05$ ). However, western JB was significantly higher than both regions, with an average of  $0.86 \pm 0.40 \text{ m}^{-1}$ .

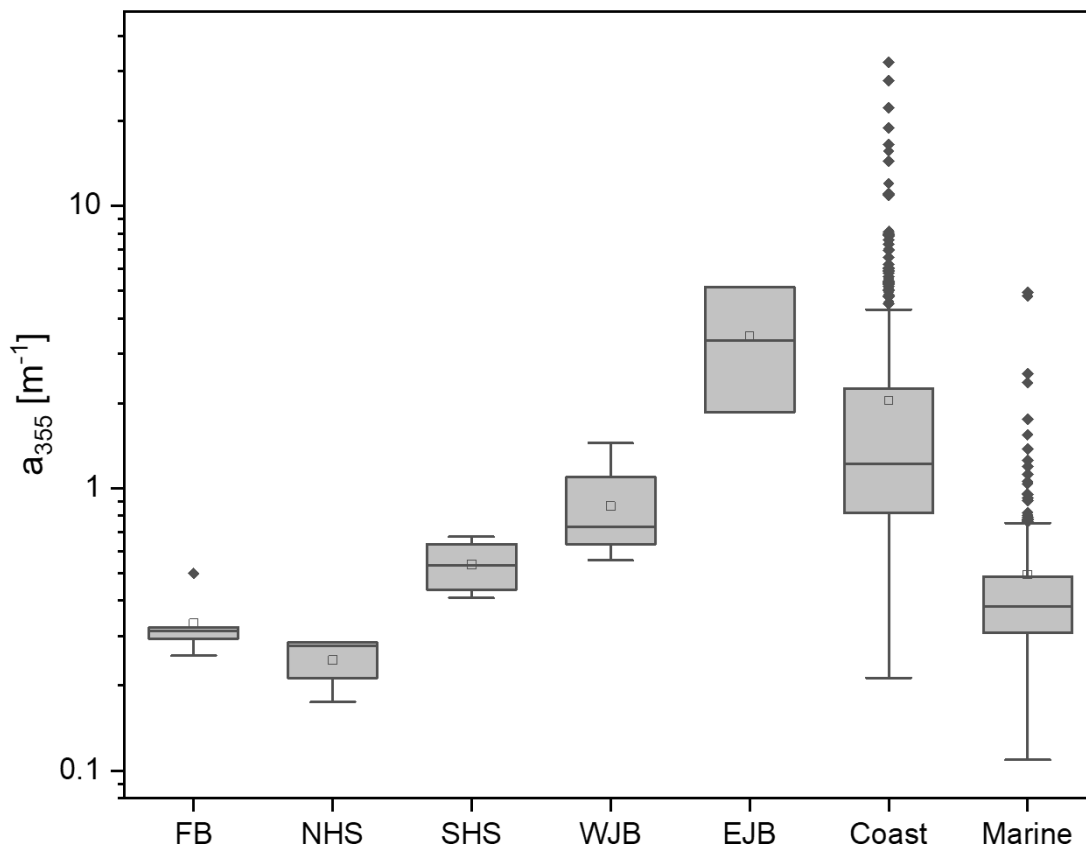


Figure 18. Boxplots of  $a_{355}$  [m<sup>-1</sup>] in surface waters in five regions (FB – Foxe Basin, NHS, northern Hudson Strait; SHS, southern Hudson Strait, WJB, western James Bay; EJB, eastern James Bay), and in coastal and marine domains.

The abundance of terrestrial humic-like %C2 was comparable in coastal Hudson Bay (excluding James Bay), southern Hudson Strait and eastern James Bay surface samples ( $19.41 \pm 3.80 \%$ ,  $17.17 \pm 3.06 \%$  and  $21.41 \pm 1.69 \%$ , respectively;  $p > 0.05$ ) but and up to 50% greater than in offshore Hudson Bay ( $14.29 \pm 3.20 \%$ ).

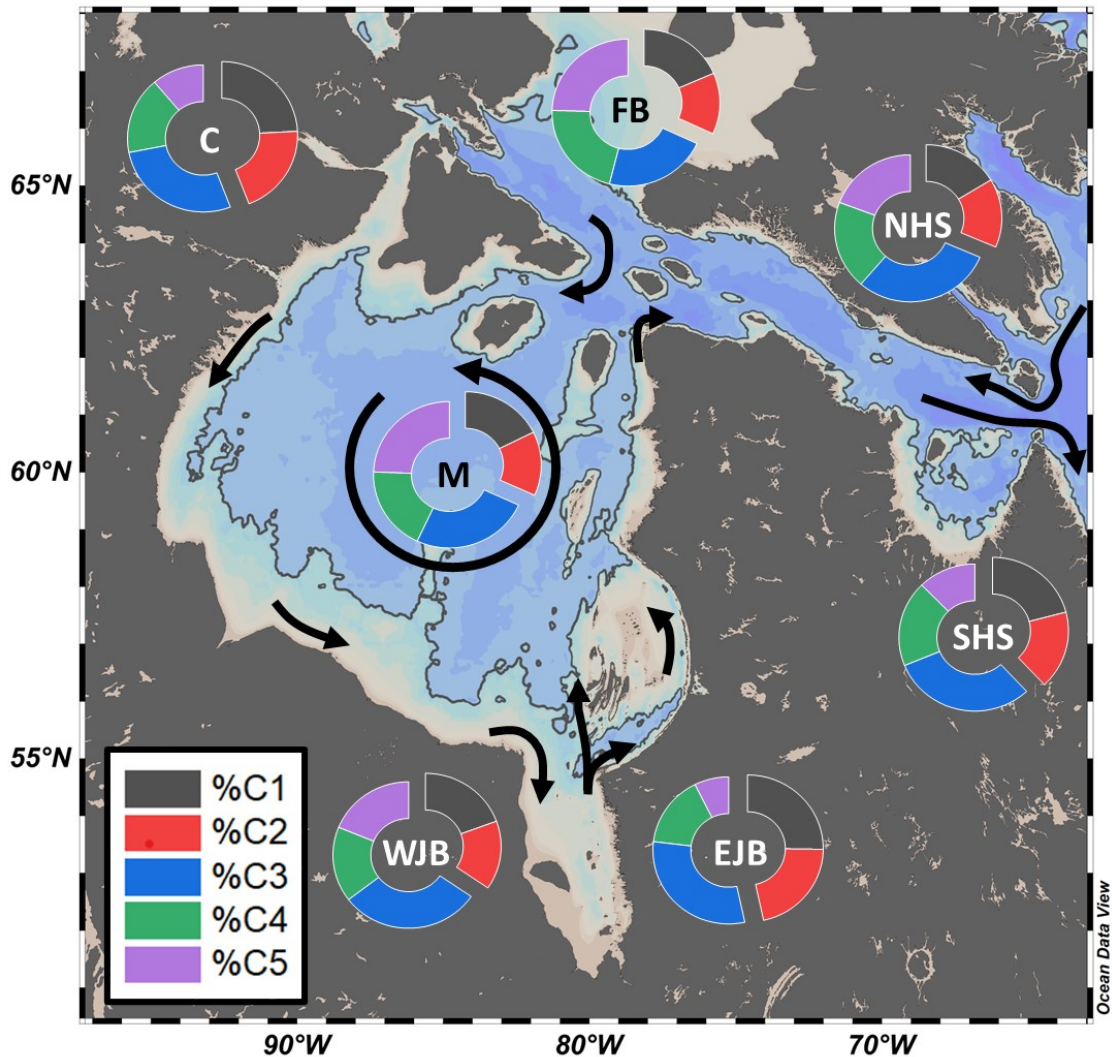


Figure 19. FDOM composition in surface waters in five regions (FB – Foxye Basin, NHS, northern Hudson Strait; SHS, southern Hudson Strait, WJB, western James Bay; EJB, eastern James Bay), and in coastal (C) and marine (M) domains. The black arrows represent surface circulation

This supports the argument that terrestrial DOM is constrained to the coastal HB regions (Granskog et al., 2007) and followed the northern shores of Hudson Strait. Interestingly, FDOM composition was comparable in eastern James Bay and southern Hudson Strait ( $p > 0.05$ ), which shows terrestrial DOM is largely unchanged and rapidly transported out of Hudson Bay. Overall,

we showed that the cyclonic circulation in surface Hudson Bay accumulates significant terrestrial DOM for the discharge of the multiple rivers in Hudson and James Bays, which is then rapidly transported following the Quebec shore through southern Hudson Strait. The DOM flow patterns were consistent with the recent numerical modelling studies in surface Hudson Bay (Ridenour et al., 2019; 2021)

### **3.8. CONCLUSION**

This study presents the surface circulation patterns around HB as obtained using discrete CDOM and FDOM samples collected over 9 years. The absorption coefficients, C1-C4 and %C1-C4 were found to differ between winter and summer in eastern Hudson Bay as a result of ice cover and riverine flow difference. These seasonal variations imply that a year-long model cannot be used to describe HB circulation, thus resulting in a season-based circulation model. In summer conditions, DOM concentrations were up to 13 times higher in coastal than in marine regions, showing that coastal waters do not mix with marine waters. The DOM distribution shows that surface waters of high DOM content leave James Bay along the eastern shore and is transported northward without significant influence from saline and DOM-depleted southeast Hudson Bay waters. The relatively fresh surface waters leave Hudson Bay along the Quebec coasts and southern Hudson Strait. Future work could utilize the optical characteristics of DOM in concert with salinity to increase understanding of how human activities and climate change can affect Hudson Bay circulation.

