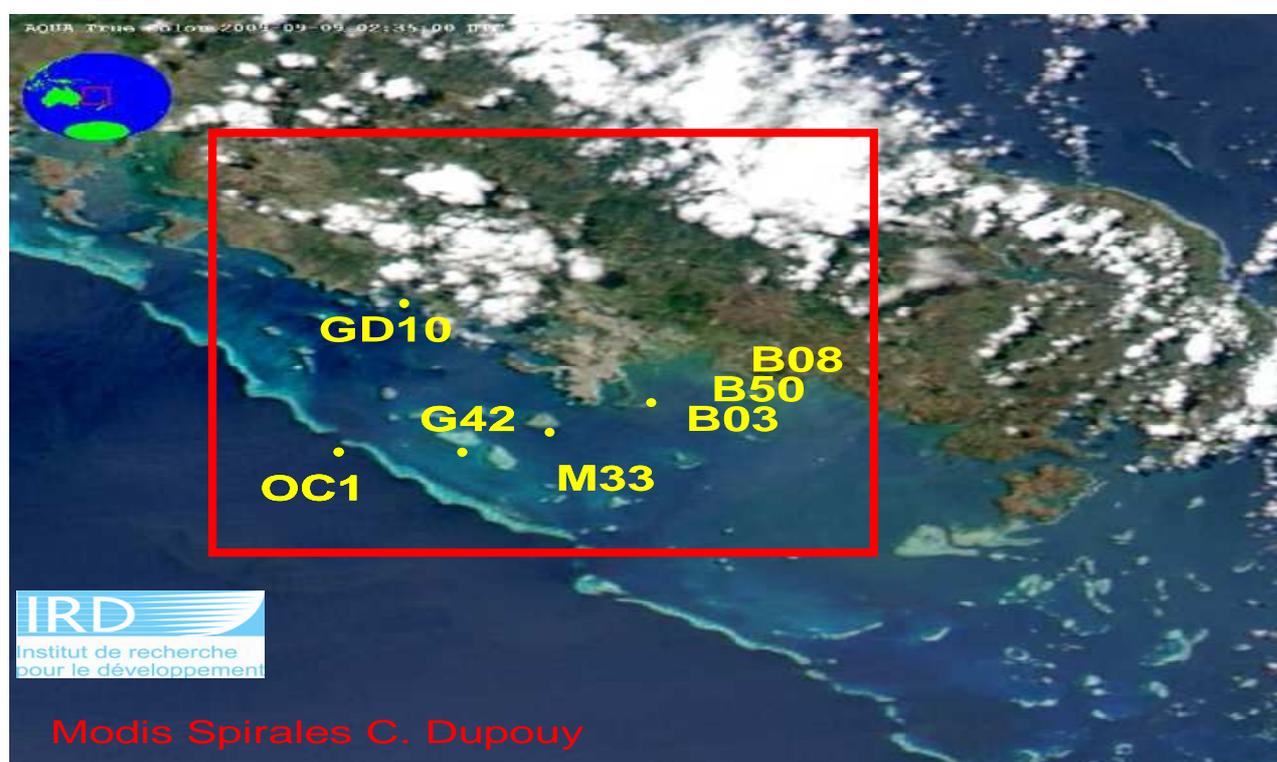


## Rapport de stage

Réalisé par : LAIGNEL Harald

2<sup>ème</sup> année d'IUT Génie Biologique de Brest

Mesures de la matière en suspension (MES) et de la matière organique dissoute colorée (CDOM) dans le lagon Sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie et à l'aquarium de Nouméa



Sous la direction de : DUPOUY Cécile

Tutrice : SEGUINEAU Catherine

effectué du 28 avril au 4 septembre 2009

à

**IRD centre de Nouméa**

101, promenade Roger Laroque- Anse Vata ; BP A5 98848 Nouméa cedex ;

NOUVELLE CALEDONIE

Tel : (687) 26 10 00 Fax : (687) 26 43 26



## REMERCIEMENTS :

Je tiens tout d'abord à remercier Cécile DUPOUY pour m'avoir permis de faire un stage à ses côtés au sein de l'Institut de la Recherche pour le Développement de Nouméa. Pour sa disponibilité, ses conseils avisés tout au long de mon stage et sa bonne humeur journalière.

Je tiens également à remercier Philippe Gérard, technicien chimiste, pour la gestion du laboratoire de Chimie Marine et ses instructions précieuses relatives à l'utilisation des différents appareils de mesure et Jérôme Lefèvre, Ingénieur Informaticien, pour les images satellites.

Je remercie ma tutrice, Catherine Segueineau, pour ses conseils et son aide tout au long de mon stage. Et merci à toute l'équipe pédagogique de l'IUT de Brest et notamment Yvonne Pennec pour son soutien actif quant à l'obtention de mon stage.

Un grand merci aux capitaines du *Coris*, Sam, Napo et Miguel, grâce à qui les sorties en mer pour les différents prélèvements ont été possibles. Merci à John Butscher de m'avoir fait participer au projet sur la croissance des bénitiers (projet HOBELCO).

Et enfin merci à tout le personnel de l'IRD pour son accueil chaleureux et aux stagiaires pour les bons moments passés ensemble.



## SOMMAIRE :

REMERCIEMENTS :	3
Liste des figures :	6
AVANT-PROPOS :	7
1. L'institut de Recherche pour le Développement :	7
2. L'établissement IRD de Nouvelle-Calédonie :	7
3. L'Unité Mixte de Recherche 213 (UMR 213) : Laboratoire d'Océanographie Physique et Biogéochimique (LOPB) :	8
I/ INTRODUCTION :	9
I-1. Projets VALHYBIO et VALHYSAT :	9
I-2. La matière organique dissoute colorée et la matière en suspension :	11
I-3. Projet HOLBECO :	12
II/ MATERIEL ET METHODE :	12
II-1. Présentation du site d'étude :	12
II-2. Echantillonnage :	14
II-2-1. Suivi mensuel VALHYBIO (VALidation HYperspectrale BIOgéochimique) :	14
II-2-2. Echantillonnage pour l'aquarium et l'ilot Larégnère :	16
II-2-2. Préparation des échantillons :	16
II-2-3-a. Echantillons suivi mensuel VALHYBIO :	16
II-2-3-b. Echantillons HOLBECO aquarium/Larégnère :	17
II-3. Techniques de mesures :	18
II-3-1. Spectrophotométrie au Perkin Elmer lambda 20 :	18
II-3-1-a. L'appareil :	18
II-3-1-b. Précautions de propreté :	18
II-3-1-c. Choix de l'eau de référence :	19
II-3-1-d. Détermination du coefficient d'absorption :	20
II-3-2. Détermination par pesée de la matière en suspension (MES) :	20
II-3-2-a. Micro Balance Perkin Elmer AD 4 autobalance :	20
II-3-2-b. Limites de mesures :	21
II-3-2-c. Calcul de la matière en suspension (MES) :	22
III/ RESULTATS :	22
III-1. Poids sec suivi mensuel VALHYBIO et HOLBECO :	22
III-2. Matière organique dissoute colorée (CDOM) VALHYBIO :	25
IV/ DISCUSSION ET CONCLUSION :	27
LEXIQUE :	29
BIBLIOGRAPHIE :	30
Table des annexes :	33

## Liste des figures :

Figure 1 : Carte des lagons Sud et Sud -Ouest de Nouvelle Calédonie (Base de données CAMELIA, P. Douillet)

Figure 2 : Sonde Conductimetry, Temperature, Density (CTD)

Figure 3 : Hydrosat-6

Figure 4 : Disque de Sechhi

Figure 5 : Bouteille Niskin

Figure 6 : Ilot Larégnère

Figure 7 : Balance de précision Perkin Elmer AD4 autobalance

Figure 8 : Régression entre deux concentrations de matières en suspension à quelques mois d'intervalles

Figure 9 : Suivi mensuel de la matière en suspension à la station M33 en fonction de la date

Figure 10 : Suivi mensuel de la matière en suspension à la station G003 en fonction de la date

Figure 11 : Suivi mensuel de la matière en suspension à la station OC1 en fonction de la date

Figure 12 : Suivi mensuel de la matière en suspension à la station GD10 en fonction de la date

Figure 13 : Suivi mensuel de la matière en suspension GD10 et Larégnère avec suivi de la température en fonction de la date

Figure 14 : Suivi mensuel de la concentration en MES de Larégnère et de l'aquarium en fonction de la date de prélèvements

Figure 15 : Absorption du CDOM sortie 18mai2010 en fonction de lambda (blanc EAF)

Figure 16 : Absorption du CDOM sortie 18mai2010 en fonction de lambda (blanc EMF)

## **AVANT-PROPOS :**

### **1. L'institut de Recherche pour le Développement :**

Créé en 1944, l'Institut de Recherche pour le Développement est un établissement public français à caractère scientifique et technologique de plus de 2200 agents, placé sous la double tutelle des ministères chargés de la Recherche et de la Coopération, respectivement présidé par Jean-François Girard, Conseiller d'Etat, et dirigé par le Professeur Michel Laurent. Il remplit les missions fondamentales de Recherche, Expertise et Valorisation, Soutien et Formation, Information scientifique.

Ses programmes de recherche scientifique sont centrés sur l'étude des relations entre l'homme et son environnement. Leur objectif est de contribuer au développement durable.

L'institut emploie environ 2200 personnes et dispose de 36 implantations situées essentiellement dans la zone intertropicale.

### **2. L'établissement IRD de Nouvelle-Calédonie**

L'IRD de Nouvelle Calédonie, basé à Nouméa, possède aujourd'hui 13 unités de recherche et 5 unités de service qui regroupent de nombreuses disciplines scientifiques : océanographie, écologie marine, géologie, etc. Environ 200 personnes travaillent au sein du centre IRD dans les différents départements de recherche.

L'évolution du centre est marquée par la mise en place de 13 Unités de Recherche (UR) et de 5 Unités de Service (US) en Nouvelle-Calédonie qui sont rattachées aux différents départements. Les unes ont pour finalité d'accroître les connaissances scientifiques de la zone intertropicale, tandis que les autres ont pour mission de valoriser les résultats de la recherche en répondant aux demandes d'expertise des partenaires locaux.

### **3. L'Unité Mixte de Recherche 213 (UMR 213) : Laboratoire d'Océanographie Physique et Biogéochimique (LOPB)**

L'UMR 213 est rattaché au Département Milieux et Environnement. Elle s'intéresse aux mécanismes de transport et de transformation des apports en particules responsables de l'eutrophisation\* et des apports en métaux potentiellement toxiques.

Les états insulaires du Pacifique sont soumis à de profondes mutations économiques qui ont de fortes implications sur l'équilibre de l'environnement côtier. Tout en identifiant des questions scientifiques actualisées, LOPB, s'inscrit dans le prolongement de la dynamique de recherche mise en œuvre depuis 1996 sur le thème général de l'influence des activités humaines sur les écosystèmes côtiers et tropicaux.

Le laboratoire de chimie marine de l'UMR permet l'ensemble des analyses chimiques et biologiques indispensables à la connaissance du milieu lagunaire.

Ce laboratoire dispose notamment d'une filtration pour une eau Mili-Q de qualité garantie sans carbone\*, d'un fluorimètre (Trilogy), d'un autoanalyseur Technicon pour la mesure des sels nutritifs, d'un analyseur de CHN (carbone, hydrogène, azote) Perkin Elmer, d'une microbalance, de deux spectrophotomètres UV-Visible Perkin Elmer et Beckman Coulter, d'un spectrophotomètre ULTRAPATH, ainsi que de tout le matériel usuel de laboratoire.

# I/ INTRODUCTION

## I-1. Projets VALHYBIO et VALHYSAT :

Au cours de mon stage à l'IRD de Nouméa j'ai réalisé des travaux en participation avec deux projets distincts. Une partie s'inscrit dans les projets VALHYBIO (VALidation Hyperspectrale d'un modèle BIOgéochimique dans le lagon de Nouméa) PNTS (Programme National de Télédétection Spatiale) et VALHYSAT (VALidation HYperspectrale d'une chaîne de traitement /fusion de données SATellite à haute et moyenne résolutions) (DSI-SPIRALES de l'IRD). Le projet VALHYBIO réunit la modélisation numérique, la calibration de données satellites et le suivi biogéochimique du lagon de Nouvelle Calédonie.

Il a pour objectif le suivi spatio-temporel de la chlorophylle de surface dans le lagon de Nouvelle Calédonie. En effet la chlorophylle est un indicateur de la production de phytoplancton, base de la chaîne alimentaire. Ce suivi spatio-temporel s'effectuerait grâce aux images satellites de couleur de l'eau. La connaissance de la répartition et des variations spatio-temporelles de la chlorophylle est cruciale pour comprendre les écosystèmes marins et le cycle océanique du carbone. Ce suivi permettrait une meilleure observation des pressions qui s'exercent sur le lagon (urbanisation, mines de nickel à ciel ouvert).

Les chercheurs du LOPB au sein de l'IRD Nouméa ont développé des modèles biogéochimiques et physiques du fonctionnement de l'écosystème du lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie. Le modèle utilisé actuellement prend en compte le vent, la marée, la bathymétrie, la température et calcule l'élévation de surface, les coefficients de diffusion et les champs de courants. Il prend en compte les apports fluviaux et anthropiques, les échanges océan-atmosphère et l'évolution de la matière inorganique.

Le but ultime est donc la surveillance des écosystèmes lagunaires grâce aux observations satellitaires. Il permettrait également de valider et d'améliorer les modélisations du fonctionnement biogéochimique du lagon.

