

# EUMELI - EUMELI 4

*L'Atalante*

may 18 - june 30, 1992

**P. BUAT-MENARD** : head of mission

A. MOREL :

Project Leader



Data set **Nutrients, Nitrogen, Phosphorus** : Patrick RAIMBAULT

	<u>Echantill.&amp; Préev.</u>	<u>Sels Nutritifs</u>
<u>Unités</u>	<u>Chlorophylle</u>	<u>Azote et phosphore</u>

Notations utilisées et unités

**Prof** : Profondeur - mètre.

**NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>** : Concentrations en azote sous forme de nitrate et nitrite - nmoles.l<sup>-1</sup>

**NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>** : Concentrations en azote sous forme de nitrate + nitrite - µmoles.l<sup>-1</sup>

**PO<sub>4</sub>** : Concentrations en phosphore sous forme de phosphate - µmoles.l<sup>-1</sup>

**N/P** : Valeur du rapport (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)/PO<sub>4</sub>

**SiOH<sub>4</sub>** : Concentrations en silicate - µmoles.l<sup>-1</sup>

**CHL tot** : Concentration en chlorophylle - mg/m<sup>3</sup>

**NOT** : Azote organique total (µMN)

**POT** : Phosphore organique total (µMN)

**NP** : Azote particulaire (µMN)

**PP** : Phosphore particulaire (µMN)

**H>G** : Hors gamme (concentration trop élevée pour l'analyse considérée)

NB 1 : Les cases vides correspondent, soit à l'absence de prélèvement, soit à une perte lors de l'analyse.

NB 2 : Les profondeurs n'ont pas été portées pour la station Rosette BSA0077

Début de doc.

Echantillonnage et prélèvements

L'échantillonnage de la colonne d'eau a été réalisé à l'aide d'un système comprenant une bathysonde CTD Seabird et une rosette General Oceanics.

La rosette était équipée de 12 bouteilles permettant un échantillonnage discret à 12 immersions.

Le choix des immersions de fermeture des bouteilles est déterminé après l'étude des profils de

température, salinité et de fluorescence obtenus lors de la descente de la bathysonde. Les prélèvements sont effectués lors de la remontée du système bathysonde + rosette. Les prélèvements des échantillons d'eau de mer destinés aux différentes analyses sont effectués immédiatement après la remontée de la rosette sur le pont du navire, selon l'ordre suivant :

- Echantillon pour la matière organique totale ( N et P ).
- Echantillon pour les sels nutritifs.
- Echantillon pour la matière particulaire ( N et P ).
- Echantillon pour la chlorophylle.

Chaque flacon de prélèvement est rincé 3 fois avec de l'eau de prélèvement avant le remplissage définitif.

Les échantillons pour la matière organique totale sont recueillis dans des tubes en téflon de 20 ml pour les échantillons des eaux superficielles (0-200m) ou des flacons en verre borosilicaté de 50 ml pour les échantillons profonds. Les échantillons destinés à l'analyse des sels nutritifs sont recueillis dans des flacons en polyéthylène de 25 ml.

Les échantillons destinés à l'analyse de la matière particulaire et de la chlorophylle sont collectés dans des flacons en polyéthylène de 250ml, uniquement sur les bouteilles Niskin fermées entre 0 et 250 m de profondeur.

Début de doc.

---

## Procédures analytiques

La majorité des échantillons a été immédiatement analysée à bord suivant les techniques décrites ci-dessous. Pour tous les paramètres, il n'est procédé qu'à une seule détermination sur chaque échantillon sauf lors des tests de reproductibilité. La précision des méthodes d'analyses reportées ci-après a été établie sur la base de déterminations répétées au laboratoire.

## Sels nutritifs

### Dosage des concentrations de nitrate et de nitrite inférieurs à 100 nM

#### Nitrate + Nitrite et Phosphate

#### Silicate Calibration

- Dosage des concentrations de nitrate et de nitrite inférieurs à 100 nM

Les très faibles concentrations de nitrate et de nitrite ( <100 nM ) présentes dans la couche superficielle de la zone euphotique sont déterminées selon la méthode mise au point sur une chaîne d'analyse automatique de type Technicon (Raimbault *et al.*, 1990).