### 3.9. ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by grants from the Network of Excellence ArcticNet, Canada Research Chair program, and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We thank the captains, scientists and crew of the CCGS Amundsen, CCGS Radisson, and CCGS DesGroseilliers for their assistance during the cruises. Special thanks to Amundsen Science scientists for their help with sampling.

### 3.10. REFERENCES

- Bélangier, S., Xie, H., Krotkov, N., Larouche, P., Vincent, W. F., & Babin, M. (2006). Photomineralization of terrigenous dissolved organic matter in Arctic coastal waters from 1979 to 2003: Interannual variability and implications of climate change. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(4). <https://doi.org/10.1029/2006GB002708>
- Blough, N. V., Zafiriou, O. C., & Bonilla, J. (1993). Optical absorption spectra of waters from the Orinoco River outflow: Terrestrial input of colored organic matter to the Caribbean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 98(C2), 2271–2278. <https://doi.org/10.1029/92JC02763>
- Capelle, D. W., Kuzyk, Z. Z. A., Papakyriakou, T., Guéguen, C., Miller, L. A., & Macdonald, R. W. (2020). Effect of terrestrial organic matter on ocean acidification and CO<sub>2</sub> flux in an Arctic shelf sea. *Progress in Oceanography*, 185. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2020.102319>
- Catalá, T. S., Reche, I., Fuentes-Lema, A., Romera-Castillo, C., Nieto-Cid, M., Ortega-Retuerta, E., et al. (2015). Turnover time of fluorescent dissolved organic matter in the dark global ocean. *Nature Communications*, 6(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms6986>



- Chen, M., Kim, J.-H., Nam, S.-I., Niessen, F., Hong, W.-L., Kang, M.-H., & Hur, J. (2016). Production of fluorescent dissolved organic matter in Arctic Ocean sediments. *Scientific Reports*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep39213>
- Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51(4), 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Coble, P. G. (2007). Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color. *Chemical Reviews*, 107(2), 402–418. <https://doi.org/10.1021/cr050350+>
- Coble, P. G., Del Castillo, C. E., & Avril, B. (1998). Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45(10–11), 2195–2223. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00068-X)
- Dainard, P. G., Guéguen, C., Yamamoto-Kawai, M., Williams, W. J., & Hutchings, J. K. (2019). Interannual Variability in the Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter in the Canada Basin Polar Mixed Waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(7), 5258–5269. <https://doi.org/10.1029/2018JC014896>
- Dainard, Paul G., & Guéguen, C. (2013). Distribution of PARAFAC modeled CDOM components in the North Pacific Ocean, Bering, Chukchi and Beaufort Seas. *Marine Chemistry*, 157, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.10.007>
- Defossez, M., Saucier, F. J., Myers, P. G., Caya, D., & Dumais, J.-F. (2010). Analysis of a dense water pulse following mid-winter opening of polynyas in western Foxe Basin, Canada. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 49(1), 54–74.

<https://doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2008.12.002>

- DeFrancesco, C., & Guéguen, C. (2021). Long-term Trends in Dissolved Organic Matter Composition and Its Relation to Sea Ice in the Canada Basin, Arctic Ocean (2007–2017). *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 126(2). <https://doi.org/10.1029/2020JC016578>
- Déry, S. J., Stadnyk, T. A., MacDonald, M. K., & Gauli-Sharma, B. (2016). Recent trends and variability in river discharge across northern Canada. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(12), 4801–4818. <https://doi.org/10.5194/hess-20-4801-2016>
- Eastwood, R. A., Macdonald, R. W., Ehn, J. K., Heath, J., Arragutainaq, L., Myers, P. G., et al. (2020). Role of River Runoff and Sea Ice Brine Rejection in Controlling Stratification Throughout Winter in Southeast Hudson Bay. *Estuaries and Coasts*, 43(4), 756–786. <https://doi.org/10.1007/s12237-020-00698-0>
- Frey, K. E., & McClelland, J. W. (2009). Impacts of permafrost degradation on arctic river biogeochemistry. *Hydrological Processes*, 23(1), 169–182. <https://doi.org/10.1002/hyp.7196>
- Gao, Z., & Guéguen, C. (2017). Size distribution of absorbing and fluorescing DOM in Beaufort Sea, Canada Basin. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 121, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.12.014>
- Godin, P., Macdonald, R. W., Kuzyk, Z. Z. A., Goñi, M. A., & Stern, G. A. (2017). Organic matter compositions of rivers draining into Hudson Bay: Present-day trends and potential as recorders of future climate change: Lignins in Hudson Bay Rivers. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 122(7), 1848–1869. <https://doi.org/10.1002/2016JG003569>
- Gonçalves-Araujo, R., Granskog, M. A., Bracher, A., Azetsu-Scott, K., Dodd, P. A., & Stedmon,

- C. A. (2016). Using fluorescent dissolved organic matter to trace and distinguish the origin of Arctic surface waters. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep33978>
- Gorham, E., Lehman, C., Dyke, A., Clymo, D., & Janssens, J. (2012). Long-term carbon sequestration in North American peatlands. *Quaternary Science Reviews*, 58, 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.09.018>
- Granskog, M. A., Macdonald, R. W., Mundy, C.-J., & Barber, D. G. (2007). Distribution, characteristics and potential impacts of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Hudson Strait and Hudson Bay, Canada. *Continental Shelf Research*, 27(15), 2032–2050. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2007.05.001>
- Granskog, M. A., Macdonald, R. W., Kuzyk, Z. Z. A., Senneville, S., Mundy, C.-J., Barber, D. G., et al. (2009). Coastal conduit in southwestern Hudson Bay (Canada) in summer: Rapid transit of freshwater and significant loss of colored dissolved organic matter. *Journal of Geophysical Research*, 114(C8). <https://doi.org/10.1029/2009JC005270>
- Granskog, M. A., Kuzyk, Z. Z. A., Azetsu-Scott, K., & Macdonald, R. W. (2011). Distributions of runoff, sea-ice melt and brine using  $\delta^{18}\text{O}$  and salinity data — A new view on freshwater cycling in Hudson Bay. *Journal of Marine Systems*, 88(3), 362–374. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.03.011>
- Guéguen, Guo, L., & Tanaka, N. (2005). Distributions and characteristics of colored dissolved organic matter in the Western Arctic Ocean. *Continental Shelf Research*, 25(10), 1195–1207. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2005.01.005>
- Guéguen, Granskog, M. A., McCullough, G., & Barber, D. G. (2011). Characterisation of colored dissolved organic matter in Hudson Bay and Hudson Strait using parallel factor analysis.

- Journal of Marine Systems*, 88(3), 423–433. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2010.12.001>
- Guéguen, Mokhtar, M., Perroud, A., McCullough, G., & Papakyriakou, T. (2016). Mixing and photoreactivity of dissolved organic matter in the Nelson/Hayes estuarine system (Hudson Bay, Canada). *Journal of Marine Systems*, 161, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2016.05.005>
- Guéguen, C., & Kowalczuk, P. (2013). *Colored Dissolved Organic Matter in Frontal Zones*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-244-244>
- Hoge, F. E., Vodacek, A., Swift, R. N., Yungel, J. K., & Blough, N. V. (1995). Inherent optical properties of the ocean: retrieval of the absorption coefficient of chromophoric dissolved organic matter from airborne laser spectral fluorescence measurements. *Applied Optics*, 34(30), 7032–7038. <https://doi.org/10.1364/AO.34.007032>
- Jørgensen, L., Stedmon, C. A., Kragh, T., Markager, S., Middelboe, M., & Søndergaard, M. (2011). Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 126(1–4), 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.05.002>
- Kothawala, D. N., Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Weyhenmeyer, G. A., & Tranvik, L. J. (2013). Inner filter correction of dissolved organic matter fluorescence: Correction of inner filter effects. *Limnology and Oceanography: Methods*, 11(12), 616–630. <https://doi.org/10.4319/lom.2013.11.616>
- Kuzyk, Z. A., Barber, D., & Candlish, L. (2019). *From Science to Policy in the Greater Hudson Bay Marine Region, an Integrated Regional Impact Study (IRIS) of Climate Change and Modernization* (pp. 1–20). Québec City.

- Lawaetz, A. J., & Stedmon, C. A. (2009). Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water. *Applied Spectroscopy*, 63(8), 936–940. <https://doi.org/10.1366/000370209788964548>
- Macdonald, R. W., & Kuzyk, Z. Z. A. (2011). The Hudson Bay system: A northern inland sea in transition. *Journal of Marine Systems*, 88(3), 337–340. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.06.003>
- Mann, P. J., Spencer, R. G. M., Hernes, P. J., Six, J., Aiken, G. R., Tank, S. E., et al. (2016). Pan-Arctic Trends in Terrestrial Dissolved Organic Matter from Optical Measurements. *Frontiers in Earth Science*, 4. <https://doi.org/10.3389/feart.2016.00025>
- McLaughlin, J. W., & Packalen, M. S. (2021). Peat Carbon Vulnerability to Projected Climate Warming in the Hudson Bay Lowlands, Canada: A Decision Support Tool for Land Use Planning in Peatland Dominated Landscapes. *Frontiers in Earth Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.650662>
- Mundy, C. J., Gosselin, M., Starr, M., & Michelc, C. (2010). Riverine export and the effects of circulation on dissolved organic carbon in the Hudson Bay system, Canada. *Limnology and Oceanography*, 55(1), 315–323. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.1.0315>
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Graeber, D., & Bro, R. (2013). Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Analytical Methods*, 5(23), 6557–6566. <https://doi.org/10.1039/c3ay41160e>
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Wenig, P., & Bro, R. (2014). OpenFluor— an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods*, 6(3), 658–661. <https://doi.org/10.1039/C3AY41935E>