Pour cela, on utilise les données de chlorophylle de surface issues des satellites MODIS et SeaWiFS. Les mesures effectuées par les satellites sont basées sur l'absorption et la réflexion du spectre solaire par la chlorophylle. Or, l'effet de la réflexion solaire sur les fonds marins est pour l'instant difficile à quantifier. La couleur du fond perturbe non seulement l'estimation de la chlorophylle mais également celle des matières en suspension. De plus les

substances dissoutes (CDOM) ou en suspension (MES) dans les masses d'eau faussent également les mesures satellitaires de chlorophylle.

Pour calculer par satellite les concentrations en chlorophylle réelles, il faut utiliser de nouveaux algorithmes de calcul. La connaissance des caractéristiques optiques de la colonne d'eau est donc nécessaire pour calibrer les données satellitaires. Les données d'optique et de pigments servent pour élaborer un algorithme de calcul de la chlorophylle plus adapté aux eaux lagunaires que l'algorithme classique élaboré à partir de données des eaux du large. Actuellement, les estimations de la chlorophylle sont raisonnablement précises au large. Cependant, en zone côtière, l'estimation par satellite apparaît plus complexe et imprécise et nécessite des algorithmes spécifiques.

En effet, plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer les limites du modèle :

- Dans les zone côtières, les propriétés optiques des eaux sont fortement influencées par la proximité des fonds et la présence de particules d'origine terrigène ou/et anthropique. L'effet de fond n'est pas pris en compte dans le modèle. Pour une mesure correcte de la chlorophylle de surface dans un lagon peu turbide et peu profond par un satellite, il faut s'affranchir de la réflexion des fonds marins qui perturbe les mesures (Dupouy et al, 2008 ; 2010).
- A l'aide des mesures *in-situ*, il a été déduit que la chlorophylle n'est pas homogène dans le lagon. Cette hétérogénéité n'est également pas prise en compte par le modèle.

Le projet VALHYSAT (VALidation HYperspectrale d'une chaîne de traitement /fusion de données SATellitaires à haute et moyenne résolutions) est le complément du projet VALHYBIO.

Il a pour objectif de comparer les données *in-situ* issues du projet VALHYBIO ainsi que les données antérieures avec les données satellites de la couleur de l'eau acquises par les satellites défilants de la NASA SeaWiFS et MODIS entre 1997 et 2010. Le but est de valider les algorithmes de calcul de la chlorophylle dans le lagon. Les résultats vont servir pour la modélisation de ce lagon.

Le projet SPIRALES (avec Jérôme Lefèvre, Ingénieur Informaticien IRD Nouméa) permettra la construction de la base de données satellites qui va servir pour le projet VALHYSAT.

Le but à plus long terme est de construire une base de données corrigées de la chlorophylle lagunaire satellitale validées sur le lagon de Nouvelle Calédonie en collaboration avec l'Unité Espace dans le cadre du futur projet GOPS (Grand Observatoire du Pacifique Sud).

## I-2. La matière organique dissoute colorée et la matière en suspension :

Dans le cadre de ces deux projets j'ai réalisé deux types particuliers de mesures :

- la mesure de la fraction colorée des composés organiques dissous dans l'eau de mer, ou CDOM (Colored Dissolved Organic Matter) encore appelée « substances jaunes » ou « yellow substances », définie comme l'absorbance de l'eau de la fraction inférieure à 0.2  $\mu\text{m}$ .

Le CDOM est l'un des paramètres qui influence fortement la mesure de chlorophylle\* par le satellite. En effet, le CDOM absorbe la lumière solaire aux mêmes longueurs d'onde (200-500 nm) que la chlorophylle (maximum d'absorption à 440 nm). Il est donc capital de pouvoir le mesurer précisément afin de calibrer les données satellites de couleur de l'eau. Car, la chlorophylle de surface est estimée à partir de rapports de réflectances de la mer aux canaux 412, 442, 490, 510 et 550 nm. Le CDOM (ou MODC) est défini comme une partie des substances organiques (matière organique dissoute DOM) qui absorbent la lumière dans l'ultraviolet et le bleu et passe à travers un filtre de diamètre de pore égal à 0.2 $\mu\text{m}$  (Bricaud et al., 1981 ; Kirk, 1994). Par conséquent, sa concentration et ses propriétés optiques peuvent avoir une influence sur la couleur des océans. La composition exacte du CDOM varie mais reste peu connue. On sait seulement que les substances humiques\* (acide humique et acide fulvique) sont les principaux éléments. Leur couleur varie du jaune au marron, c'est pourquoi ils sont appelés « yellow substance » ou « Gilvin ».

La matière organique dissoute colorée est omniprésente dans le milieu marin et joue un rôle important dans les processus biochimiques et en particulier dans le cycle du carbone (Blough and Del Vecchio 2002).

La production *in situ* de CDOM provient de la dégradation de la matière organique particulaire dans les eaux côtières, mais aussi de l'activité photosynthétique des macroalgues et de la diffusion passive des cellules algales. D'autres études ont montré également que les bactéries et le phytoplancton peuvent être une source de CDOM en milieu océanique (Carder et al, 1991; Nelson et al, 1998 ; 2004 ; 2007).

En surface, le CDOM subit la photo-altération: le rayonnement solaire casse les grosses molécules organiques en plus petites qui sont ensuite supprimées par la communauté microbienne (Miller and Moran, 1997).

- la teneur en matières en suspension des eaux de surface, déterminée par la mesure du poids sec d'une quantité délimitée d'eau filtrée. Le poids sec est une mesure aisée de la quantité

totale de matières en suspension. Elle peut être utilisée pour calibrer les sondes automatiques de turbidité des CTD. Elles donnent une indication précieuse sur la charge en particules totale du lagon par rapport au large et serviront à calibrer les mesures satellites car la MES modifie la réflectance au canal vert (550nm). Les matières en suspension comprennent des particules organiques et minérales transportées dans la colonne d'eau et qui sont susceptible d'influencer la mesure de la chlorophylle.

Le but est donc de réaliser des mesures de CDOM et de MES (matière en suspension) qui serviront à vérifier s'il existe une coïncidence entre ces deux mesures et celle de la chlorophylle a de surface. Et ainsi permettre de créer un nouvel algorithme de calcul pour le satellite qui enlève l'effet du CDOM et des MES dans le calcul de la chlorophylle de surface.

### **I-3. Projet HOLBECO :**

L'autre projet auquel j'ai participé est le projet HOLBECO, financé par le programme national EC2CO de l'INSU (Directrice : Claire Lazareth, LOCEAN, Paris, Co-I : Cécile Dupouy). C'est un projet qui consiste en l'étude du suivi des conditions expérimentales des bénitiers et de différentes espèces de coraux. Il recrée les conditions in situ à l'aquarium à Nouméa afin de suivre plus facilement l'évolution de différents paramètres dans le milieu. Le but est d'observer si la croissance journalière des bénitiers est liées aux différents facteurs environnementaux (salinité, température, conductivité, ph, chlorophylle...). Et ainsi de pouvoir appliquer les résultats pour la reconstruction des paramètres enregistrés dans la coquille du bénitier pour les périodes clés du passé. Les prélèvements sont donc effectués in situ à côté de l'îlot Larégnère et à l'aquarium de Nouméa (où l'eau est prélevée dans la Baie des Citrons jouxtant Nouméa).

## **III/ MATERIEL ET METHODE :**

### **II-1. Présentation du site d'étude**

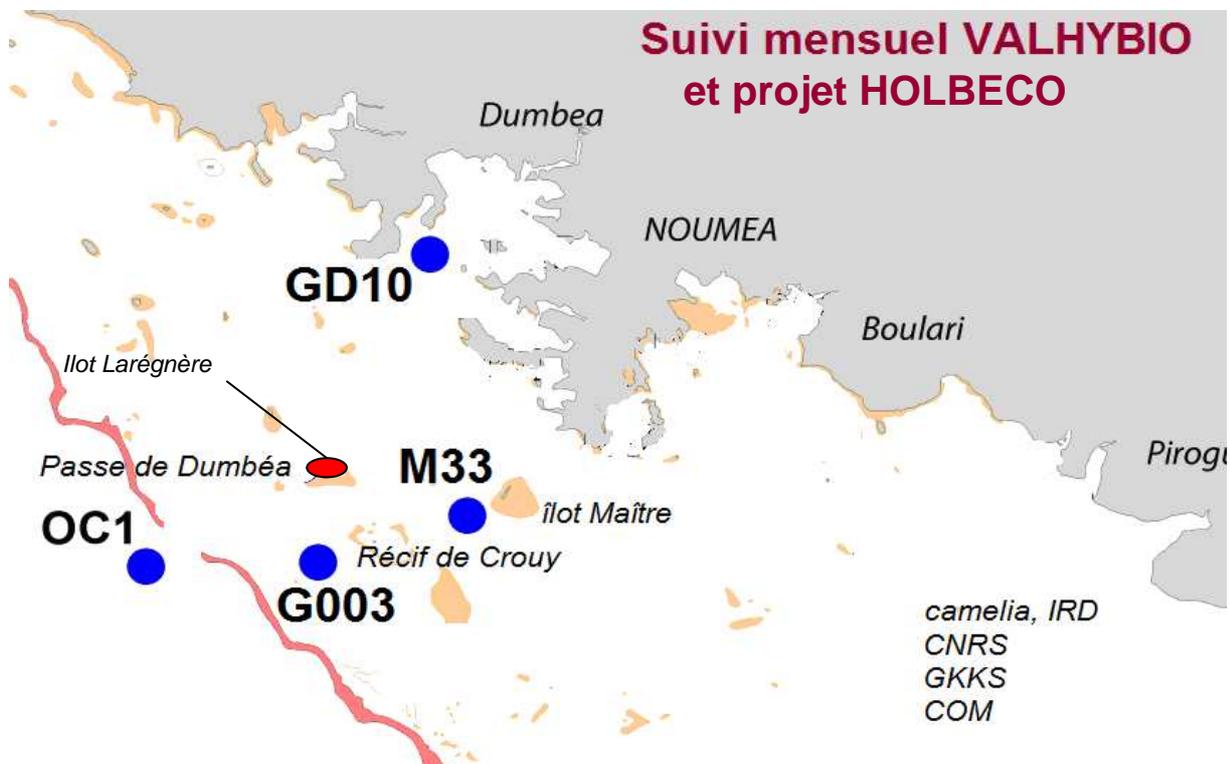
Le lagon de Nouvelle Calédonie (figure 1) est une zone sensible car située en zone tropicale, oligotrophe\*, et soumise à des apports anthropiques d'origine minière (métalliques, sédimentaires) et urbaine (sels nutritifs), ainsi qu'aux aléas climatiques (cyclones, cycle El

Nino/La Nina avec alternance de périodes de sécheresse et de fortes pluies). Il est cerné par une barrière corallienne interrompue par d'étroites passes permettant des échanges avec l'océan du large et forme une zone de transition vers l'océan ouvert.

Dans sa partie sud, il comprend pour un tiers de sa surface des récifs coralliens de profondeur variable (entre 20 et 40 mètres) où la chlorophylle vue par satellite est forte, de nombreuses passes où peuvent se produire des échanges, enfin une zone ouverte sur le large où les images satellites (figure 1) montrent des phénomènes d'enrichissement importants près des récifs côté océanique (upwelling) sous l'effet des vents alizés.

Dans sa partie sud-ouest, il comprend des milieux optiquement bien distincts : les baies peu profondes (10m) à fort temps de résidence où les concentrations en chlorophylle sont statistiquement les plus élevées, le milieu de lagon à faible temps de résidence, soumis aux apports du large et à bathymétrie variable (20 m en moyenne à 50 m dans les canyons profonds), et enfin les fonds blancs situés derrière la barrière corallienne.

Figure 1 : Carte des lagons Sud et Sud -Ouest de Nouvelle Calédonie (Base de données CAMELIA, P. Douillet)



## II-2. Echantillonnage

### II-2-1. Suivi mensuel VALHYBIO (VALidation HYperspectrale BIOgéochimique)

La projet VALHYBIO comporte un suivi mensuel au niveau de quatre stations situées sur différents types de fonds du lagon depuis 2008:

-**OC1** en océan ouvert derrière la passe de Dumbéa, qui entaille le récif barrière et est associée à la rivière de la Dumbéa. Point où l'algorithme du satellite s'applique directement. Cette station sert de référence puisque l'eau est bleue marine\*.

-**G003** à Crouy, dans le lagon proche de la barrière récifale où le sable est blanc.

-**M33** au milieu du lagon, à proximité de l'îlot Maître, au dessus de sable gris.

-**GD10** en baie de Dumbéa soumise aux rejets miniers et peu profonde (10 m), fonds vaseux, où l'eau est verdâtre

(cf figure 1)

En juillet 2009 les stations B03, B08 et B50 ont été rajoutées. Situées en baie de Boulari, elles sont soumises aux rejets agricoles et terrigènes apportés par la rivière des Pirogues.

Le suivi mensuel est effectué sur les quatre stations citées ci-dessus car les fonds étant différents dans le lagon, les mesures satellites seront différemment influencées. Ce suivi est effectué chaque mois sur une période de 3ans afin d'observer l'évolution des

différents paramètres en fonction des cycles saisonniers et des variations climatiques.