*Les échantillons sont prélevés dans des fioles à scintillation en polyéthylène et immédiatement analysés. Pour éviter tout risque de pollution, l'aiguille de pompage est directement placée dans la fiole de prélèvement. Un étalonnage entre 0 et 100 nM ainsi qu'un contrôle de l'effet de sel seront effectués entre chaque série d'échantillons. La ligne de base est réglée en analysant de l'eau déionisée préparée à l'aide d'un système MILLIPORE (Milli Q plus). Une correction de l'effet de sel est ainsi appliquée aux hauteurs de pics pour le calcul des concentrations des échantillons.*

*Les résultats sont exprimés en nmoles. l<sup>-1</sup>*

*Remarque : La précision des résultats est estimée à  $\pm 5$  nM. La limite de détection est fixée à 3 nM et toutes les valeurs inférieures sont données avec une grande marge d'incertitude.*

*Malgré des calibrations effectuées avec des standards de concentrations différentes (d'un facteur de 10 à 100), les 2 systèmes donnent des résultats identiques entre 0 et 1.5  $\mu$ M. Ceci confirme la validité du dosage sensible qui permet une plus grande précision dans la gamme 0-0.100  $\mu$ M.*

#### Dosage classique des sels nutritifs

*Nitrate + Nitrite et Phosphate :*

*Les sels nutritifs (nitrite + nitrate et phosphate) ont été analysés simultanément par les méthodes désormais classiques Wood et al., (1967) pour le nitrite+nitrate, et de Murphy et Riley (1962) pour le phosphate, automatisés sur un Autoanalyseur Technicon selon les protocoles de Treguer et Le Corre (1975).*

*Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en polyéthylène de 25 ml et immédiatement analysés (délai inférieur à 30 minutes) au cours des campagnes EUMELI 3 et 4.*

*L'analyse des profils profonds de nitrate et de phosphate montrent une bonne homogénéité des analyses .*

*Silicate :*

*Les analyses de silicate ont été uniquement effectuées au laboratoire sur des échantillons prélevés dans des flacons en polyéthylène et conservés à - 20°C. La période de congélation est inférieure à 1 mois.*

*Le protocole d'analyse du silicate utilisé est celui de Mullin et Riley (1962) automatisé sur une chaîne Technicon.*

*Dosage et calibration :*

*La calibration de chaque voie d'analyse est réalisée pour chaque station à l'aide d'au moins quatre solutions standard couvrant la gamme des concentrations rencontrées pour chaque élément dans les eaux prospectées.*

*Ces solutions ont été préparées à partir de produits prépesés et ont été comparées avec des solutions standards CSK WAKO (Sagami Chemical Research Center). Le zéro est réglé sur chaque voie en analysant de l'eau déionisée de type Milli Q et une correction de l'effet de turbidité due à l'eau de mer (ou "effet de sel") est appliquée aux hauteurs de pics des échantillons pour le calcul des concentrations. Les précisions (écart-type entre les doubles) sont respectivement 0.02  $\mu$ moles.l<sup>-1</sup> pour le phosphate et  $\pm 0.10$   $\mu$ moles.l<sup>-1</sup> pour le nitrate et le silicate.*

*Les stations 5 et 6 montrent des valeurs très faibles de NO<sub>3</sub> et de PO<sub>4</sub> entre 160 et 200 m par comparaison avec celles obtenues aux autres stations du site oligotrophe. Ces différences ne sont certainement pas dues à une évolution de la masse d'eau mais à une estimation erronée des profondeurs de prélèvements.*

Début de doc.