- Osburn, C. L., & Stedmon, C. A. (2011). Linking the chemical and optical properties of dissolved organic matter in the Baltic–North Sea transition zone to differentiate three allochthonous inputs. *Marine Chemistry*, *126*(1–4), 281–294. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.06.007>
- Osburn, C. L., Retamal, L., & Vincent, W. F. (2009). Photoreactivity of chromophoric dissolved organic matter transported by the Mackenzie River to the Beaufort Sea. *Marine Chemistry*, *115*(1–2), 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.05.003>
- Osburn, C. L., Handsel, L. T., Mikan, M. P., Paerl, H. W., & Montgomery, M. T. (2012). Fluorescence Tracking of Dissolved and Particulate Organic Matter Quality in a River-Dominated Estuary. *Environmental Science & Technology*, *46*(16), 8628–8636. <https://doi.org/10.1021/es3007723>
- Pironkova, Z. (2017). Mapping Palsa and Peat Plateau Changes in the Hudson Bay Lowlands, Canada, Using Historical Aerial Photography and High-Resolution Satellite Imagery. *Canadian Journal of Remote Sensing*, *43*(5), 455–467. <https://doi.org/10.1080/07038992.2017.1370366>
- Preston, M. D., Smemo, K. A., McLaughlin, J. W., & Basiliko, N. (2012). Peatland Microbial Communities and Decomposition Processes in the James Bay Lowlands, Canada. *Frontiers in Microbiology*, *3*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00070>
- Prinsenber, S. J. (1986). Chapter 10 The Circulation Pattern and Current Structure of Hudson Bay. In *Elsevier Oceanography Series* (Vol. 44, pp. 187–204). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)70903-6](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)70903-6)
- Ridenour, N. A., Hu, X., Sydor, K., Myers, P. G., & Barber, D. G. (2019). Revisiting the

- Circulation of Hudson Bay: Evidence for a Seasonal Pattern. *Geophysical Research Letters*, 46(7), 3891–3899. <https://doi.org/10.1029/2019GL082344>
- Ridenour, N. A., Straneo, F., Holte, J., Gratton, Y., Myers, P. G., & Barber, D. G. (2021). Hudson Strait Inflow: Structure and Variability. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 126(9). <https://doi.org/10.1029/2020JC017089>
- Stedmon, C. A., & Bro, R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial: Fluorescence-PARAFAC analysis of DOM. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11), 572–579. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.572>
- Stedmon, C. A., & Markager, S. (2005). Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(5), 1415–1426. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.5.1415>
- Stedmon, C. A., Markager, S., Tranvik, L., Kronberg, L., Slätis, T., & Martinsen, W. (2007). Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea. *Marine Chemistry*, 104(3–4), 227–240. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.11.005>
- Vione, D., & Scozzaro, A. (2019). Photochemistry of Surface Fresh Waters in the Framework of Climate Change. *Environmental Science & Technology*, 53(14), 7945–7963. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00968>
- Walker, S. A., Amon, R. M. W., Stedmon, C., Duan, S., & Louchouart, P. (2009). The use of PARAFAC modeling to trace terrestrial dissolved organic matter and fingerprint water masses in coastal Canadian Arctic surface waters. *Journal of Geophysical Research*, 114. <https://doi.org/10.1029/2009JG000990>

- Wang, J., Mysak, L. A., & Ingram, R. G. (1994). A Three-Dimensional Numerical Simulation of Hudson Bay Summer Ocean Circulation: Topographic Gyres, Separations, and Coastal Jets. *Journal of Physical Oceanography*, 24(12), 2496–2514. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1994\)024<2496:ATDNSO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1994)024<2496:ATDNSO>2.0.CO;2)
- Wang, Y., Zhang, D., Shen, Z., Chen, J., & Feng, C. (2014). Characterization and spacial distribution variability of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Yangtze Estuary. *Chemosphere*, 95, 353–362. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.044>
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Maie, N., & Tanoue, E. (2008). Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography*, 53(5), 1900–1908. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.5.1900>
- Zabłocka, M., Kowalczyk, P., Meler, J., Peeken, I., Dragańska-Deja, K., & Winogradow, A. (2020). Compositional differences of fluorescent dissolved organic matter in Arctic Ocean spring sea ice and surface waters north of Svalbard. *Marine Chemistry*, 227. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103893>
- Zhou, Y., He, D., He, C., Li, P., Fan, D., Wang, A., et al. (2021). Spatial changes in molecular composition of dissolved organic matter in the Yangtze River Estuary: Implications for the seaward transport of estuarine DOM. *Science of The Total Environment*, 759. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143531>



# **CHAPITRE 4. DÉTECTION ÉLECTROCHIMIQUE DES THIOLS DISSOUS DANS LA BAIE JAMES EN UTILISANT UNE ÉLECTRODE DE CARBONE VITREUX MODIFIÉE AU MERCURE**

## **4.1. INTRODUCTION**

Le soufre se retrouve sous différentes formes dans les milieux aquatiques, allant de sa forme inorganique (ex.  $\text{SO}_4^{2-}$ ) aux espèces organiques (ex. thiols). Les sulfates constituent un macronutriment essentiel utilisé par les micro-organismes dans les environnements aquatiques (Brailsford et al., 2020). Les thiols sont présents dans un vaste éventail de molécules, notamment la cystéine, le glutathion (GSH) et les photochélatines. Le GSH est produit par les cellules eucaryotes (Kawakami et al., 2006) et se retrouve naturellement dans les eaux de surfaces (Tang et al., 2000). C'est également une molécule labile (Ksionzek et al., 2016) pouvant être affectée par des processus microbiologiques et physiques tels que la photodégradation (Chu et al., 2017; Moingt et al., 2010; Pohlabein & Dittmar, 2015). Le groupement fonctionnel thiol (R-SH) peut agir comme ligand afin de former des complexes avec certains métaux tels que le cuivre et le mercure (Kading, 2013; Whitby et al., 2017). Le complexe qui en résulte peut avoir un impact sur la biodisponibilité, le transport et la toxicité de ces métaux naturellement présents dans l'environnement (Kading, 2013). Les thiols peuvent également séquestrer des doses létales de métaux toxiques en s'oxydant en RSSR' (Kawakami et al., 2006) et ainsi protéger les micro-organismes de ceux-ci (Schlenk & Rice, 1998).

Les thiols ont déjà été quantifiés dans les milieux lacustres (Leclerc et al., 2017), estuariens (Marie et al., 2017; Pernet-Coudrier et al., 2013; Tang et al., 2000; Whitby et al., 2017), marins (Gao & Guéguen, 2018; Pohlabein & Dittmar, 2015; Swarr et al., 2016; Whitby et al., 2018) et interstitiels

(Liem-Nguyen et al., 2019; Zhang et al., 2004). Ils ont également été retrouvés dans les sols de milieux humides (Liem-Nguyen et al., 2021). Les concentrations en thiols retrouvées dans les eaux naturelles varient de  $<10 \text{ nmol L}^{-1}$  dans les milieux marins (Gao & Guéguen, 2018; Swarr et al., 2016) à  $10 - 160 \text{ nmol L}^{-1}$  dans les estuaires (Marie et al., 2015). Ces faibles concentrations nécessitent donc l'emploi de méthodes quantitatives très sensibles. Différentes techniques ont été utilisées dans la littérature pour quantifier les thiols comme la HPLC-FLD (Leclerc et al., 2017; Swarr et al., 2016; Tang et al., 2000, 2003). Comme les thiols incluant le glutathion n'ont pas de fonctions fluorescentes, l'ajout d'un fluorophore est nécessaire. Toutefois, leurs faibles concentrations dans les eaux libres rendent ces réactions difficiles. Les chromatogrammes résultants ont également de multiples pics de réaction qui sont difficiles à séparer et sont généralement d'une plus grande intensité que les pics de thiols. La résolution des pics de thiol est donc très faible, ce qui rend la quantification difficile. La voltampérométrie pulsée utilisant une électrode à goutte de mercure suspendue (HMDE) est une méthode à faible limite de détection ( $\sim 1 \text{ nmol L}^{-1}$ ; Gao & Guéguen, 2018), qui ne nécessite pas de dérivation due à la capacité des thiols à se lier au mercure. C'est également une méthode plus portable que les méthodes chromatographiques. La voltampérométrie pulsée a été utilisée dans plusieurs études portant sur les océans (Gao & Guéguen, 2018; Laglera & van den Berg, 2003; Swarr et al., 2016; Whitby et al., 2018), mais elle requiert l'utilisation de mercure métallique très toxique, volatil et logistiquement difficile d'utilisation sur le terrain. Les électrodes à films de mercure fins (TFME) ont le potentiel de pallier à ces limitations (Wygant & Lambert, 2022) en réduisant la consommation de mercure tout en ayant une excellente sensibilité (Princeton Applied Research, personal communication). Pour ce type d'électrode, un film fin de mercure est déposé à la surface d'une électrode de carbone vitreux (GCE) à partir d'une solution très diluée de mercure (II).

L'utilisation de voltampérométrie par pulse différé (DNPV) peut également être utilisée afin d'améliorer la limite de détection au vu de la faible concentration en thiols dans les océans et les estuaires. Le présent chapitre décrit le développement d'une méthode de TFME pour la quantification des thiols dissous dans l'eau de mer et l'application de cette méthode sur des échantillons récoltés au cours de l'expédition sur le William-Kennedy dans la baie James (baie d'Hudson, Canada) en 2021.