A bord du navire *Coris* de l'IRD, différents types de mesures sont effectués sur la colonne d'eau. Les mesures de salinité, température, profondeur, fluorescence de la chlorophylle sont effectuées à l'aide de deux profileurs CTD\* (Conductimetry, Temperature, Density). On obtient ainsi, pour chaque station hydrologique, des profils verticaux de ces différents paramètres.

Tandis que le coefficient de rétrodiffusion est mesuré à l'aide du profileur *Hydroscat-6* \*. Le signal est mesuré à un angle de 140° aux longueurs d'ondes mesurées par le satellite (440, 488, 510, 550, 620 et 660 nm).

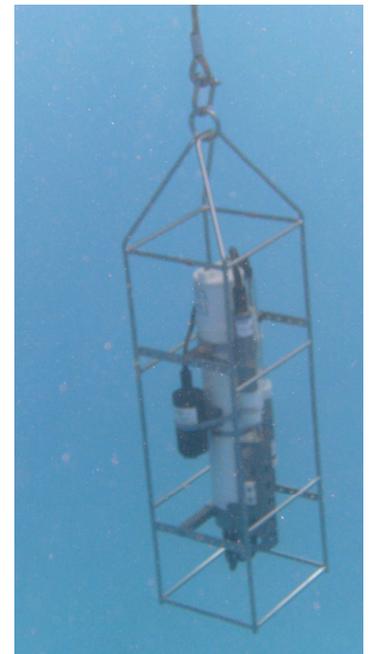


Figure 2 : Sonde Conductimetry, Temperature, Density (CTD)

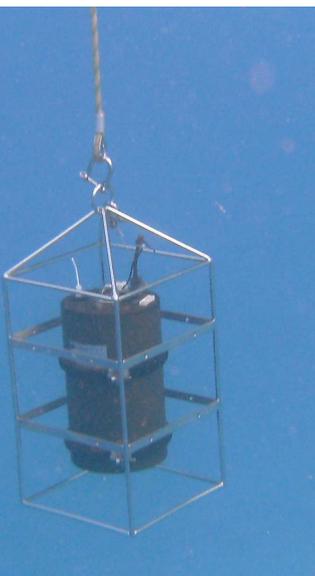
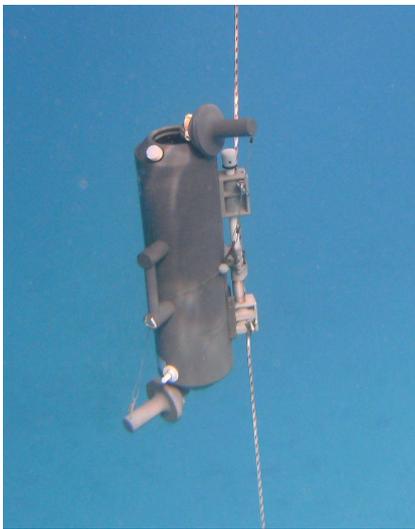


Figure 3 : Hydroscat-6

De plus, la profondeur de disparition de la lumière est déterminée grâce au disque de Secchi. Le disque est descendu avec une corde graduée tous les mètres et la profondeur, à laquelle il n'est plus perçu, est notée. Cette profondeur sera ensuite utilisée pour calculer le coefficient d'atténuation de la lumière.



*Figure 4 : Disque de Secchi*



*Figure 5 : Bouteille Niskin*

Les prélèvements d'eau sont effectués à la profondeur de 3m grâce à l'utilisation d'une bouteille NISKIN de 5l. Celle-ci est constituée d'un cylindre en PVC muni d'un bouchon à chaque extrémité. Elle est placée sur un bout alourdi par un poids et descendue en position ouverte. La fermeture à distance est assurée par le déclenchement d'un mécanisme sous le choc d'un messenger (masse métallique) qui coulisse le long du bout.

L'eau ainsi prélevée est stockée à l'abri de la lumière dans quatre bouteilles de 5L en polyéthylène (NALGENE) pour chaque station, en attendant les filtrations en laboratoire. Les opérations de filtrations s'effectuent à la fin de chaque sortie journalière afin de minimiser les effets de dégradation bactérienne du matériel particulaire.

## **II-2-2. Echantillonnage pour l'aquarium et l'ilot Larégnère**

Les prélèvements pour le projet HOBELCO sont réalisés à deux endroits différents :

- à l'ilot Larégnère (fonds d'herbier)
- à l'aquarium de Nouméa, dans un bassin contenant deux espèces différentes de bénitiers et différentes espèces de coraux



*Figure 6 : Ilot Larégnère*

De l'eau est prélevée dans un flacon de 100mL pour tester la salinité, dans un flacon de 500mL pour tester le pH (ajout de 100 $\mu$ L d'HgCl<sub>2</sub> pour stabiliser l'eau), et deux flacons Nalgène de 5L sont remplis pour les analyses en laboratoire. Le pH, la salinité, la conductivité et la température sont également testés directement in situ avec respectivement, une sonde pH/température (« pHep » by HANNA) et une sonde YSI 30 Salinity/Conductivity/Temperature.

Les prélèvements sont effectués à des fréquences différentes :

- une fois par semaine pour l'aquarium
- une fois par mois pour l'ilot Larégnère (coût de la sortie en mer important)

## **II-2-2. Préparation des échantillons**

### **II-2-3-a. Echantillons suivi mensuel VALHYBIO**

Au laboratoire de chimie marine de l'UMR LOPB, les différents prélèvements d'eaux sont filtrés (sur 0.7  $\mu$ m, filtres GF/F Whatmann) afin de récupérer la chlorophylle, les phycoérythrine, le carbone organique particulaire total, et la matière particulaire en suspension (filtres GF/F Millipore de porosité 0.4  $\mu$ m). Enfin, l'eau est filtrée sur des filtres en polycarbonate Millipore de porosité 0.2  $\mu$ m pour le CDOM (la filtration permet de séparer la matière particulaire des éléments dissous). De l'eau non-filtrée est également récupérée pour mesurer ultérieurement les nutriments (nitrates, nitrites et phosphates) sur un autre appareil. Toutes les analyses sont faites au laboratoire de chimie de CAMELIA à l'IRD Nouméa. Seuls les filtres pour l'analyse du pigment phycoérythrine (des cyanobactéries picoplanctoniques ou filamenteuses) sont envoyés à l'Observatoire Océanologique de Banyuls (Jacques Neveux) où les concentrations en pigments seront dosées par spectrofluorimétrie (méthode J. Neveux et F. Lantoine).

L'absorbance du CDOM est mesurée tout de suite au spectrophotomètre *Perkin Elmer lambda 20*. S'ils ne peuvent être passés de suite au spectrophotomètre il convient donc de les stocker à l'abri de lumière et au froid (4°C). En effet la lumière et la température peuvent influencer sur la mesure des concentrations en CDOM. Pour pouvoir les analyser ultérieurement il faut les sortir du réfrigérateur et attendre qu'ils soient à température ambiante. Puis les re-filtrer car des particules se forment au bout d'un certain temps (de l'ordre de 12 à 24h) dans la bouteille bien que l'échantillon ait déjà été filtré et que le CDOM soit constitué de molécules de taille inférieure à 0.2 µm. Juste avant la mesure l'échantillon est re-filtré sur un filtre de 0.2µm (Nucléopore) à la pression d'environ 200mm/Hg. Donc il ne faut pas sortir trop d'échantillons si on n'a pas de le temps de tous les analyser dans la journée (temps de l'analyse à proprement parler et temps de filtration de l'échantillon) pour éviter des altérations du CDOM des échantillons (l'idéal étant de pouvoir les analyser directement après les prélèvements en mer).

La teneur en matières en suspension des eaux de surface est obtenue par filtration d'1L d'échantillons, additionnée en fin de filtration par 20mL de formate d'ammonium (afin d'éliminer toute trace de sel sur le filtre). Les filtres utilisés, de type Nucleopore Track-Etch Membrane Whatmann (porosité 0.45µm), sont pesés à vide (poids sec du filtre avant filtration) après passage dans une étuve à 60°C pendant 24h. Puis après la filtration des échantillons d'eau de chaque station ils sont stockés pendant au minimum 48h dans une étuve à 60° afin de les sécher. Puis ils sont pesés avec une balance de précision (Fargion and Mueller, 2000). On obtient alors le poids sec des matières en suspension en soustrayant le poids sec du filtre après filtration à celui à vide. Et enfin la concentration de matières en suspension est obtenue en divisant par le volume d'eau filtrée (normalement 1L).

### **II-2-3-b. Echantillons HOLBECO aquarium/Larégnère**

Au laboratoire de chimie marine, différentes analyses sont menées sur les échantillons ramenés.

250mL d'eau sont filtrés sur 0.7 µm, filtres Nucleopore Track-Etch Membrane Whatmann, afin de récupérer la chlorophylle. Le filtre sera ensuite stocké au congélateur à -80°C avant d'être analysé ultérieurement sur appareil spécifique.

Puis 250mL d'eau sont filtrés sur 0.45µm, Nucleopore Track-Etch Membrane Whatmann (pré-pesé), et récupérés afin de remplir un flacon Nalgène de 60mL et un flacon en verre de 35mL. Puis 30µL d'acide nitrique pur (65% ou plus) sont ajoutés afin d'éviter le développement de micro-organismes dans le flacon Nalgène. Le flacon en verre est rempli

entièrement avec l'eau filtré, il servira à détecter la présence d'isotope de l'oxygène dans l'eau (d'où la nécessité d'éviter la présence de la moindre bulle d'air dans le flacon). Les deux flacons, Nalgène et verre, seront stockés au réfrigérateur à 4-6°C.

A la suite des 250mL on filtre 2,750L d'eau sur ce même filtre qui sera ensuite stocké à l'étuve à 60°C et qui sera pesé ultérieurement afin d'en déterminer le poids sec et donc, la concentration de la matière en suspension de l'échantillon.

Enfin trois flacons Nalgène de 60mL sont remplis jusqu'au col d'eau puis stockés en chambre froide à -20°C. Ils serviront à analyser la présence des nutriments (nitrates, nitrites, et phosphates).

## **II-3. Techniques de mesures**

### ***II-3-1. Spectrophotométrie au Perkin Elmer lambda 20***

#### **II-3-1-a. L'appareil**

Le *Perkin Elmer lambda 20* est un spectrophotomètre UV/Visible classique.

Une lampe au Deutérium est utilisée pour émettre le rayonnement UltraViolet, et une lampe au Tungstène pour la lumière visible.

La précision d'absorbance de cet instrument est de  $\pm 0,003$  à 440 ; 546 et 635 nm (dans le visible) et de  $\pm 0,015$  à 257 et 350 nm (dans l'UV).

Les cuves utilisées sont des cuves en quartz de 10 cm de longueur (trajet optique). Une cuve est prévue pour l'eau de référence et reste toujours en place, l'autre est prévue pour l'échantillon.

L'appareil est relié à un ordinateur comportant le logiciel d'acquisition UVWINLAB.

On utilise une eau de référence qui permet d'établir une ligne de base - un zéro - par rapport auquel l'échantillon sera mesuré. C'est ce que l'on appelle « faire le blanc ». Puis, on mesure l'échantillon et le spectrophotomètre fait la différence entre les deux et nous donne une absorbance chiffrée.

#### **II-3-1-b. Précautions de propreté :**

Au *Perkin Elmer*, les problèmes sont nombreux. Il ne faut pas de bulles d'air dans l'échantillon. En effet car sinon la valeur de l'absorbance sera faussée car le rayon lumineux sera diffusé par l'échantillon. Néanmoins, les bulles sont relativement faciles à repérer et à éviter dans une cuve de 10 cm de long. Il faut donc verser doucement l'échantillon et attendre que les bulles d'air remontent (éventuellement le faire en tapotant légèrement la cuve). A

l'inverse, les poussières sont difficilement repérables. Elles modifient le signal en l'amplifiant. Or, les poussières présentes dans l'air finissent toujours par tomber dans la cuve. À défaut de disposer d'une salle blanche, la poussière autour du plan de travail a été éliminée au maximum. Les contenants doivent donc rester ouverts à l'air le moins de temps possible.

Il faut également que les vitres des cuves en quartz, au travers desquelles passe le rayon lumineux, soient d'une propreté impeccable. Il ne faut jamais les toucher avec les doigts. Lorsqu'elles sont sales, le spectre est négatif. Or les données négatives ne sont pas stockées avec suffisamment de précision par le spectrophotomètre pour être exploitées. Les vitres sont donc nettoyées régulièrement à l'éthanol technique 70% (qualité HPLC). Puis, il faut essuyer soigneusement les vitres au papier *Joseph* afin d'enlever toute trace d'alcool. Dans le cas contraire, le spectre prend l'allure d'une droite affine.

Entre chaque échantillon il faut également nettoyer la cuve afin d'éliminer les traces de l'ancien échantillon pour ne pas fausser la mesure du suivant. La cuve est donc rincée à l'eau Milli-Q et à l'éthanol (cf protocole du Perkin Elmer en ANNEXE 2) et rincée avec une faible quantité d'échantillon avant d'introduire l'échantillon à proprement parlé.

La répétabilité du passage d'un échantillon a été testée de deux façons :

- passage d'un même échantillon 10 fois sans le sortir de la cuve
- passage d'un même échantillon 10 fois en le sortant, nettoyage de la cuve, puis remplissage dans la cuve du même échantillon

Il est vraiment nécessaire d'avoir un maximum de propreté et d'absence d'impuretés pour les mesures de CDOM car les valeurs observées sont très faibles (de l'ordre de 0.5 d'absorbance à 440nm).