Dosage de la chlorophylle A

*Les concentrations en chlorophylle a et en phaeopigments ont été déterminées selon la méthode fluorimétrique de Yenstch et Menzel (1963) adaptée par Holm-Hansen et Rieman (1978) pour l'extraction des pigments à l'aide du méthanol.*

*Le protocole utilisé au cours de la campagne EUMELI 2 a été décrit par Herbland et al., (1988).*

*Les échantillons d'eau de mer (250 ml), prélevés sur les bouteilles de la rosette pour différents niveaux de la couche euphotique, sont filtrés sur un filtre en fibre de verre (filtre Whatman GF/F de diamètre 25 mm). La dépression utilisée pour la filtration est toujours inférieure à 100 mm HG.*

*Immédiatement après la filtration, le filtre est placé dans un tube en verre contenant 5 ml de méthanol pur. La teneur en eau résiduelle sur le filtre après filtration étant de  $0.19 \pm 0.02$  ml (test effectué sur 20 filtres), l'extraction s'effectue dans 5.2 ml de méthanol à 97 %. Le tube bouché est ensuite placé à l'obscurité et à la température de 5°C dans un réfrigérateur, pour une période d'extraction de 30 minutes.*

*Après ce délai, la fluorescence des échantillons est mesurée sur un fluorimètre Turner Designs 10.005R, équipé pour la détermination de la chlorophylle a (lampe F4T4 BL, filtre primaire Corning 5-60, filtre secondaire 2-60).*

*La calibration du fluorimètre est effectuée avant et au retour de chaque campagne avec de la chlorophylle a pure (Sigma C5753) en solution dans du méthanol à 97%.*

*Remarque : Estimation correcte de la chlorophylle totale sur une gamme de concentrations très étendue (0 à 12  $\mu\text{g.l}$ ).*

*Début de doc.*

#### Détermination de l'azote et du phosphore particuliers

*Des échantillons de 250 ml d'eau de mer sont filtrés à bord sur un filtre Whatman GF/F en fibre de verre (diamètre 25 mm) préalablement calcinés à 450°C pendant 4 heures. Seuls les filtres des campagnes EUMELI 2,3 et 5 ont été séchés dans une étuve (60°C) et conservés au sec jusqu'à leur analyse au laboratoire.*

*Le principe de la détermination des teneurs N et P de la matière retenue sur le filtre GF/F est basé sur la minéralisation de la matière organique. La minéralisation est obtenue par oxydation en présence de persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) à température de 120°C pendant 30 minutes, selon un protocole défini par Raimbault et Slawyk (1991).*

#### Mesure de la concentration de l'azote et du phosphore organiques dissous

*Des échantillons de 20 à 50 ml d'eau de mer sont recueillis dans des flacons en téflon ou en verre borosilicaté (flacon Schott) qui seront des flacons d'analyse.*

*Les échantillons sont immédiatement congelés à - 20°C.*

*Immédiate ou après décongélation rapide, l'analyse est réalisée comme suit :*

- *2.5 ml de réactif d'oxydation à base de persulfate de potassium identique à celui utilisé pour la fraction particulaire (Pujo-Pay et Raimbault, 1993 soumis) sont ajoutés à 20 ml d'échantillon. Après autoclavage à 120 °C pendant 30 minutes, on détermine la teneur en nitrate et phosphate de ces échantillons oxydés.*

*Les concentrations ainsi mesurées représentent en fait la somme des fractions minérales et des fractions organiques (dissoutes et particulaires), c'est-à-dire l'azote total et le phosphate total. La part de la fraction organique (NOT et POT) s'obtient en retranchant les concentrations de nitrate et de phosphate initialement présentes dans l'échantillon. La part de la fraction organique dissoute (NOD et POD) s'obtient en retranchant à la fraction organique totale, les concentrations en azote et phosphore particulaires.*

*Remarques : L'**ammonium** qui est également oxydé par le persulfate de potassium, n'a pas été analysé de façon réère au cours de ces campagnes. Les valeurs de NOD incluent donc l'ammonium qui peut être présent dans la couche superficielle. Les quelques dosages effectués, ont révélés que les teneurs sont indétectables au site oligotrophe ( $<0.05 \mu\text{M}$ ) et négligeables au site mésotrophe ( $\sim 0.1 \mu\text{M}$ ). La part due à l'ammonium représente au maximum 2% de l'azote organique dissous et ceci uniquement dans la couche superficielle. Au dessous de 250 m, l'ammonium est complètement absent.*

Début de doc.

---

*(Extraits du rapport EUMELI - résultats des mesures : partie méthodologie présentés par Mireille PUJO-PAY et Patrick RAIMBAULT)*