## **4.2. EXPÉRIMENTAL**

### **4.2.1. RÉACTIFS**

Les solutions de mercure ont été préparées avec de l'acétate de mercure (II) (Fluka) et de l'acide chlorhydrique (qualité Optima ; Fisher Scientific). Le L-Glutathion oxydé (MilliporeSigma) a été utilisé comme standard pour l'étalonnage quotidien, puisque le GSH est un thiol abondant dans les milieux aquatiques et est utilisé comme standard dans les travaux antérieurs (Gao et Guéguen, 2018; Pernet-Coudrier et al., 2013). Les étalons ont été préparés à partir eau de mer artificielle d'une concentration similaire à celle des échantillons à analysés (NaCl à trois concentrations : 20, 25 et 35 g kg<sup>-1</sup>). Les étalons et les échantillons ont été acidifiés à un pH 1.95 à l'aide d'acide chlorhydrique concentré (qualité ACS, Anachemia). Tous les échantillons et étalons ont été dopés avec une solution de tétrahydrate de molybdate d'ammonium (CertiPur ; Sigma-Aldrich). Tous les étalons ont été réalisés dans de l'eau milli-Q (18,2 M $\Omega$ , Millipore).

### **4.2.2. INSTRUMENTAL**

Les mesures voltampérométriques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat VMP 300 (Biologic) utilisant le logiciel EC-Lab (V11.43). Des électrodes de carbone vitreux, d'Ag/AgCl et de platine (CH Instruments) ont été utilisées comme électrodes de travail, de référence et de contre-électrode, respectivement. Le film mince de mercure a été régénéré en polissant l'électrode sur un papier

abrasif au carbure de silicium P4000 (Buehler) suivi d'une suspension d'alumine de 0.5  $\mu\text{m}$  sur un tampon de tissu de polissage (Buehler) après chaque analyse. Les cellules voltamétriques et les barreaux d'agitation ont été trempés pendant une nuit dans du  $\text{HNO}_3$  6M avant l'analyse. Une solution de Mo(VI) a été ajoutée à chaque échantillon et étalon avant chaque analyse afin d'obtenir une concentration de 200 nM Mo(VI) comme recommandé par Pernet-Coudrier et al. (2013). Un triplicata a été réalisé pour chaque analyse. Le pic de GSH a été trouvé à un potentiel d'environ -0,15 V, ce qui est cohérent avec des études antérieures (Pernet-Coudrier et al., 2013). La concentration de thiol est rapportée en équivalent GSH (Gao & Guéguen, 2018; Pernet-Coudrier et al., 2013).

L'aire de l'électrode a été estimée en utilisant une solution de 1 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$  (Sigma Aldrich) dans 100 mM de  $\text{KNO}_3$  (Anachemia) en utilisant l'équation de Randles-Ševčík pour une solution à 25°C.

$$A = \frac{i_p}{2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Eq. 4.3.2.1})$$

Où A est l'aire de l'électrode en  $\text{cm}^2$ ,  $i_p$  est le courant en A, n est le nombre d'électrons, D est le coefficient de diffusion du  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$  dans 100 mM de  $\text{KNO}_3$  ( $8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , Wang et al., 2010), C est la concentration en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  et v est la vitesse de scan en  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ . La régénération de l'électrode pouvant constituer un problème avec les TFME (Princeton Applied Research, personal communication), l'électrode a été polie entre chaque analyse afin que le placage du mercure, et ainsi que le film lui-même, était reproductible. Un tel protocole a également démontré créer un film plus mince (Florence, 1970).

### 4.2.3. ÉCHANTILLONS

Dix-huit échantillons ont été récoltés sur le N/R William Kennedy dans baie James en août 2021. Les échantillons proviennent tous de la surface et ont été filtrés à l'aide d'un filtre à membrane en polyéthèresulfone de 0,2  $\mu\text{m}$  (Whatman) dans des bouteilles en LDPE lavées à l'acide. Les échantillons ont été congelés initialement à  $-80^{\circ}\text{C}$  sur le bateau afin d'assurer la bonne conservation des thiols (Leclerc et al., 2017) et décongelés au réfrigérateur quelques heures ( $< 4\text{h}$ ) avant leurs analyses en laboratoire. Toute la verrerie a été nettoyée pendant 24 heures dans du  $\text{HNO}_3$  à 2 %, puis chauffée à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 5 heures. Le DOC,  $a_{355}$ ,  $S_{275-295}$  et TDLP9 ont été dérivés des mesures spectroscopiques prises sur chaque échantillon (Chapitre 3).

## 4.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 4.3.1. OPTIMISATION DE LA DÉPOSITION DU MERCURE ET RÉPONSE ÉLECTROCHIMIQUE

Le mercure a été déposé sur l'électrode de carbone vitreux à partir d'une solution de 0.4 mM d'acétate de mercure en utilisant les paramètres suivants :

Table 3. Paramètres expérimentaux pour la déposition du mercure

	Période d'induction	Période d'électrolyse	Période de relaxation
Potentiel (V, vs Ag/AgCl)	0	-1	0
Temps (s)	3	300	1

Une période de déposition de 300s a été démontrée comme formant la plus grande aire d'électrode ( $7.2 \pm 0.7 \text{ mm}^2$ , Figure 20), ce qui correspond à une aire environ 10 fois plus grande que les

précédentes études utilisant les HMDE (Horakova et al., 2016; Pernet-Coudrier et al., 2013). Bien que la reproductibilité du placage au mercure soit souvent un problème avec les TFME (Florence, 1970), il a été démontré qu'un temps de dépôt de 5 min crée une surface d'électrode raisonnablement reproductible (9,6 %, n = 3).

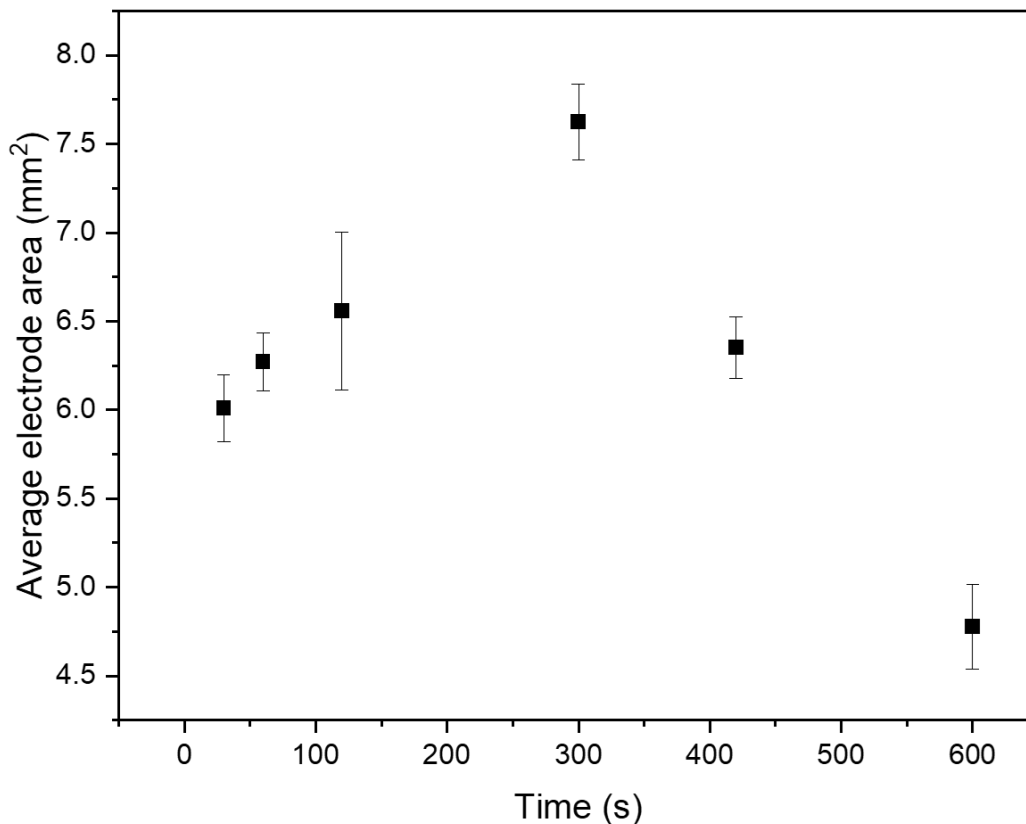


Figure 20. Optimisation de la surface du film de mercure créé sur l'électrode de carbone vitreux

Les paramètres analytiques (hauteur d'impulsion, largeur de pulse, largeur de prépulse, hauteur du pas, temps de pas et facteur d'amortissement) ont été optimisés afin d'assurer une détection à une gamme de concentrations faibles (50 - 500 nM, Tableau 4), compatible avec des concentrations en thiols attendus dans des échantillons côtiers (Pernet-Coudrier et al., 2013)

Table 4. Optimisation des paramètres analytiques

Paramètre	Unité	Gamme testée	Valeur la plus basse	Valeur la plus haute	Valeur optimisée
Hauteur du pulse (P <sub>H</sub> )	mV	[-10, -100]	↓	↑	-100
Hauteur de pas (S <sub>H</sub> )	mV	[-2, -10]	↓	↑	-10
Largeur de prépulse (PP <sub>w</sub> )	Ms	[10, 80]	↑	↓	10
Temps de pas (S <sub>T</sub> )	Ms	[50, 200]	↓	↑	200
Facteur d'amortissement	Hz	[32, 680 000]	↑	↓	3200

Après avoir évalué l'influence de chaque paramètre du potentiostat VMP 300 sur la hauteur du pic de la solution de GSH 1  $\mu$ M, les paramètres optimisés ont été trouvés (tableau 5).