### **II-3-1-c. Choix de l'eau de référence**

J'ai décidé d'utiliser deux eaux de référence différentes afin de voir s'il y avait une variation dans la mesure du spectre d'absorption. La première est l'eau EAF ou Eau Artificielle Filtrée. Elle est créée par dissolution de 35,5g de NaCl, préalablement passé au four à 450°C pendant une nuit, dans 1L d'eau milli Q filtrée. Cette EAF permettrait d'éliminer l'effet, si effet il y a, du sel sur le spectre d'absorption du CDOM (Rottgers et Doerffer, 2007). Elle est filtrée sur 0,2µm avant de l'utiliser, dans le souci d'éviter la présence de particules dedans. L'autre eau utilisée comme eau de référence est l'eau Milli Q, qui est fabriquée au laboratoire de chimie marine à partir de l'eau déminéralisée et obtenue après distillation dans les colonnes échangeuses d'ions. Cette eau étant censé être ultrapure et donc sans carbone (résistivité < 7 Ohms).

### II-3-1-d. Détermination du coefficient d'absorption

Le spectrophotomètre mesure l'absorbance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. L'absorbance A est le rapport entre le flux absorbé et le flux incident. Il est relié au coefficient d'absorption par la relation suivante :

$$a = 2,303 A / L$$

avec :

a : absorbance en m-1

A : absorption,  $A = -\log_{10}T$  (T est la transmission de la lumière,  $T = I/I_0$ )

L : longueur du trajet optique

2,303 : sert à convertir le  $\log_{10}$  en ln

La concentration en CDOM est souvent exprimée à certaines longueurs d'onde pour comparaison entre différents travaux, notamment à 370 et 440 nm (440 nm étant la longueur d'onde centrale du premier canal des capteurs de couleur de l'eau SeaWiFS, MODIS et MERIS).

### II-3-2. Détermination par pesée de la matière en suspension (MES)

#### II-3-2-a. Micro Balance Perkin Elmer AD 4 autobalance

La balance de précision utilisée est constituée de deux fléaux qui sont supportés par deux piliers amovibles. Il faut au préalable faire le tarage de la balance, et ce avant chaque début de séries de pesées. Au cours des pesées il convient de regarder si le « 0 » de la balance n'a pas évolué, et le refaire le cas échéant. Le filtre à peser est placé sur le premier fléau, puis on descend le pilier doucement afin d'éviter les mouvements du fléau qui sera alors libre.

Après stabilisation le poids du filtre s'affiche à l'écran de mesure. (cf. Protocole en ANNEXE 3)



Figure 7 : Balance de précision Perkin Elmer AD4 autobalance

Ecran de lecture

Ecran de calibration

### II-3-2-b. Limites de mesures

Les limites de la mesure du poids sec dépendent de plusieurs paramètres :

- l'hygrométrie de la salle, qui va plus ou moins humidifier le filtre. Normalement cet effet est réduit au minimum car les filtres sont stockés 48h dans une étuve à 60°C et sont donc secs.

Mais il ne faut pas que le laps de temps entre leur sortie de l'étuve et leur pesée soit trop long afin d'éviter qu'ils se ré-humidifient.

- les erreurs expérimentales : présence de grosses poussières sur le filtre, de matériel organique indésirable (plancton), qualité du séchage à l'étuve.

- l'évolution du poids sec au cours du temps.

Afin de vérifier si le poids sec n'évoluait pas au cours du temps lors de leur stockage, certains filtres ont été repesés après avoir été pesés une première fois en mars 2010. Les filtres qui étaient stockés dans un dessiccateur ont été remis 48h à l'étuve. En comparant les deux pesées pour les filtres sélectionnés on obtient la régression suivante :

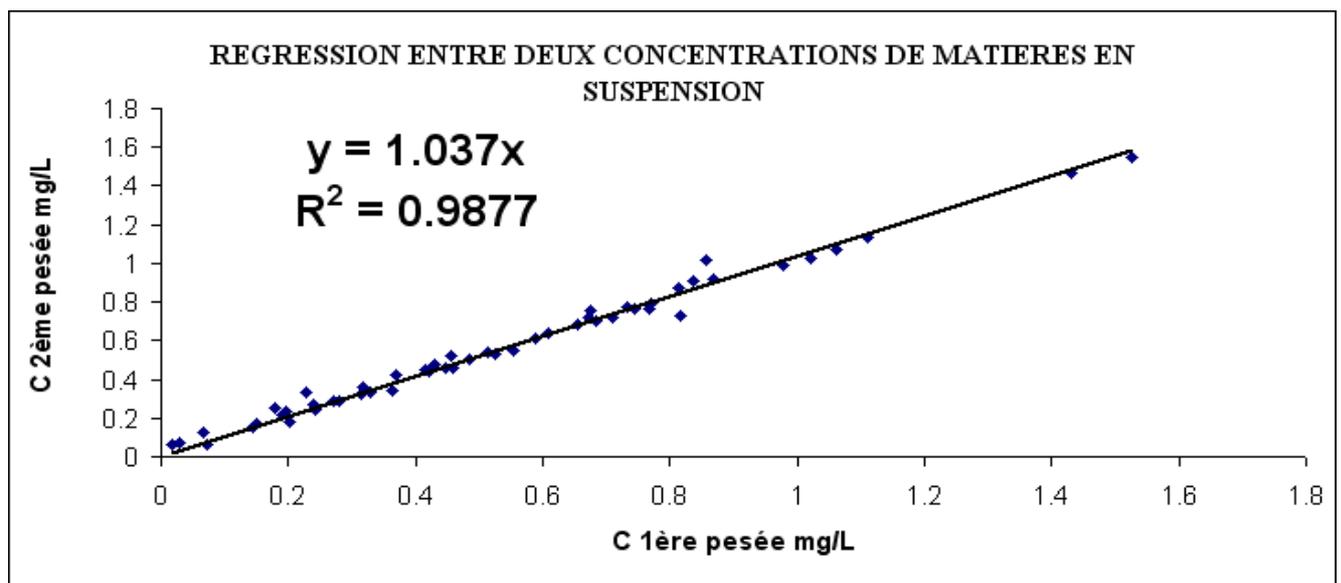


Figure 8 : Régression entre deux concentrations de matières en suspension à quelques mois d'intervalles

D'après le graphique précédent, le coefficient de corrélation est :  $R^2=0,9877$ . Cela montre que la corrélation entre les deux pesées est bonne, et donc qu'il n'y a pas d'altération du poids sec des filtres sur une durée de deux/trois mois (intervalle entre les deux pesées).

### **II-3-2-c. Calcul de la matière en suspension (MES)**

Le calcul de la MES se fait par division de la masse de poids sec présente sur le filtre par le volume d'eau filtrée sur le dit filtre. Cependant certaines valeurs de pesée sont trop faibles pour être exploitées (valeurs négatives). En effet les possibilités d'erreurs expérimentales étant nombreuses, certaines données sont négatives (poids du filtre après filtration supérieur à celui à vide) et sont donc inexploitable (cf tableau de données en ANNEXE 4). Ceci arrive plus systématiquement à la station dite « du large » où les particules sont encore moins nombreuses que dans le lagon. Ces eaux étant de type oligotrophe, il n'est pas étonnant que les poids secs soient inférieurs au mg/L. La solution serait de filtrer 2 L mais en augmentant le volume filtré, on augmente également les chances de saturation du filtre (porosité 0.4  $\mu\text{m}$ ) aux stations/dates de forte concentration en particules.

## **III/ RESULTATS**

### **III-1. Poids sec suivi mensuel VALHYBIO et HOLBECO**

Les résultats des mesures de poids sec depuis avril 2008 jusqu'à mai 2010 sont triés par station dans les graphiques suivants

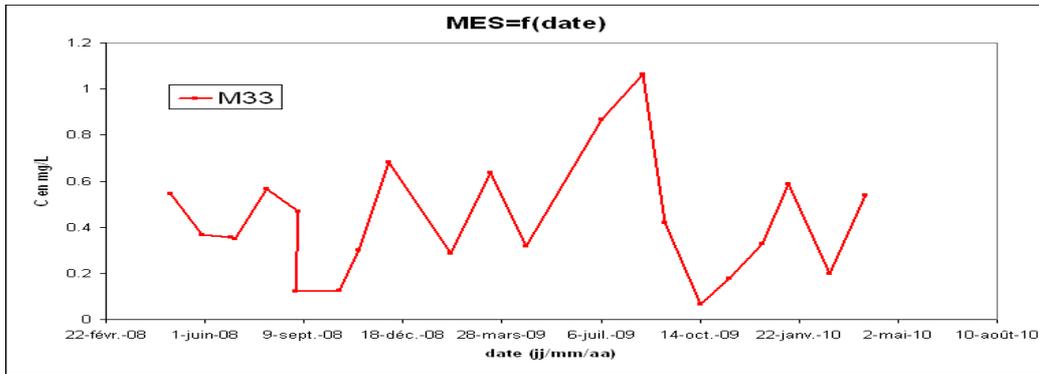


Figure 9 : Suivi mensuel de la matière en suspension à la station M33 en fonction de la date

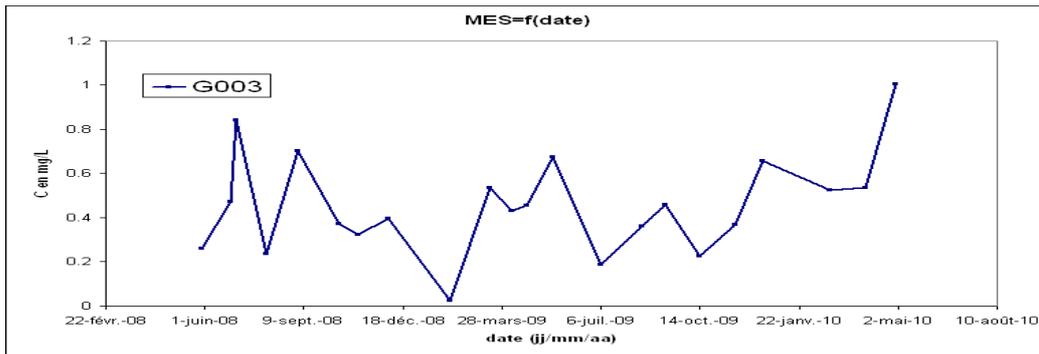


Figure 10 : Suivi mensuel de la matière en suspension à la station G003 en fonction de la date

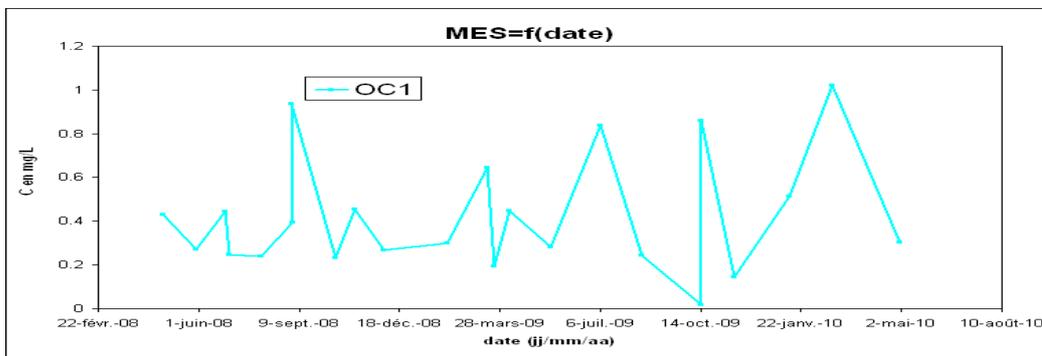


Figure 11 : Suivi mensuel de la matière en suspension à la station OC1 en fonction de la date

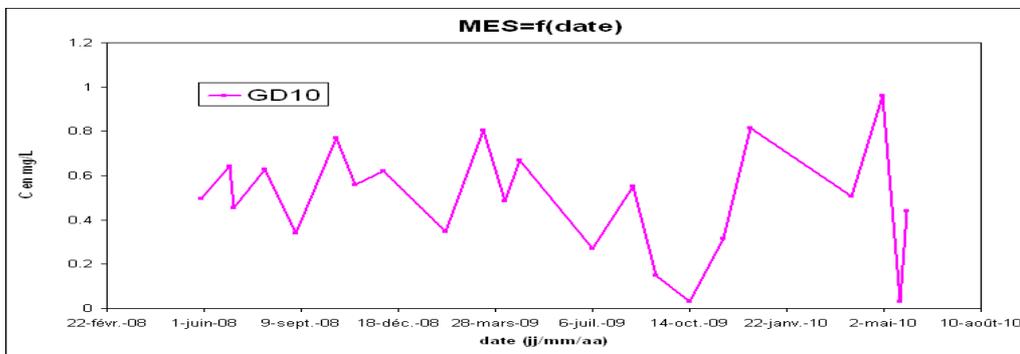


Figure 12 : Suivi mensuel de la matière en suspension à la station GD10 en fonction de la date