Table 5. Paramètres expérimentaux pour la DNPV

Étape d'analyse	Paramètre	Valeur
Purge	Temps (s)	60
	Temps (s)	120
Préconcentration	Voltage (V vs Ag/AgCl)	0
	Temps de relaxation (s)	5
DNPV	Potentiel (V vs Ag/AgCl)	-0.4-0
	Temps de départ (s)	20
	Hauteur du pulse (mV)	-100
	Largeur du prépulse (ms)	10
	Largeur du pulse (ms)	10
	Step height (mV)	-10
	Temps du pas (ms)	200
	Gamme de courant ( $\mu$ A)	100
	Facteur d'amortissement (kHz)	3.2

L'un des avantages de la DNPV par rapport à la voltampérométrie linéaire est l'amélioration de la limite de détection en concentrant le GSH sur l'électrode. Par conséquent, plusieurs temps de préconcentration (60 s à 150 s ; Figure 21) du GSH sur le TMFE ont été testés. Une période de



préconcentration de 120 s a montré une hauteur de pic maximale et a été utilisée dans les analyses ultérieures.

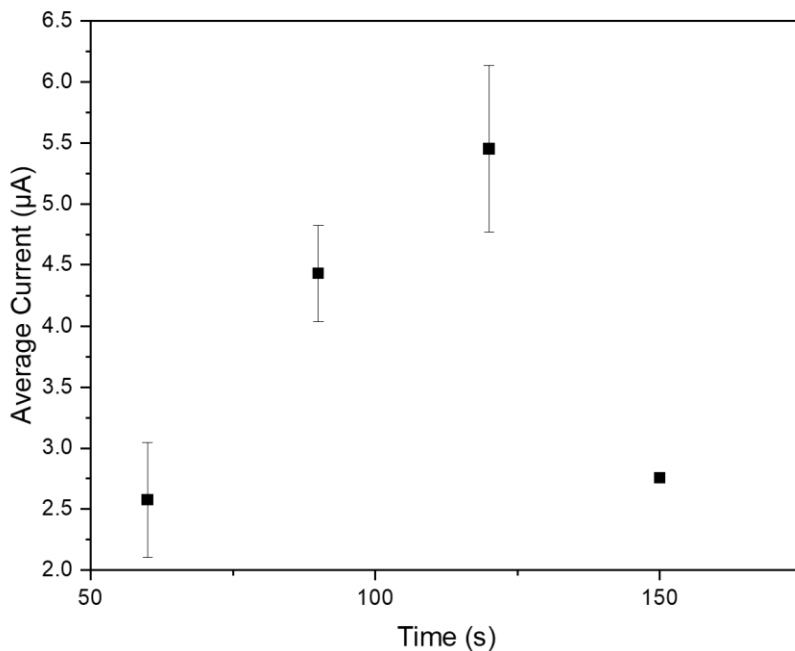


Figure 21. Optimisation de la déposition du GSH sur l'électrode de mercure

#### **4.3.2. EFFET DE LA SALINITÉ SUR LA HAUTEUR DU PIC ET VALIDATION DE LA MÉTHODE**

L'influence sur la salinité a été testée sur la hauteur du pic de GSH. Une différence de 77 % a été mesurée entre les solutions de 20 g kg<sup>-1</sup> et 35 g kg<sup>-1</sup>, ce qui suggère que la courbe d'étalonnage externe devrait correspondre à celle des échantillons analysés afin de limiter cet effet. Une bonne linéarité sur une plage de concentration de 50 à 500 nM ( $r^2 > 0,99$  ; Figure 22) a été démontrée.

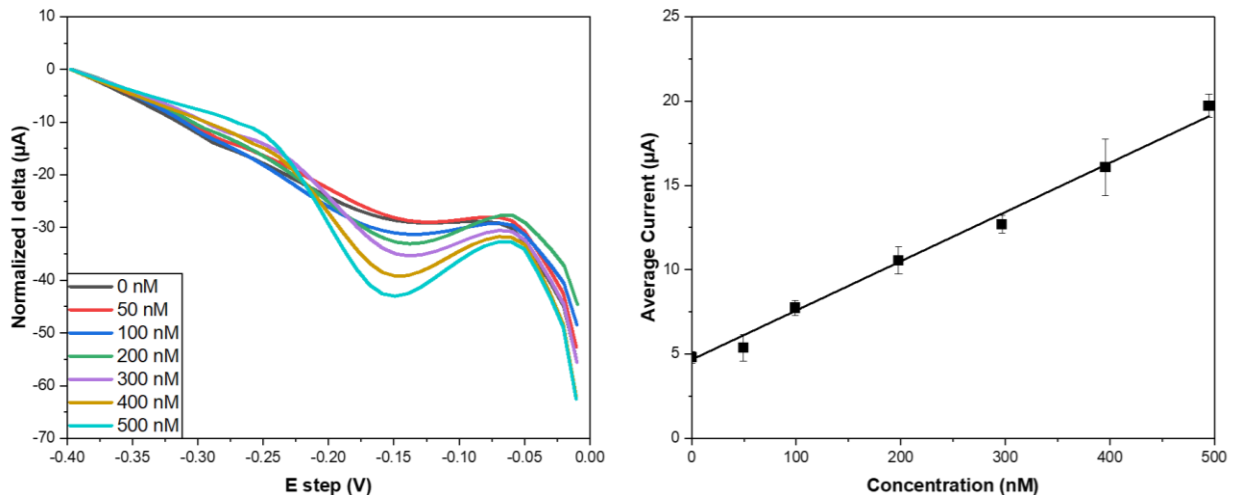


Figure 22. (a) Voltammogrammes pour des concentrations de 50-500 nM (b) Courbe de calibration pour des concentrations de 50-500 nM

La limite de détection (LOD) a été calculée à 41.4 nM d'équivalent de GSH. La méthode a montré une bonne répétabilité sur trois jours (6.5 %, n = 9) et une bonne reproductibilité (99.6 %, n = 3). Étonnamment, la LOD était très élevée par rapport aux méthodes utilisant les HMDE (environ 37 fois plus élevée que Gao & Guéguen, 2018) même si la surface de l'électrode TFME était bien supérieure à celle du HMDE. Les explications possibles de cette différence sont notamment la pureté du mercure utilisé, la perturbation du film ou l'oxydation du mercure lors du passage de la solution de placage au mercure à l'échantillon d'eau de mer. En effet, le film étant assez fragile et en contact avec l'air lors de cette manipulation, ce qui peut perturber la reproductibilité du film. La limite de quantification (LOQ) est de 139.5 nM d'équivalent de GSH, ce qui est très élevé pour l'analyse de l'eau de mer.

#### 4.3.3. APPLICATION DANS LES EAUX CÔTIÈRES DE LA BAIE JAMES

Les concentrations de thiols dissous variaient de < LOD à 108.2 nmol·L<sup>-1</sup> d'équivalent de GSH (Figure 23), avec les concentrations les plus élevées se trouvant au nord de la rivière LaGrande. À

noter que les échantillons ont été prélevés à la surface, où les niveaux de lumière sont les plus élevés. Comme les thiols sont facilement photodégradables, les concentrations attendues étaient basses. Les concentrations les plus faibles ont été trouvées dans les échantillons ayant des salinités élevées (environ 25 g kg<sup>-1</sup>). Les échantillons avec des salinités d'environ 20 g kg<sup>-1</sup> avaient une concentration moyenne de 72.0 ± 22.1 nmol L<sup>-1</sup> de GSH, ce qui est similaire aux concentrations trouvées dans l'eau interstitielle (Zhang et al., 2004)

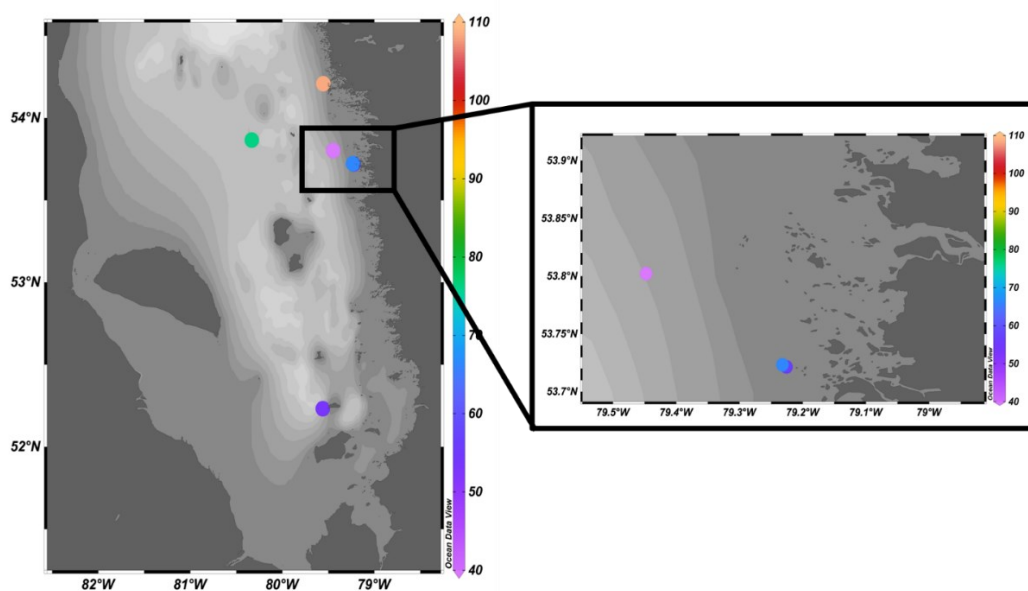


Figure 23. Positions géographiques des échantillons

Une analyse en composantes principales (Figure 24) utilisant les indicateurs de DOM terrestre provenant du débit fluvial (DOC, TDLP9,  $a_{355}$ ) n'a montré aucune corrélation avec les thiols, impliquant que les thiols trouvés dans la baie James ne proviennent pas de rivières. Toutefois, la corrélation négative entre la concentration en thiol et  $a_{355}/\text{DOC}$  ( $r = -0.75$ ) suggère une origine autochtone. De plus, les mesures préliminaires de chlorophylle- $\alpha$  (Chl- $\alpha$ ) (J. Ehn, communications personnelles) ont montré des niveaux élevés dans les endroits où les thiols étaient fortement concentrés, soutenant l'importance de l'activité biologique dans les niveaux de thiols des eaux de

surface de la baie James. La station Z4A a montré une tendance différente, suggérant une source différente. Toutefois, les faibles concentrations de thiols dans les échantillons de cette étude par rapport à la LOQ indiquent que les concentrations mesurées dans les eaux de surface de la baie James doivent être considérées comme semi-quantitatives. Ceci suggère également que la méthode dans son état actuel serait plus applicable dans un environnement riche en thiols, comme les zones de salinité proche de zéro dans les estuaires (Pernet-Coudrier et al., 2013).