## Comparaison avec mesures de température et MES aquarium :

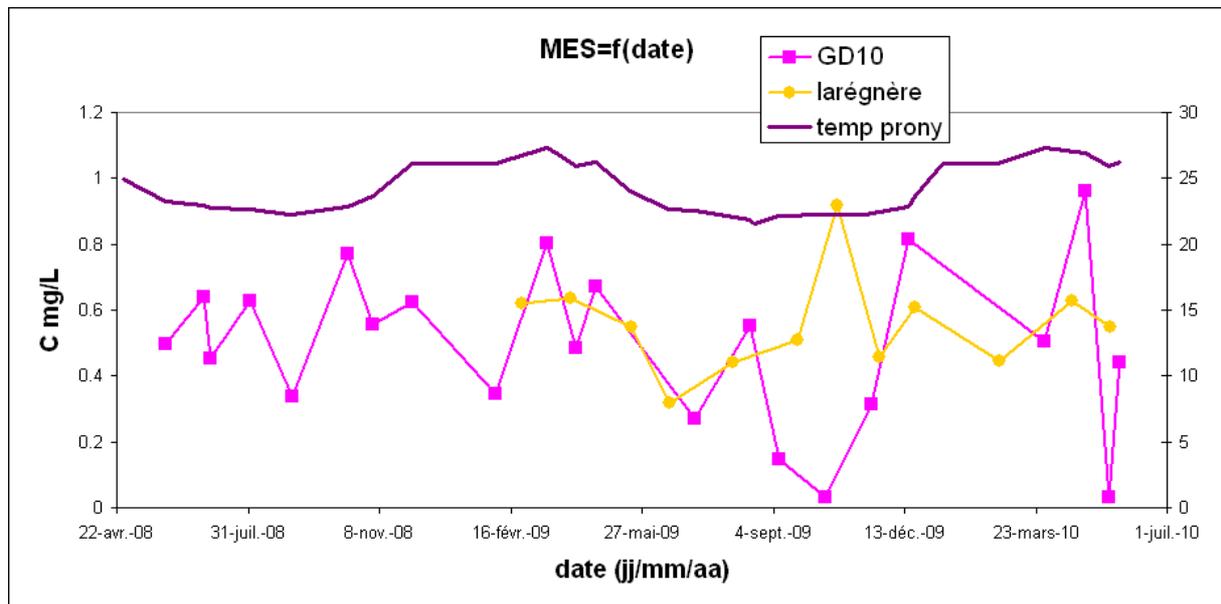


Figure 13 : Suivi mensuel de la matière en suspension GD10 et Larégnère avec suivi de la température (échelle de droite) en fonction de la date

La courbe «Prony» correspond au suivi des températures du récif du Prony se situant devant la Baie de Dumbea (cf. carte des lagons p.9). Les données obtenues s'arrêtent à septembre 2009 et le cycle est ré-utilisé pour 2010. Sur les périodes considérées ici (2008-2009), la température ne semble pas montrer de lien direct avec les variations de concentration de matières en suspension relevées aux différentes stations.

Les valeurs de MES montrent à Larégnère en octobre 2009 un pic à 0.92 mg L-1 et une chute à 0.03 mg L-1 pour GD10 (opposition de phase surprenante qu'il reste à expliquer).

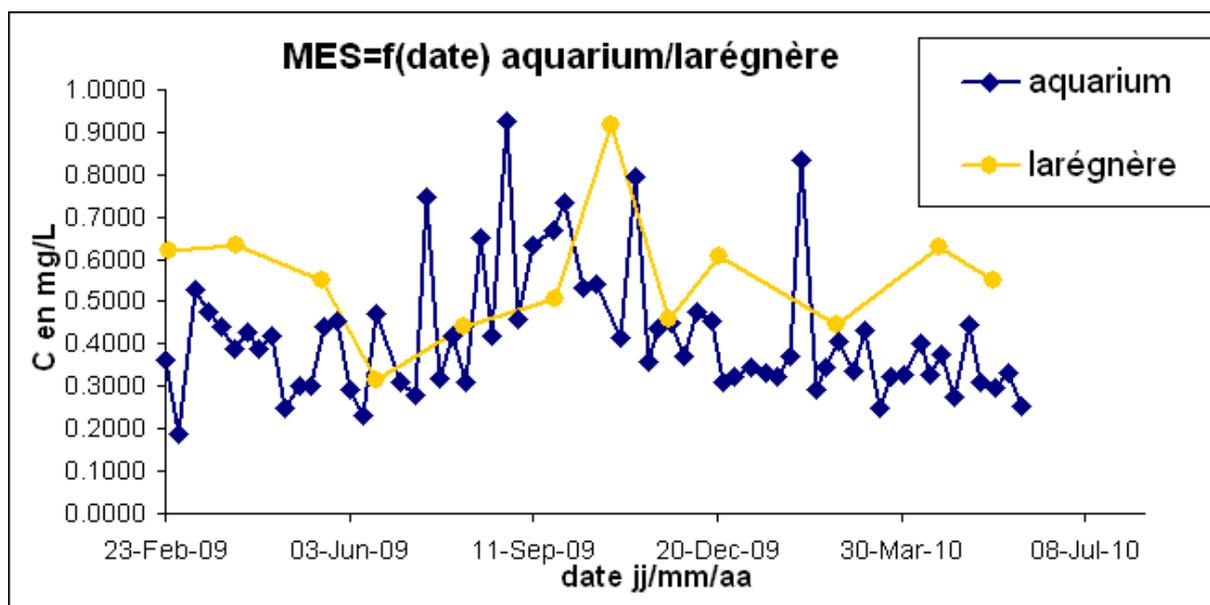


Figure 14 : Suivi mensuel de la concentration en MES de Larégnère et de l'aquarium en fonction de la date de prélèvements

Observations : Un groupe de valeurs élevées se situe entre juillet et novembre 2009 pour l'aquarium et un pic élevé en octobre 2009 pour Larégnère.

Interprétation : Cela pourrait correspondre à une élévation de la MES due à un événement spécial (hausse du vent, précipitation...).

Il est intéressant de noter que les MES de l'aquarium sont du même ordre de grandeur des MES du milieu naturel (ce qui n'est pas le cas pour la concentration en chlorophylle, voir rapport HOLBECO, Nicolas Duprey et al., juin 2010)

## III-2. Matière organique dissoute colorée (CDOM) VALHYBIO

Les mesures de CDOM ont été effectuées sur les prélèvements des différentes stations lors des deux sorties de mai 2010, directement à la suite des filtrations afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles (pas de stockage).

Les spectres (variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde) pour les différentes stations de la sortie du 18 mai 2010 sont présentés aux graphiques suivants :

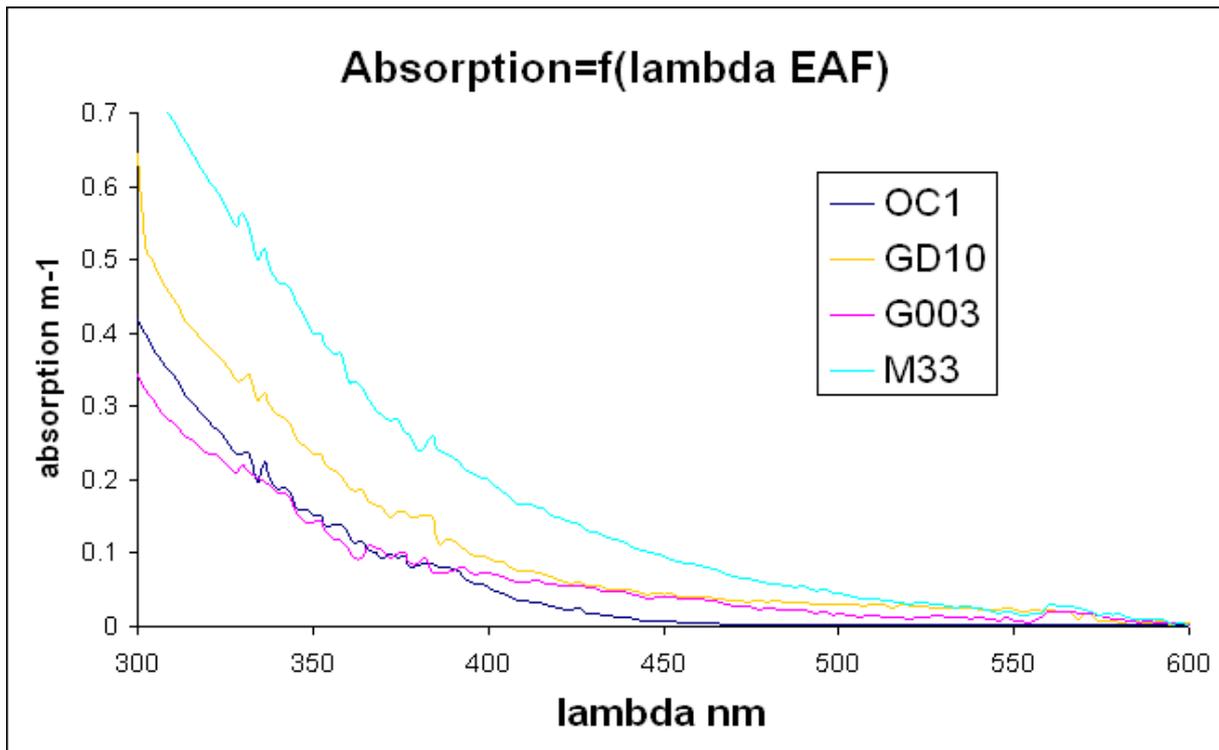


Figure 15 : Absorption du CDOM sortie 18 mai 2010 en fonction de lambda (blanc EAF)

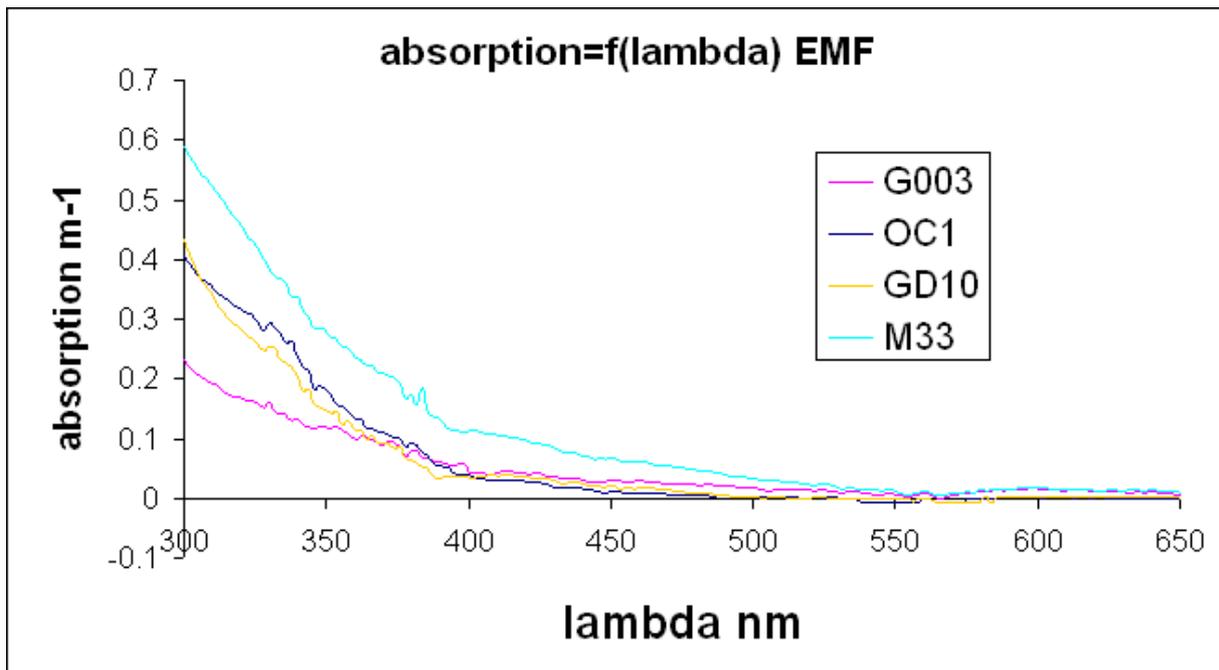


Figure 16 : Absorption du CDOM sortie 18 mai 2010 en fonction de lambda (blanc EMF)

La valeur d'absorbance à 700nm est retirée à toutes les valeurs du spectre afin de supprimer le décalage du spectre par rapport au zéro (offset\*). Certains spectres sont également corrigés car le spectrophotomètre génère un artefact de mesure (un « saut » dans l'UV). Ils ont donc été lissés manuellement.

Le graphique EAF (eau artificielle filtrée) possède des valeurs plus importantes que EMF (effet du sel). Ce dernier est donc plus indiqué pour être utilisé ultérieurement pour comparaison avec d'autres paramètres (chlorophylle en particulier). On note toutefois la difficulté de recalibrer les courbes avec une valeur nulle entre 700 et 600 nm. Cette correction doit être faite et peut générer une large incertitude aux longueurs d'onde UV et « bleues ». On note la faiblesse des concentrations obtenues par rapport à la littérature (eaux oligotrophes, Kirk, 1994) en dehors de périodes de pluies ou de vents exceptionnelles, ce qui était le cas en mai 2010.

## **IV/ DISCUSSION ET CONCLUSION :**

En ce qui concerne nos mesures mensuelles de poids sec à quatre stations dans le lagon de Nouvelle Calédonie entre 2008 et 2010, on n'observe pas d'évolution par cycle entre les stations. La température (marquant le cycle saisonnier) ne semble pas influencer directement la mesure de la MES. Il faudrait éventuellement comparer sur une période plus importante l'évolution relative de la température et de la MES. Les valeurs de MES seront alors comparées avec les valeurs de chlorophylle totale afin d'observer si celles-ci augmentent proportionnellement et durant les mêmes périodes. Ce résultat n'est pas surprenant dans le lagon de Nouvelle Calédonie où aucun paramètre ne subit de variations selon les cycles saisonniers (différents travaux PNEC Nouvelle Calédonie, actuellement sous presse dans un numéro spécial de Marine Pollution Bulletin).

Les résultats des analyses statistiques (cf. ANNEXE 5) montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les moyennes de MES pour OC1 avec toutes les stations et G003 avec toutes les stations. GD10 et M33 sont significativement différentes entre elles mais pas avec les OC1 et G003.

La mesure de poids sec est une méthode simple et efficace de quantifier la matière en suspension dans la colonne d'eau (en effet, avec la même méthode, les cartes de poids secs obtenues lors de la campagne VALHYBIO sont tout à fait en accord avec ce qui était attendu, avec fortes MES dans les panaches d'eau douce).

Les résultats d'absorption du CDOM seront traités ultérieurement en sélectionnant préférentiellement les longueurs d'onde 370 et 440nm, et ce afin de les comparer avec les valeurs de chlorophylle de surface mesurées. En effet 370nm est la longueur d'onde principale d'absorption du CDOM, et 442nm celle à laquelle le CDOM absorbe encore un peu (correspondant au canal bleu du satellite permettant de calculer la concentration de chlorophylle). Les résultats ont été difficiles à obtenir, en effet les mesures au spectrophotomètre ne permettent pas une grande précision. Cela est dû au faible trajet optique de la cuve en quartz (10cm), il faudrait utiliser une longueur de trajet optique plus grand pour obtenir une plus grande précision, ce qui peut être obtenu grâce à un système avec une fibre capillaire Ultrathin (longueur du trajet de 2 mètres). Il faudrait également pouvoir connaître avec précision l'évolution du CDOM au cours du temps, notamment lors de son stockage à -4°C, afin d'avoir les mesures les plus précises possibles. Ceci est actuellement testé en mesurant les mêmes échantillons tous les 6 mois.

## LEXIQUE

**CTD** : profileur permettant de mesurer différents paramètres physico-chimiques (la teneur en sel, la température, la concentration d'oxygène dissout, la quantité de chlorophylle, la turbidité, etc.) dans la colonne d'eau. Le système CTD est immergé dans la colonne d'eau au bout d'un câble (jusqu'à 100 m à la station OC1) et permet l'enregistrement en continu d'un profil des différents paramètres jusqu'à la profondeur souhaitée.

**Eaux bleues** : eaux océaniques oligotrophes, très peu chargées en substances nutritives et en plancton ; par extension et par abus : eau optiquement pure.

**Eutrophisation** : Détérioration d'un écosystème aquatique par la prolifération de certains végétaux, en particulier des algues planctoniques (on parle de bloom planctonique). La cause peut être le rejet d'origine anthropique de nitrates (engrais azotés par exemple), de phosphates (lessives par exemples) et de matières organiques. Les conséquences sont variables et nombreuses : prolifération des algues planctoniques et de certains types de zooplancton, modification des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau, disparition ou forte réduction du nombre d'animaux et de certains végétaux, réduction de la teneur en oxygène, etc.

**Offset** : signifie « décalage » en anglais. Ce terme désigne ici le décalage du spectre par rapport au zéro. Nous avons enlevé ce décalage en soustrayant les valeurs d'absorbance à 700 nm aux autres valeurs. Ainsi le spectre commence à zéro à partir de 700 nm.

**Oligotrophe** : Se dit d'un milieu, généralement une masse d'eau, pauvre en nutriment (substances nutritives) et en humus.

**Substances Humiques**: proviennent de l'accumulation et de la réaction chimique naturelle des sous-produits résultant de la décomposition des matières organiques.

Ces substances sont fréquentes dans les sols, les eaux de surface, les eaux usées, le compost, les sédiments marins et ceux des lacs, les tourbières, les schistes carbonneux et les lignites. Elles peuvent être divisées en trois fractions principales basées sur leur solubilité dans les acides et/ou les bases. La fraction soluble dans les acides et les bases s'appelle *acide fulvique*. Elle possède le plus faible poids moléculaire. Celle qui est soluble dans les bases mais précipite dans les acides est l'*acide humique*, enfin celle qui est insoluble dans les acides et les bases est l'*humine*.

## BIBLIOGRAPHIE :

### Articles :

- Blough, N. V. & R. Del Vecchio, 2002. Chromophoric DOM in the coastal environment. In Hansell, D. A. & C. A. Carlson (eds), *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Academic Press, San Diego: 509–540.
- Bricaud, A., A. Morel & L. Prieur, 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domain. *Limnology and Oceanography* 26: 43–53.
- Carder, K. L., S. K. Hawes, R. C. Smith, R. G. Steward & B. G. Mitchell, 1991. Reflectance model for quantifying chlorophyll *a* in the presence of productivity degradation products. *Journal of Geophysical Research* 9: 20599–20611.
- Dupouy C., Minghelli-Roman A., Despinoy M., Röttgers R., Neveux J., Ouillon S., Pinazo C., and M. Petit, 2008. MODIS/Aqua chlorophyll monitoring of the New Caledonia lagoon: the VALHYBIO project. in *Remote Sensing of Inland, Coastal, and Oceanic Waters*, edited by Robert J. Frouin, Serge Andrefouet, Hiroshi Kawamura, Mervyn J. Lynch, Delu Pan, Trevor Platt, Proceedings of SPIE Vol. 7150 (SPIE, Bellingham, WA, 2008) [7150 41] 715014, 8 pp.
- Dupouy C.,\_ Neveux J., Ouillon S., Frouin, R., Murakami H. , Hochard S., Dirberg, G., Inherent optical properties and satellite retrieval of chlorophyll concentration in the lagoon and open ocean waters of New Caledonia,. *Marine Pollution Bulletin* DOI: 10.1016 2010.06.039
- Fargion and Mueller, 2000, *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation Revision 2*
- Lazareth C., 2008, Variabilité climatique à l'HOLocène, à 6000 et 3000 ans BP, dans le Pacifique Sud Ouest déduite de l'étude conjointe des BEnitiers et Coraux (HOLBECO), projet financé par EC2CO-PNEC
- ,Miller, W.L. and M.A. Moran. 1997. Interaction of photochemical and microbial processes in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment. *Limnol. Oceanogr.* 42:1317-1324.
- Nelson, N. B., C.A. Carlson and D.K. Steinberg. 2004 Production of chromophoric dissolved organic matter by Sargasso Sea microbes. *Marine Chemistry* 89: 273-287.

- Röttgers, R., and R. Doerffer, 2007. Measurements of optical absorption by chromophoric dissolved organic matter using a point source integrating cavity absorption meter. *Limnol. Oceanography: Methods*, 126-135.

**Documents techniques :**

- Notice Perkin Elmer, Lambda 20/Lambda 40 UV/VIS spectrometers, Installation, Maintenance, System Description, Manual version A, Nov 96.

**Ouvrage:**

-Kirk, J. T. O., 1994. *Light & photosynthesis in aquatic ecosystems*, seconde édition, Cambridge University Press, p 12-15

**Rapport :**

- Marron, L,2009. Mesure de la matière organique dissoute colorée dans le lagon Sud-Ouest de Nouvelle-Calédonie : Comparaison entre les spectrophotomètres *Ultrapath* et *Perkin Elmer*  
Rapport Stage fin d'étude Intechmer.

**Sources internet :**

- [horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/.../010020260.pdf](http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/.../010020260.pdf)



## **Table des annexes :**

ANNEXE 1 : Répétabilité du Perkin Elmer lambda 20

ANNEXE 2 : Protocole opératoire pour spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 20

ANNEXE 3 : Protocole de la micro balance Perkin Elmer AD4

ANNEXE 4 : Tableau de valeurs du suivi mensuel de MES 2008-2010 obtenues par pesée à la microbalance (projet suivi mensuel VALHYBIO)

ANNEXE 5 : Tests statistiques sur les valeurs de matières en suspension des différentes stations du suivi mensuel

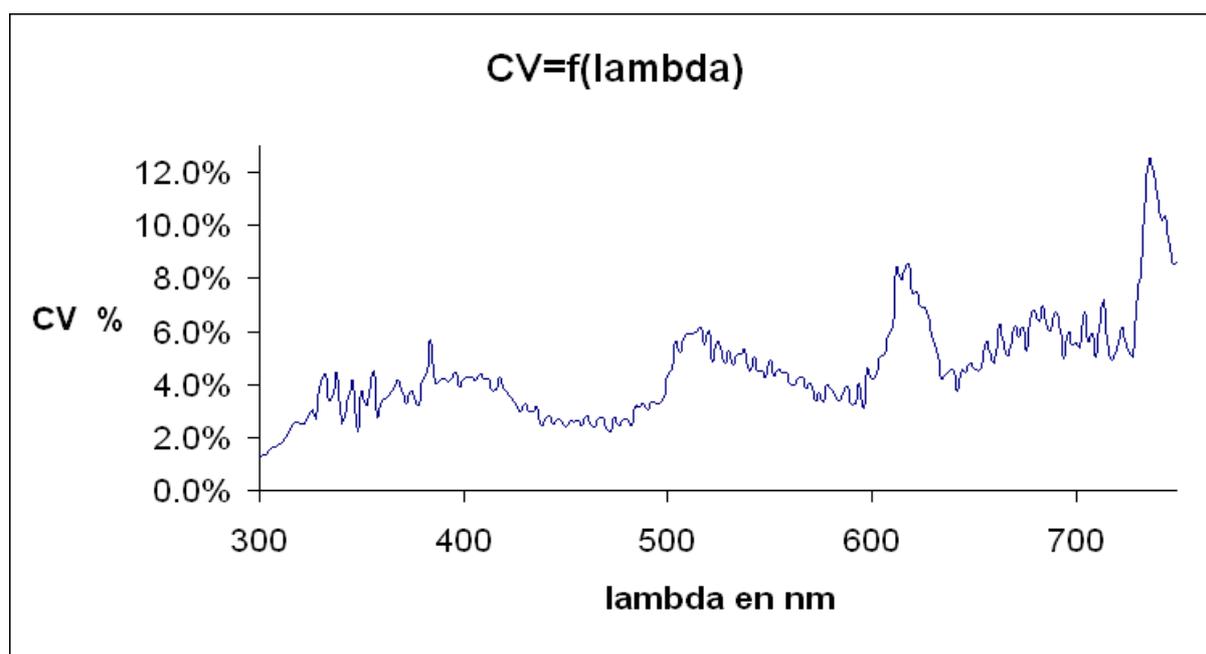
ANNEXE 6 : Tableau des valeurs statistiques pour la concentration de la matière en suspension par stations obtenues à la balance de précision

## ANNEXE 1 :

### Répétabilité du Perkin Elmer lambda 20

Afin de valider les mesures de CDOM il faut que le spectrophotomètre utilisé ne génère pas trop de variation entre chaque mesure. La répétabilité à été testée au préalable de deux façons différentes :

1) passage de l'échantillon GD10 juin 2008 sur blanc eau Mili-Q (tous deux filtrés sur 0,2 $\mu$ m avant passage)



Graphique du Coefficient de Variation en fonction de la longueur d'onde pour un même échantillon passé 10 fois au spectrophotomètre Perkin Elmer sans vidage de la cuve (référence eau Mili-Q).

#### **Observation :**

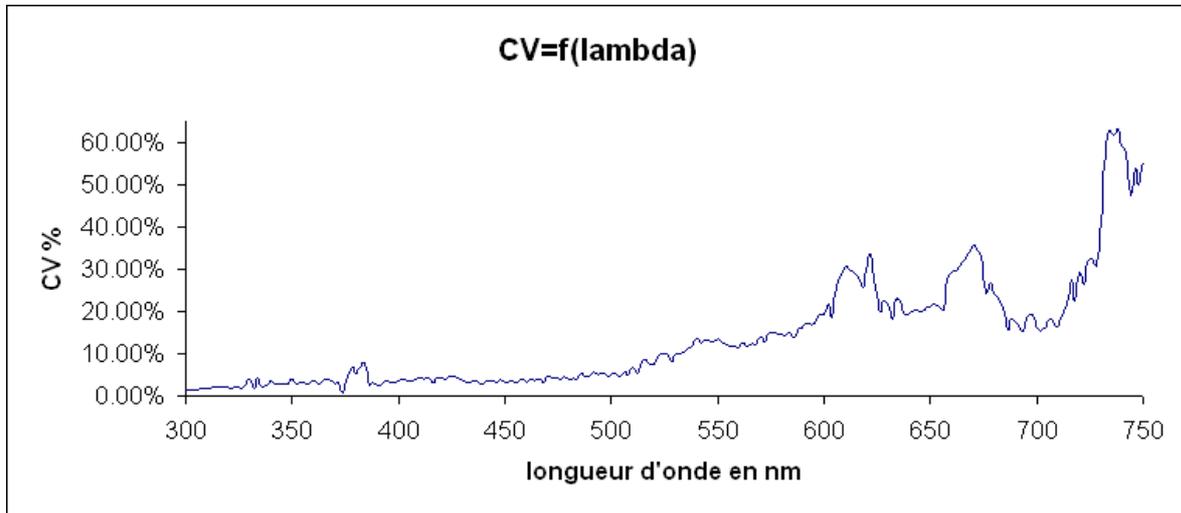
Les valeurs de la série de 10 mesures possèdent toutes un coefficient de variation inférieur à 6,2% jusqu'à 600nm. Puis le coefficient de variation atteint 8,6% à 618nm, et 12,5% à 736nm.