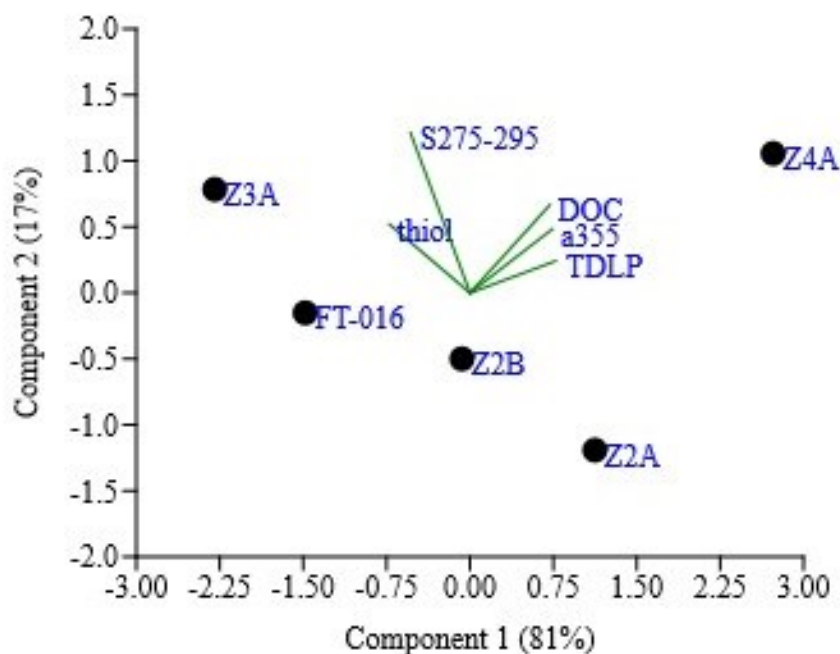


Figure 24. PCA pour les thiols, DOC, TDLP9, a<sub>355</sub> et S<sub>275-295</sub>

#### 4.4. CONCLUSION

Une nouvelle méthode de voltampérométrie pulsée utilisant les TFME a été optimisée afin de quantifier les équivalents de thiols dans les eaux naturelles. Une limite de détection de 41.4 nM, une répétabilité de 6,48 % et une reproductibilité de 99,59 % ont été calculées, faisant de cette technique une alternative aux méthodes traditionnelles de voltampérométrie utilisant des électrodes à gouttes de mercure pour des concentrations faibles. La méthode a été appliquée aux

eaux de surface de la baie James et a montré un potentiel pour devenir une technique quantitative efficace pour la détection des thiols dans ce genre d'environnement. De fortes variations de la concentration de thiol ont été observées dans la baie James en raison de sa condition oxygène et de la pénétration de la lumière. En comparaison avec d'autres méthodes analytiques, le TMFE a montré de bonnes perspectives, mais devrait être limité à des niveaux élevés de thiol.

#### 4.5. RÉFÉRENCES

- Brailsford, F. L., Glanville, H. C., Wang, D., Golyshin, P. N., Johns, P. J., Yates, C. A., & Jones, D. L. (2020). Rapid depletion of dissolved organic sulphur (DOS) in freshwaters. *Biogeochemistry*, *149*(1), 105–113. <https://doi.org/10.1007/s10533-020-00669-4>
- Chu, C., Stamatelatos, D., & McNeill, K. (2017). Aquatic indirect photochemical transformations of natural peptidic thiols: impact of thiol properties, solution pH, solution salinity and metal ions. *Environmental Science: Processes & Impacts*, *19*(12), 1518–1527. <https://doi.org/10.1039/C7EM00324B>
- Florence, T. M. (1970). Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated in situ. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, *27*(2), 273–281. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(70\)80189-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(70)80189-9)
- Gao, Z., & Guéguen, C. (2018). Distribution of thiol, humic substances and colored dissolved organic matter during the 2015 Canadian Arctic GEOTRACES cruises. *Marine Chemistry*, *203*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.04.001>
- Horakova, E., Barek, J., & Vyskocil, V. (2016). Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode as a Tool for the Study of the Interaction of Double-stranded DNA with Genotoxic 4-Nitrobiphenyl. *Electroanalysis*, *28*(11), 2760–2770.

<https://doi.org/10.1002/elan.201600241>

Kading, T. (2013). *Distribution of thiols in the northwest Atlantic Ocean*. Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA.

<https://doi.org/10.1575/1912/5711>

Kawakami, S. K., Gledhill, M., & Achterberg, E. P. (2006). Production of Phytochelatins and Glutathione by Marine Phytoplankton in Response to Metal Stress. *Journal of Phycology*,

42(5), 975–989. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2006.00265.x>

Ksionzek, K. B., Lechtenfeld, O. J., McCallister, S. L., Schmitt-Kopplin, P., Geuer, J. K., Geibert, W., & Koch, B. P. (2016). Dissolved organic sulfur in the ocean: Biogeochemistry of a

petagram inventory. *Science*, 354(6311), 456–459.

<https://doi.org/10.1126/science.aaf7796>

Laglera, L. M., & van den Berg, C. M. G. (2003). Copper complexation by thiol compounds in estuarine waters. *Marine Chemistry*, 82(1), 71–89. [https://doi.org/10.1016/S0304-](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00053-7)

4203(03)00053-7

Leclerc, M., Planas, D., & Amyot, M. (2017). Freshwater sample preservation for the analysis of dissolved low molecular mass thiols: Preservation of thiols from freshwater samples.

*Limnology and Oceanography: Methods*, 15(10), 875–886.

<https://doi.org/10.1002/lom3.10207>

Liem-Nguyen, V., Huynh, K., Gallampois, C., & Björn, E. (2019). Determination of picomolar concentrations of thiol compounds in natural waters and biological samples by tandem

mass spectrometry with online preconcentration and isotope-labeling derivatization.

*Analytica Chimica Acta*, 1067, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.03.035>

- Liem-Nguyen, V., Skyllberg, U., & Björn, E. (2021). Methylmercury formation in boreal wetlands in relation to chemical speciation of mercury(II) and concentration of low molecular mass thiols. *Science of The Total Environment*, 755, 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142666>
- Marie, L., Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Gabon, M., & Riso, R. (2015). Dynamics and sources of reduced sulfur, humic substances and dissolved organic carbon in a temperate river system affected by agricultural practices. *Science of The Total Environment*, 537, 23–32.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.089>
- Marie, L., Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., & Riso, R. (2017). Seasonal variation and mixing behaviour of glutathione, thioacetamide and fulvic acids in a temperate macrotidal estuary (Aulne, NW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 184, 177–190.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.11.018>
- Moingt, M., Bressac, M., Bélanger, D., & Amyot, M. (2010). Role of ultra-violet radiation, mercury and copper on the stability of dissolved glutathione in natural and artificial freshwater and saltwater. *Chemosphere*, 80(11), 1314–1320.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.041>
- Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Filella, M., Quentel, F., & Riso, R. D. (2013). Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. *Science of The Total Environment*, 463–464, 997–1005.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.053>
- Pohlabeln, A. M., & Dittmar, T. (2015). Novel insights into the molecular structure of non-volatile marine dissolved organic sulfur. *Marine Chemistry*, 168, 86–94.

<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.018>

Princeton Applied Research. (n.d.). Fundamentals of Stripping Voltammetry.

Schlenk, D., & Rice, C. D. (1998). Effect of zinc and cadmium treatment on hydrogen peroxide-induced mortality and expression of glutathione and metallothionein in a teleost hepatoma cell line. *Aquatic Toxicology*, 43(2–3), 121–129. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(98\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(98)00050-2)

Swarr, G. J., Kading, T., Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., & Bowman, K. L. (2016). Dissolved low-molecular weight thiol concentrations from the U.S. GEOTRACES North Atlantic Ocean zonal transect. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 116, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.06.003>

Tang, D., Wen, L.-S., & Santschi, P. H. (2000). Analysis of biogenic thiols in natural water samples by high-performance liquid chromatographic separation and fluorescence detection with ammonium 7-fluorobenzo-2-oxa-1,3-diazole-4-sulfonate (SBD-F). *Analytica Chimica Acta*, 408(1–2), 299–307. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00880-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00880-6)

Tang, D., Shafer, M. M., Vang, K., Karner, D. A., & Armstrong, D. E. (2003). Determination of dissolved thiols using solid-phase extraction and liquid chromatographic determination of fluorescently derivatized thiolic compounds. *Journal of Chromatography A*, 998(1–2), 31–40. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00639-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00639-3)

Wang, Y., Limon-Petersen, J. G., & Compton, R. G. (2011). Measurement of the diffusion coefficients of  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  and  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  in aqueous solution using microelectrode double potential step chronoamperometry. *Journal of Electroanalytical*



*Chemistry*, 652(1–2), 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.12.011>

Whitby, H., Hollibaugh, J. T., & van den Berg, C. M. G. (2017). Chemical Speciation of Copper in a Salt Marsh Estuary and Bioavailability to Thaumarchaeota. *Frontiers in Marine Science*, 4, 178. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00178>

Whitby, H., Posacka, A. M., Maldonado, M. T., & van den Berg, C. M. G. (2018). Copper-binding ligands in the NE Pacific. *Marine Chemistry*, 204, 36–48. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.05.008>

Wygant, B. R., & Lambert, T. N. (2022). Thin Film Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry: A Mini-Review. *Frontiers in Chemistry*, 9, 1–8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.809535>

Zhang, J., Wang, F., House, J. D., & Page, B. (2004). Thiols in wetland interstitial waters and their role in mercury and methylmercury speciation. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2276–2286. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.6.2276>

## CHAPITRE 5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude de la DOM dans le complexe des baies d'Hudson et James est unique pour deux raisons. La première est la densité de points utilisée dans l'étude est 17 à 22 fois supérieures aux études précédentes (Granskog et al., 2007; Guéguen et al., 2011). Cette résolution spatiale a permis de mieux comprendre la circulation à l'échelle de la baie. De plus, pour la première fois, la baie James a été incluse dans l'étude sur la DOM dans la baie d'Hudson. L'inclusion de données sur la baie James a permis de mieux comprendre l'importance de cette région sur la circulation dans la baie d'Hudson.

En termes de composition de la DOM, cette étude a montré que deux régions coexistent dans la baie d'Hudson, soit les zones côtières et marines, et que celles-ci ne se mélangent pas, créant ainsi un « corridor » proche des côtes où la DOM des rivières prédomine. Les propriétés optiques de la DOM ont confirmé que les eaux des océans atlantiques et arctiques entrent dans la baie par le sud de l'île de Southampton et ressortent par les côtes québécoises vers l'Atlantique par le sud du détroit de Hudson.

L'influence de la baie James sur la circulation à l'intérieur de la baie d'Hudson a également été étudiée. Les transects effectués à la limite entre la baie James et la baie d'Hudson ont montré un apport significatif en DOM entre l'ouest et l'est de la baie James, indiquant que ceux-ci constitueraient respectivement l'entrée et la sortie de la circulation entre les deux baies. Les résultats ont également montré que la DOM provenant de la baie James se sépare à la sortie et est transportée à l'ouest des îles de Belcher et vers le sud-est de la baie d'Hudson avant de se recombiner au nord des îles de Belcher.

Ces résultats permettent ainsi d'avoir une compréhension accrue de la composition de la DOM présente dans le complexe des baies Hudson-James, et de comment la DOM de la baie James influence la baie d'Hudson. Toutefois, l'analyse par fluorescence de la DOM est une technique de composition peu spécifique mesurant la totalité de la DOM fluorescente. L'analyse de certaines molécules, comme les thiols, qui sont associés à la mobilité et au transport des métaux tels que Cd et Hg est très pertinente dans les régions polaires. En effet, le pergélisol est un réservoir important de mercure (Schuster et al., 2018) et de DOM riche en S (Tabrizi et al., 2020) et est fortement affaibli avec le réchauffement planétaire.

Pour ce faire, une méthode de DNPV portable et simple de quantification des thiols dans les eaux naturelles a été développée. Elle facilitera l'analyse sur le terrain via l'utilisation d'une solution de mercure (II) très peu concentrée pour former l'électrode. Ceci en fait une version moins toxique et plus écologique de l'utilisation de la goutte de mercure traditionnelle. En combinaison avec d'autres mesures (ex. nutriments, chlorophylle), une telle méthode pourrait être utilisée afin d'établir des liens avec la production biologique. Avec la fabrication d'une électrode ayant une aire environ 10 fois plus grande que celle des techniques électrochimiques conventionnelles, cette méthode semble prometteuse. Toutefois, la LOD calculée est supérieure à la LOD rapportée pour les méthodes par HMDE et HPLC, indiquant qu'elle ne peut être appliquée qu'à des milieux riches en thiols, par exemple les rivières et les eaux côtières et polaires. À ce stade, la méthode proposée est encore une méthode semi-quantitative, mais a le potentiel de pouvoir être améliorée et devenir quantitative notamment dû à l'aire élevée de l'électrode. Il aurait également été intéressant d'évaluer la nécessité d'utiliser un étalonnage par ajout dosé afin de pouvoir s'affranchir des effets de matrice, étant donné que celle-ci est très complexe en eau naturelle. Dans un souci de délai d'analyse déjà très long avec un étalonnage externe, cette option n'a pas été étudiée. De plus,

certaines données telles les données de CTD sont encore en traitement avec nos partenaires limitant ainsi l'interprétation des concentrations de thiols. Une analyse plus approfondie des résultats de thiols obtenus en combinaison avec ceux-ci permettrait d'avoir des conclusions plus robustes.

Toutefois, les résultats obtenus ont montré une relation entre la quantité de thiol présente et l'activité biologique. Ceci démontre que les thiols pourraient être utilisés dans un contexte d'analyse de DOM comme traceur spécifique pour l'activité biologique. Dans un contexte de changements environnementaux, l'augmentation du débit des rivières pourrait entraîner une augmentation de l'activité biologique, notamment en augmentant la quantité de nutriments disponible dans l'environnement. Toutefois, la vitesse de ces changements pourrait être rapide et perturber l'équilibre régnant dans l'environnement. Obtenir des marqueurs chimiques spécifiques à l'activité biologique permet alors une meilleure analyse de l'état de la DOM présente dans des milieux à risque comme la baie d'Hudson.

## 5.1. RÉFÉRENCES

- AminiTabrizi, R., Wilson, R. M., Fudyma, J. D., Hodgkins, S. B., Heyman, H. M., Rich, V. I., et al. (2020). Controls on Soil Organic Matter Degradation and Subsequent Greenhouse Gas Emissions Across a Permafrost Thaw Gradient in Northern Sweden. *Frontiers in Earth Science*, 8, 557961. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.557961>
- Schuster, P. F., Schaefer, K. M., Aiken, G. R., Antweiler, R. C., Dewild, J. F., Gryziec, J. D., et al. (2018). Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury. *Geophysical Research Letters*, 45(3), 1463–1471. <https://doi.org/10.1002/2017GL075571>

## ANNEXE

Cette section contient les informations supplémentaires reliées au chapitre 3.

**Text S1.** The description of the PARAFAC validation test of the split half analysis

### Preprocessing

nSample - full dataset: 1063

nSample - modeled dataset: 1041

No. excluded samples: 22

Excluded samples -indices: 18, 33, 42, 45, 67, 220, 308, 432, 438, 467, 493, 496, 497, 501, 595, 622, 625, 631, 632, 633, 927, 957

Scatter Removal: [19 19], [15 15], [19 19], [19 19],40,3328

Zapped (Samples,EmRange,ExRange): [114],[400 500],[355 365]; [168],[300 370],[256 265]; [228],[300 364],[254 265]; [333],[310 550],[277 290]; [240],[300 380],[270 280]

Fluorescence unit: RU

Scaling: Normalized to unit variance in sample mode

### PARAFAC Model

No. PARAFAC components: 5

No. Ex wavelengths: 51

No. Em wavelengths: 51

### Validation

Split\_Style: random then combine

Split\_NumBeforeCombine: 4

Split\_NumAfterCombine: 6

Split\_Combinations: 1 2; 3 4; 1 3; 2 4; 1 4; 2 3

Split\_nSample: 520, 521, 520, 521, 521, 520

Split\_AnalRuns: 5, 5, 5, 5, 5, 5

Split\_PARAFAC\_options: 0.00000001, 2, 0, 0, 0, 0

Split\_PARAFAC\_constraints: 2, 2, 2

Split\_PARAFAC\_convgcrit: 0.00000001, 0.00000001, 0.00000001, 0.00000001, 0.00000001, 0.00000001

Split\_PARAFAC\_Initialise: Random

Val\_ModelName: Model5

Val\_Source: Model5it\_5

Val\_Err: 20564.7215952788

Val\_It: 70

Val\_Result: Overall Result= Validated for all comparisons

Val\_Splits: AB, CD, AC, BD, AD, BC

Val\_Comparisons: AB vs CD, AC vs BD, AD vs BC,

Val\_ConvgCrit: 0.000001

Val\_Constraints: nonnegativity

Val\_Initialise: random

Val\_Core: -0.423571065405537

Val\_PercentExpl: 99.5482298929991

Val\_CompSize: 50.5222002195012, 37.8602142497768, 36.4859240426295,  
 18.1639514970697, 7.8031531059954  
 Val\_Preprocess: Reversed normalisation to recover true scores

**Table S1.** List of cruises and number of samples (n) used in the PARAFAC model

<b>Cruise</b>	<b>Year</b>	<b>Season</b>	<b>n</b>
B2015	2015	Winter	159
B2016	2016	Winter	149
B2017	2017	Winter	88
HB09_Winter	2009	Winter	25
B2017_Summer	2017	Summer	18
HB09_Summer	2009	Summer	37
HB2010	2010	Summer	312
HB2016	2016	Summer	62
BaySys2018	2018	Spring	150