#### **Interprétation :**

Les coefficients de variation sont peu élevés en moyenne (toujours inférieure à 12,5%), ce qui signifie que la répétabilité du spectrophotomètre est correcte car les valeurs d'absorbance de CDOM mesurées sont très faible, ici de le maximum étant 0,0345. De plus les valeurs utilisées sont prises entre 200 et 550nm pour les comparaisons ultérieures avec la chlorophylle (les valeurs en infrarouge sont très aléatoire avec le spectrophotomètre pour la mesure du CDOM) ce qui est attendu (effet du sel, Rottgers and Doerffer, 2007). Donc la

répétabilité du Perkin Elmer est correcte pour la mesure du CDOM, avec l'eau Mili-Q en référence, dans la gamme 300/700nm car possédant des coefficients de variation inférieurs ou égaux à 8,6%.

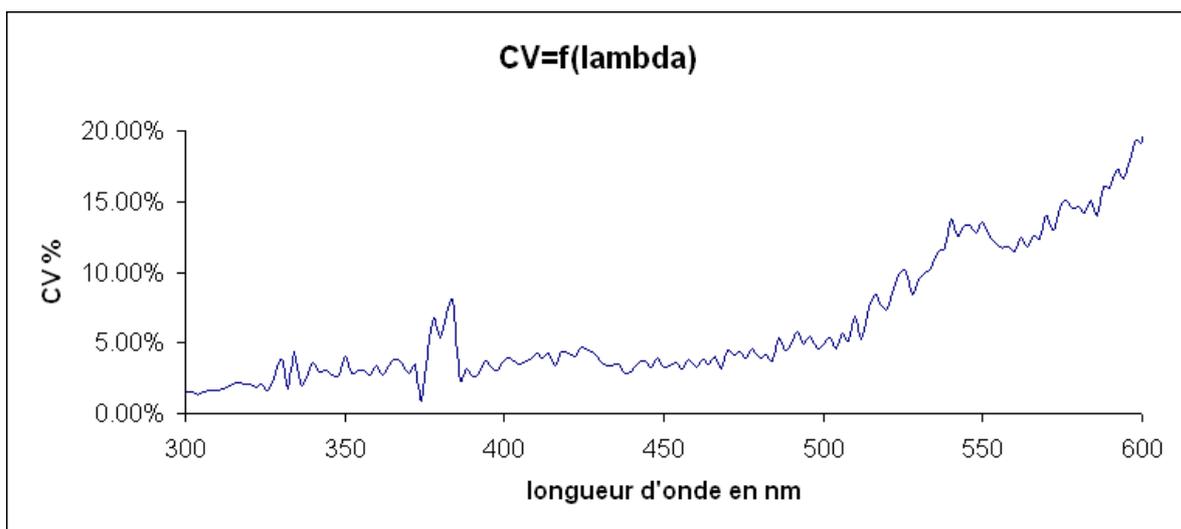
**2) passage de l'échantillon GD10 juin 2008 sur blanc Eau Artificielle Filtrée (tous deux filtrés sur 0,2µm avant passage)**



Graphique du Coefficient de Variation en fonction de la longueur d'onde pour un même échantillon passé 10 fois au spectrophotomètre Perkin Elmer sans vidage de la cuve (référence EAF).

**Observations :**

Les valeurs de coefficient de variation sont trop importantes à partir de 525nm (supérieures à 10%). Pour faciliter la lecture et étant donné que le CDOM est lu entre 200 et 500nm, nous utiliserons le graphique suivant :



*Graphique du Coefficient de Variation en fonction de la longueur d'onde pour un même échantillon passé 10 fois au spectrophotomètre Perkin Elmer sans vidage de la cuve (référence EAF) mais entre 300 et 600nm.*

**Observations :**

Les coefficients de variations des absorbances de CDOM avec un blanc EAF restent inférieures à 10% jusqu'à 525nm.

**Interprétations :**

Les valeurs utilisées sont prises entre 300 et 550nm pour les comparaisons ultérieures avec la chlorophylle. Donc la répétabilité du Perkin Elmer est correcte pour la mesure du CDOM, avec l'eau EAF en référence, dans la gamme 300/525nm car possédant des coefficients de variation inférieur ou égaux à 10%.

En conclusion, l'eau Mili-Q est donc moins indiquée que l'eau EAF comme eau de référence pour passer les différents échantillons de CDOM car elle implique l'effet additionnel de l'absorption des sels marins.

## ANNEXE 2 :

### Protocole opératoire pour spectrophotomètre PERKIN ELMER lambda 20

#### Pour analyse du CDOM

##### Au préalable

Allumer le spectrophotomètre 30 mn avant utilisation (chauffage de la lampe).

Les échantillons à analyser doivent être à température ambiante.

Nettoyage des cuves :

Rincer abondamment les cuves (10 cm de trajet optique) à l'eau afin d'enlever toute poussière.

Les rincer à l'éthanol en passant bien la pipette sur toutes les parois intérieures. Laisser sécher cuves retournées. Rincer ensuite 3 fois l'intérieur des cuves à l'eau MQ filtrée sur 0,2 µm.

Bien faire passer l'eau sur toutes les parois intérieures en inclinant les cuves et en les agitant doucement.

Avec une pissette d'éthanol, laver les 2 parois extérieures à l'éthanol. Laisser sécher, essuyer si besoin avec du papier Joseph (et pas autre chose car sinon traces de papier sur les vitres).

Essuyer de nouveau soigneusement les vitres avec du papier Joseph bien propre et sec.

*ATTENTION : si l'éthanol n'a pas bien séché ou n'a pas été essuyé au papier Joseph, le spectre est faussé, il prend une allure linéaire et part à 700 nm.*

Remplir la cuve de référence avec de l'eau MQ filtrée. Regarder à travers les 2 parois pour vérifier la présence de poussières dans l'eau ou de traces sur les vitres. Placer la cuve dans le spectrophotomètre et bien fermer le couvercle.

##### Faire un blanc

Remplir la 2e cuve de la même façon avec l'eau MQ filtrée.

Lancer le logiciel UVWINLAB (sur le bureau). Une fenêtre « Methods » apparaît.

Dans l'onglet « scan » choisir une méthode. La méthode CECILEU2 est normalement déjà paramétrée correctement. Vérifier les paramètres et modifier si besoin :

Dans l'onglet « scan » de la méthode sélectionnée : « start » = 750 nm, « stop » = 300 nm, « data interval » = 2 nm. Toujours mettre « Autoprint » sur off car sinon le logiciel bugge (car pas d'imprimante).

Dans l'onglet « inst » : vitesse 240nm/min, « smooth » = 0.

Dans l'onglet « sample » : « calculation factor » = factor, rentrer 100 dans « number of samples » pour être tranquille. Dans « sample identity » sur la première ligne rentrer le nom de fichier (du type nom\_01 ou date\_01), pas plus de 8 caractères. Ensuite cliquer sur « sample identity », toute la colonne est sélectionnée. Cliquer sur « Fill down » pour incrémenter les noms de fichier. Si les derniers caractères sont des chiffres, attention de laisser 2 caractères min pour les chiffres car sinon au-delà de 9 le logiciel va reprendre à 1 et écraser les premières mesures (au lieu de mettre 10).

Cliquer sur le bouton start. Le logiciel demande « insert blank ».

Pour visualiser la ligne de base (zéro), il faut faire une mesure de l'eau utilisée en référence.

Une fois la mesure effectuée le logiciel demande d'insérer l'échantillon suivant.

### **Faire une mesure**

Sortir la cuve « sample » contenant l'eau de référence. La vider et rincer une fois avec l'eau de l'échantillon. Essuyer les vitres au papier Joseph, si besoin (goutte d'eau à l'extérieur sur la vitre, traces, poussières etc) re-nettoyer à l'alcool et bien essuyer au papier Joseph. Remplir avec l'échantillon et vérifier la présence de poussières dans l'eau ou de traces sur les vitres en regardant à travers. Placer la cuve dans le spectrophotomètre et appuyer sur OK dans la fenêtre qui apparaît après chaque mesure.

### **Méthode à suivre**

Il faut faire une mesure du blanc puis 3 mesures consécutives de l'échantillon. Une fois les 3 mesures effectuées, cliquer sur le bouton rouge « stop ». Le logiciel annonce que la méthode est stoppée.

Avant de refaire le blanc rincer 3 fois la cuve (ayant contenu l'échantillon) à l'eau MQ filtrée. Refaire le blanc à chaque nouvel échantillon.

Sauvegarde des fichiers de mesures et de la méthode

Après les 3 premières mesures, vérifier que le logiciel a bien sauvé les données mesurées.

Pour cela aller dans C:\UVWINLAB\DATA\. Vérifier que tous les fichiers sont sauvés :

- fichiers RLS (mesures de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde en ASCII)
- fichiers RSC (en-têtes des fichiers, un nouveau fichier RSC est créé à chaque fois qu'on relance une méthode, c'est à dire un blanc et une série de mesures à la suite)
- fichiers SP (données des mesures en binaire)

Pour voir où sont sauvegardées les mesures, aller dans Utilities/Configuration. Si besoin modifier le chemin d'accès du dossier où seront enregistrées les mesures dans « Data ». Dans « default spectral » choisir binary pour sauvegarder des fichiers SP.

On peut choisir n'importe quelle méthode dans l'onglet « scan » de la fenêtre « Methods », modifier les paramètres et l'enregistrer. Pour cela Aller dans File/Save ou Save as.

#### Problèmes rencontrés

Le spectre est négatif. Cas à proscrire absolument car le stockage des valeurs négatives se fait avec une précision réduite (manque un digit en précision, d'où spectres en créneaux). Vérifier la propreté des vitres, les nettoyer à l'alcool + papier Joseph. Refaire le blanc et recommencer la mesure permet souvent de résoudre le problème. Toujours utiliser de l'eau MQ fraîchement filtrée sur 0.2  $\mu\text{m}$  (Röttgers et al., 2007).

Le spectre est quasi linéaire et part à 700 nm. Les vitres n'ont pas bien été essuyées au papier Joseph après nettoyage à l'alcool.

Essuyer régulièrement les vitres au papier Joseph car des vitres sales ont tendance à diminuer l'offset du spectre.

## ANNEXE 3 :

### **Protocole de la micro balance Perkin Elmer AD4 autobalance :**

#### **Tarage**

- 1) brancher la balance sur le secteur en appuyant sur l'interrupteur située à l'arrière de l'unité de contrôle
- 2) sur l'écran de lecture de poids, apparaît une série de « 8 », puis de trait « ----
- 3) sur l'écran de calibration, apparaît l'échelle « 2mg »
- 4) libérer le fléau de la balance et attendre la stabilisation des deux plateaux. Appuyer ensuite sur « AUTOTARE »
- 5) sur l'écran de lecture, apparaît un poids, puis l'affichage disparaît
- 6) sur l'écran de calibration, apparaît le mot « int » (intégration)
- 7) lorsque l'autotare est effectué, l'échelle « 200mg » apparaît et une série de trait « ---« s'affiche sur l'écran de lecture
- 8) bloquer le fléau. Prendre le poids calibré de 100mg et le mettre sur le plateau frontal. Libérer le fléau. Attendre la stabilisation
- 9) appuyer sur les touches numériques du clavier pour introduire le poids de calibration ( c'est à dire 100). Puis appuyer sur la touche « calibration »
- 10) l'écran de lecture indique une série de chiffre, puis « 100.00 »
- 11) l'écran échelle affiche le mot « int »
- 12) lorsque l'intégration du poids de calibration es effectuée, la balance est prête à l'emploi.