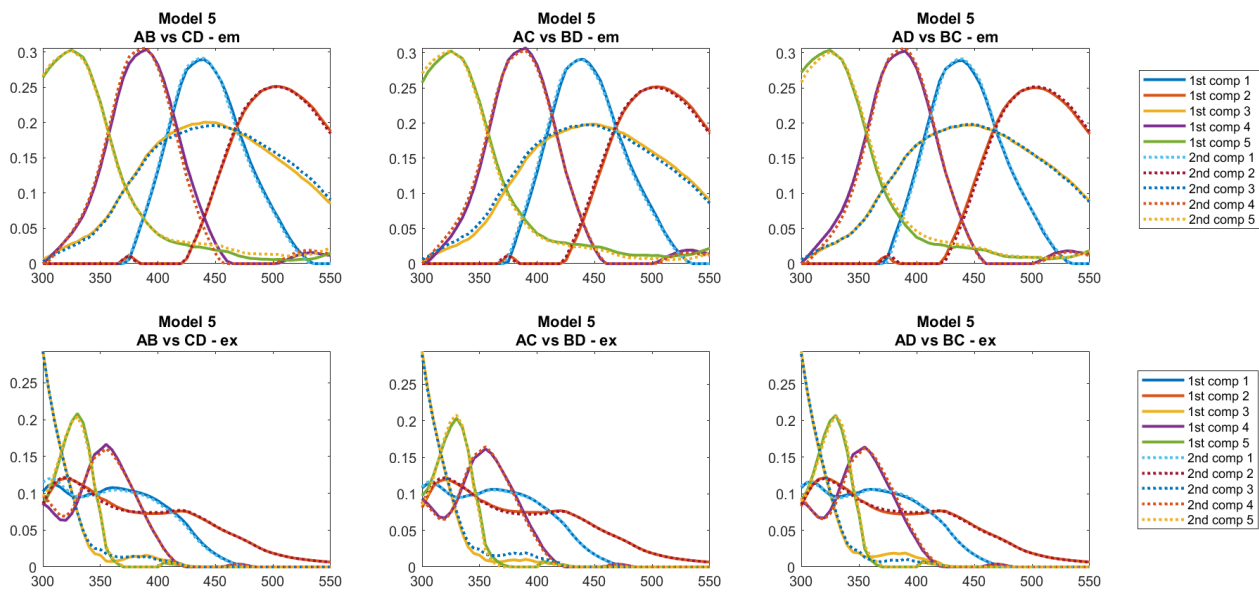


Figure S1. Output of the split half analysis

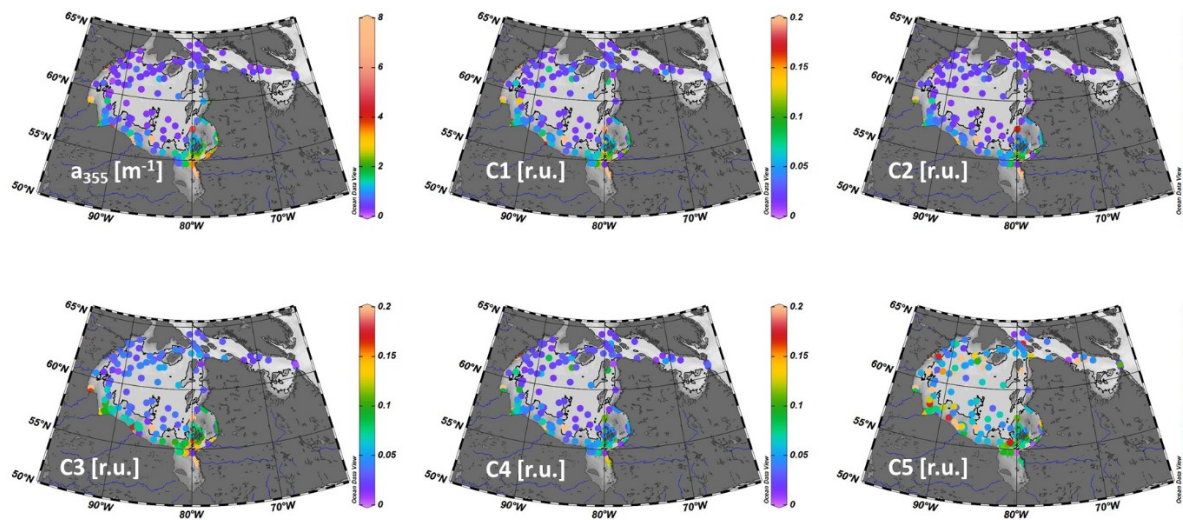
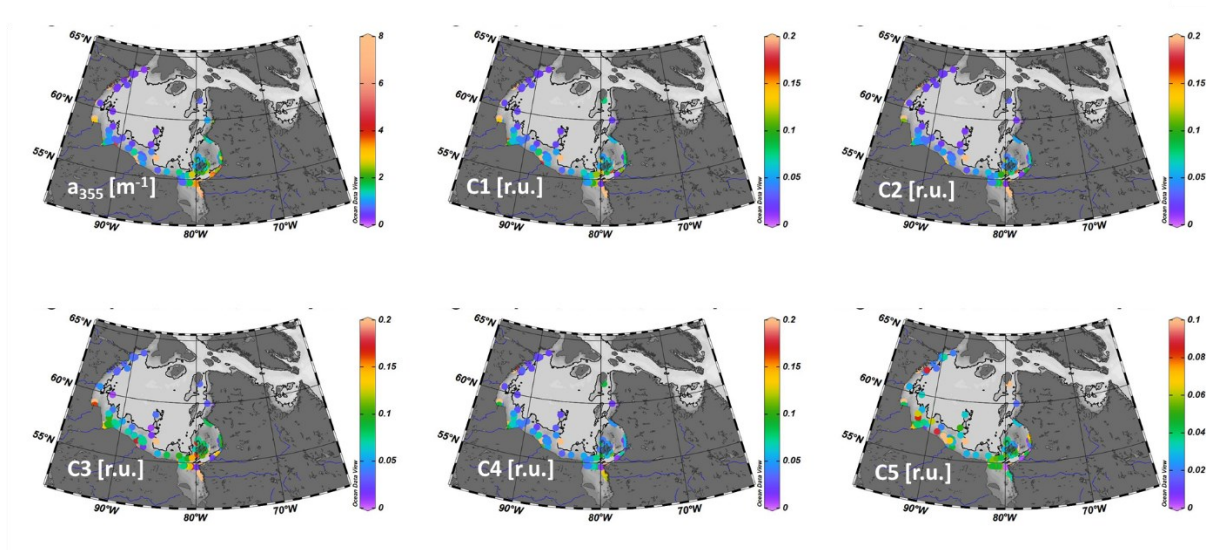
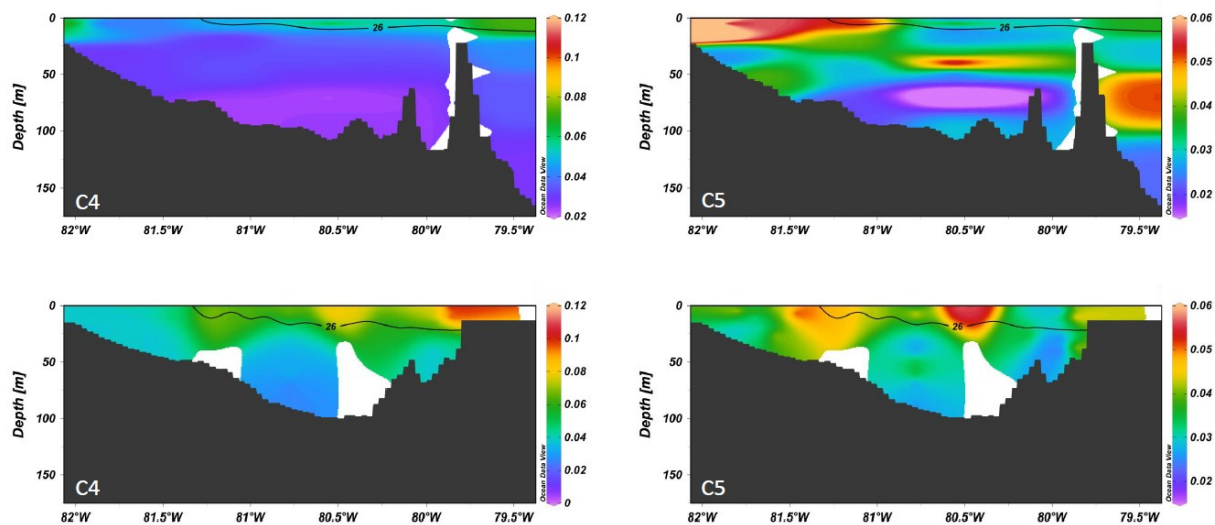


Figure S2.  $a_{355}$  and C1-C5 in the surface Hudson Bay waters

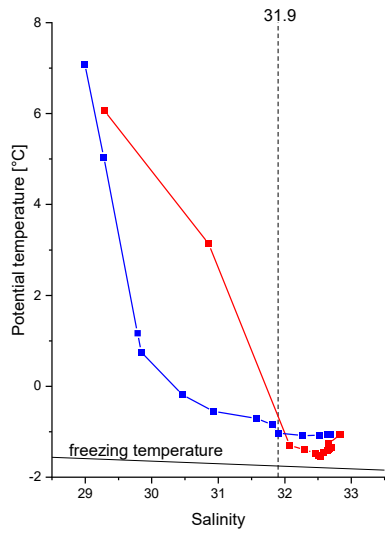


**Figure S3.**  $a_{355}$  and C1-C5 in the surface coastal Hudson Bay waters. The line represents the 100-m isobath.



**Figure S4.** Vertical concentration of C4 and C5 [r.u.] along two transects in northern James Bay (top), and southern Hudson Bay (bottom). The black line represents the isohaline 26.





**Figure S5.** Temperature-salinity diagram for the inflow (red) and outflow stations (blue) in Hudson Bay (see Figure 1 for location). The black line represents freezing temperature. The dotted line represents the isohaline 31.9.