La balance pèse directement :

- des poids compris entre 0-2mg au  $1/10^{\text{ème}}$  près de  $\mu\text{g}$
- des poids compris entre 0-20mg au  $\mu\text{g}$
- des poids compris entre 0-200mg à 10  $\mu\text{g}$  près

#### **Pesée hors échelle**

Si l'on veut peser un échantillon supérieur à 20mg avec une précision au microgramme

- 1) sur le plateau frontal, peser l'échantillon (gamme 200mg) pour avoir une idée de son poids.
- 2) peser un poids calibré équivalent (gamme 20mg) en le fractionnant (ex :échantillon de 30mg ; poids calibré de  $20\text{mg}+10\text{mg}=B$ )
- 3) sur le plateau arrière, mettre une tare de poids équivalent
- 4) sur le plateau frontal, mettre le poids calibré ( $20\text{mg}+10\text{mg}$ ) ; noter la valeur X

5) sur le plateau frontal, mettre l'échantillon ; noter la valeur Y

6) le poids de l'échantillon A sera de :  $A=B+(Y-X)$

7) les valeurs X et Y peuvent être négatives. La plage de lecture est de -20mg à +20mg

Signification des clés

« AUTORARE » : zéro automatique

« CALIB » : calibration

« RANGE » : échelle 2-20-200mg-automatique

« WEIGHT/INTEGRATE » : temps d'intégration des mesures, en général 5secondes

TOUCHE BLEU : rappel des paramètres enregistrés

## ANNEXE 4 :

Tableau de valeurs du suivi mensuel de MES :

<b>Filtration MES Cecile Campagne Mensuelle Lagon</b>										
N° filtre	P. Filtre (mg)	P filtre + Ech (mg)	P filtre + Ech2 (mg)	P Secs (mg)	P Secs n°2 (mg)	Vol filtré (L)	C (mg/L)	C n°2 (mg/L)	N° Station	Date
103	15.257	17.133		1.876		1	1.876		D47	27/04/2008
104	15.45	15.879		0.429		1	0.429		OC1	27/04/2008
105	15.337	15.882		0.545		1	0.545		M33	27/04/2008
106	15.269	15.541		0.272		1	0.272		OC1	29/05/2008
107	15.337	15.598		0.261		1	0.261		G003	29/05/2008
108	15.046	15.415		0.369		1	0.369		M33	29/05/2008
109	15.157	15.653		0.496		1	0.496		GD10	29/05/2008
110	15.393	15.835		0.442		1	0.442		OC1	27/06/2008
111	15.479	15.951		0.472		1	0.472		G003	27/06/2008
112	15.446	15.804		0.358		1	0.358		M 33	27/06/2008
113	15.133	15.773		0.64		1	0.640		GD10	27/06/2008
114	15.145	15.391		0.246		1	0.246		OC1	02/07/2008
115	15.394	16.237		0.843		1	0.843		G003	02/07/2008
116	15.287	15.638		0.351		1	0.351		M 33	02/07/2008
117	15.375	15.828		0.453		1	0.453		GD10	02/07/2008
118	15.445	16.074		0.629		1	0.629		GD10	02/08/2008
119	15.158	15.399		0.241		1	0.241		OC1	02/08/2008
120	15.449	15.686		0.237		1	0.237		G003	02/08/2008
121	15.437	16.004		0.567		1	0.567		M33	02/08/2008
122	15.353	15.748		0.395		1	0.395		OC1	03/09/2008
123	15.458	16.161		0.703		1	0.703		G003	03/09/2008
124	15.049	15.517		0.468		1	0.468		M33	03/09/2008
126	15.326	15.665		0.339		1	0.339		GD10	03/09/2008
129	15.153	16.089		0.936		1	0.936		OC1	01/09/2008
130	15.176	15.299		0.123		1	0.123		M33	01/09/2008
131	16.819	17.053		0.234		1	0.234		OC1	15/10/2008
132	16.531	16.829		0.298		0.8	0.373		G003	15/10/2008
133	16.669	16.776		0.107		0.85	0.126		M33	15/10/2008
134	16.37	16.987		0.617		0.8	0.771		GD10	15/10/2008
135	16.209	16.664		0.455		1	0.455		OC1	03/11/2008
136	16.174	16.499		0.325		1	0.325		G003	03/11/2008
137	16.297	16.599		0.302		1	0.302		M33	03/11/2008
138	16.486	17.044		0.558		1	0.558		GD10	03/11/2008
139	16.38	16.646		0.266		1	0.266		OC1	03/12/2008
140	16.559	16.956		0.397		1	0.397		G003	03/12/2008
141	16.574	17.255		0.681		1	0.681		M33	03/12/2008
142	16.596	17.218		0.622		1	0.622		GD10	03/12/2008
143	16.546	16.844		0.298		1	0.298		OC 1	04/02/2009
144	17.041	17.064		0.023		1	0.023		G003	04/02/2009
145	16.449	16.737		0.288		1	0.288		M 33	04/02/2009
146	16.458	16.805		0.347		1	0.347		GD10	04/02/2009
147	16.311	17.276		0.965		1.5	0.643		OC 1	16/03/2009
148	16.389	16.924		0.535		1	0.535		G003	16/03/2009
149	16.341	16.976		0.635		1	0.635		M 33	16/03/2009
150	16.555	17.358		0.803		1	0.803		GD10	16/03/2009
151	16.615	16.810	16.852	0.195	0.237	1	0.195	0.237	OC1	23/03/2009
152	16.584	17.031	17.042	0.447	0.458	1	0.447	0.458	OC1	07/04/2009
153	16.376	16.807	16.855	0.431	0.479	1	0.431	0.479	G003	07/04/2009
154	16.321					1			M33	07/04/2009
155	16.722	17.206	17.224	0.484	0.502	1	0.484	0.502	GD10	07/04/2009
156	16.579	17.036	17.100	0.457	0.521	1	0.457	0.521	G003	22/04/2009
157	16.867	17.184	17.226	0.317	0.359	1	0.317	0.359	M33	22/04/2009
158	16.731	17.402	17.447	0.671	0.716	1	0.671	0.716	GD10	22/04/2009
159		17.227	17.243	17.227	17.243	1			M33	18/05/2009
159	16.91	17.191	17.200	0.281	0.290	1	0.281	0.29	OC1	18/05/2009
160		16.959	16.992	16.959	16.992	1	16.959	16.992	GD10	18/05/2009
160	16.855	17.530	17.612	0.675	0.757	1	0.675	0.757	G003	18/05/2009
161		17.153	17.179	17.153	17.179	1			M33	16/06/2009
162		15.549	15.575	15.549	15.575	1			GD10	16/06/2009
163		17.359	17.273	17.359	17.273	1			OC1	16/06/2009
164		17.277	17.317	17.277	17.317	1			G003	16/06/2009
165	14.863	15.700	15.769	0.837	0.906	1	0.837	0.906	OC1	06/07/2009
166	15.625	15.814	15.844	0.189	0.219	1	0.189	0.219	G003	06/07/2009

167	14.985	15.853	15.902	0.868	0.917	1	0.868	0.917	M33	06/07/2009
168	15.25	15.520	15.537	0.27	0.287	1	0.270	0.287	GD10	06/07/2009
169	15.21	16.322	16.344	1.112	1.134	1	1.112	1.134	B03	06/07/2009
170	15.118	16.643	16.669	1.525	1.551	1	1.525	1.551	B50	06/07/2009
171	15.08	15.791	15.801	0.711	0.721	1	0.711	0.721	B08	06/07/2009
172	15.158	15.400	15.400	0.242	0.242	1	0.242	0.242	OC1	17/08/2009
173	15.108	15.471	15.453	0.363	0.345	1	0.363	0.345	G003	17/08/2009
174	15.161	16.223	16.228	1.062	1.067	1	1.062	1.067	M33	17/08/2009
175	15.006	15.559	15.558	0.553	0.552	1	0.553	0.552	GD10	17/08/2009
176	15.386	15.270	15.268	-0.116	-0.118	1	-0.116	-0.118	OC1	09/09/2009
177	15.022	15.480	15.477	0.458	0.455	1	0.458	0.455	G003	09/09/2009
178	15.102	15.522	15.539	0.42	0.437	1	0.420	0.437	M33	09/09/2009
179	15.03	15.796	15.799	0.766	0.769	1	0.766	0.769	B03	09/09/2009
180	14.934	15.704	15.725	0.77	0.791	1	0.770	0.791	B08	09/09/2009
181	15.141	15.290	15.312	0.149	0.171	1	0.149	0.171	GD10	09/09/2009
182	15.322	15.561	15.593	0.239	0.271	1	0.239	0.271	GD10	09/09/2009
183	15.578	16.323	16.342	0.745	0.764	1	0.745	0.764	B50	09/09/2009
184	15.285	15.351	15.412	0.066	0.127	1	0.066	0.127	M33	14/10/2009
185	15.568	15.586	15.635	0.018	0.067	1	0.018	0.067	OC1	14/10/2009
186	15.464	15.691	15.794	0.227	0.330	1	0.227	0.33	G003	14/10/2009
187	15.416	15.446	15.486	0.03	0.070	1	0.030	0.07	GD10	14/10/2009
188	15.172	16.030	16.190	0.858	1.018	1	0.858	1.018	OC1	14/10/2009
189	15.309	15.489	15.560	0.18	0.251	1	0.180	0.251	M33	13/11/2009
190	15.049	15.193	15.200	0.144	0.151	1	0.144	0.151	OC1	13/11/2009
191	14.815	15.183	15.238	0.368	0.423	1	0.368	0.423	G003	13/11/2009
192	15.249	15.564	15.574	0.315	0.325	1	0.315	0.325	GD10	13/11/2009
193	15.095	15.424	15.431	0.329	0.336	1	0.329	0.336	M33	16/12/2009
194	15.356	16.012	16.043	0.656	0.687	1	0.656	0.687	G003	16/12/2009
195	14.979	15.793	15.852	0.814	0.873	1	0.814	0.873	GD10	16/12/2009
196	15.419	15.105	15.123	-0.314	-0.296	1	-0.314	-0.296	OC1	16/12/2009
197	15.109	16.541	16.580	1.432	1.471	1	1.432	1.471	IC	21/12/2009
198	14.76	15.739	15.752	0.979	0.992	1	0.979	0.992	IC	11/01/2010
199	15.978	16.566	16.587	0.588	0.609	1	0.588	0.609	M33	11/01/2010
200	16.014	15.666	15.687	-0.348	-0.327	1	-0.348	-0.327	G003	11/01/2010
201	16.735	15.657	15.678	-1.078	-1.057	1	-1.078	-1.057	GD10	11/01/2010
202	15.079	15.592	15.620	0.513	0.541	1	0.513	0.541	OC1	11/01/2010
203	15.55	15.622	15.615	0.072	0.065	1	0.072	0.065	IC	22/02/2010
204	15.412	15.613	15.594	0.201	0.182	1	0.201	0.182	M33	22/02/2010
205	14.972	15.497	15.506	0.525	0.534	1	0.525	0.534	G003	22/02/2010
206	14.801	15.823	15.824	1.022	1.023	1	1.022	1.023	OC1	22/02/2010
209	15.63	15.538	15.540	-0.092	-0.090	1	-0.092	-0.09	GD10	22/02/2010
210	15.16	15.700		0.54		1	0.540		M33	30/03/2010
211	15.182	15.930		0.748		1	0.748		IC	30/03/2010
212	15.07	15.606		0.536		1	0.536		G003	30/03/2010
213	15.234	15.740		0.506		1	0.506		GD10	30/03/2010
214	15.141	15.442		0.301		1	0.301		OC1	30/04/2010
215	15.311	16.316		1.005		1	1.005		G003	30/04/2010
216	15.131	15.63		0.499		1	0.499		M33	30/04/2010
217	15.419	16.536		1.117		1	1.117		IC	30/04/2010
218	14.96	15.921		0.961		1	0.961		GD10	30/04/2010
219	15.5	15.531		0.031		1	0.031		GD10	18/05/2010
220	14.973	15.766		0.793		1	0.793		OC1	18/05/2010
221	14.959	16.23		1.271		1	1.271		G003	18/05/2010
222	14.972	15.8		0.828		1	0.828		M33	18/05/2010
223	15.213	16.056		0.843		1	0.843		IC	18/05/2010
224	14.983	15.832		0.849		1	0.849		OC1	26/05/2010
225	15.129	15.85		0.721		1	0.721		G003	26/05/2010
226	15.187	15.465		0.278		1	0.278		M33	26/05/2010
227	15.569	16.01		0.441		1	0.441		GD10	26/05/2010

## ANNEXE 5 :

### Tests statistiques sur les valeurs de matières en suspension des différentes stations du suivi mensuel

#### Test d'homogénéité des moyennes (séries non-appariés) entre les stations :

Pour tous les tests, le risque alpha de 5% a été choisi. Etant donné que l'on travaille sur des petits échantillons on réalise un test d'homogénéité des variances des deux échantillons au préalable (les moyennes, écarts-types, nombre d'échantillons et variances sont calculés en ANNEXE 6).

**OC1 et G003** : on teste la variance de OC1 ( $V_{OC1}$ ) par rapport à celle de G003 ( $V_{G003}$ )

$H_0$  :  $F=1$  ;  $H_1$  :  $F<1$  ou  $F>1$

Valeur de décision :  $F=V_{OC1}/V_{G003}=1.023$  ; Valeur seuil (lue dans la table de Fischer

Snedecor,  $ddl_{OC1}=n_{OC1}-1$  et  $ddl_{G003}=n_{G003}-1$ ) :  $v=2.000$

**Donc** :  $F>1$  et  $F<$ seuil, alors  $H_0$  est validée

On teste les moyennes :  $H_0$  :  $m_{OC1}-m_{G003}=0$  ;  $H_1$  :  $m_{OC1}-m_{G003}\neq 0$

Valeur de décision :  $t=(m_{OC1}-m_{G003})/\sigma(OC1,G003)$  (avec  $\sigma(OC1,G003)$  écart-type commun estimé)  $|t| = 2.0000$

Valeur seuil (lue dans la table de Student pour  $ddl=n_{OC1}+n_{G003}-2$ ) :  $v=2.014$

**Donc** :  $|t| <$  seuil, alors  $H_0$  est validée

**OC1 et GD10** : on teste la variance de OC1 ( $V_{OC1}$ ) par rapport à celle de GD10 ( $V_{GD10}$ )

$H_0$  :  $F=1$  ;  $H_1$  :  $F<1$  ou  $F>1$

Valeur de décision :  $F=V_{OC1}/V_{GD10}=1.283$  ; Valeur seuil (lue dans la table de Fischer

Snedecor,  $ddl_{OC1}=n_{OC1}-1$  et  $ddl_{GD10}=n_{GD10}-1$ ) :  $v=2.12$

**Donc** :  $F>1$  et  $F<$ seuil, alors  $H_0$  est validée

On teste les moyennes :  $H_0$  :  $m_{OC1}-m_{GD10}=0$  ;  $H_1$  :  $m_{OC1}-m_{GD10}\neq 0$

Valeur de décision :  $t=(m_{OC1}-m_{GD10})/\sigma(OC1,GD10)$  (avec  $\sigma(OC1,GD10)$  écart-type commun estimé)  $|t| = 2.0118$

Valeur seuil (lue dans la table de Student pour  $ddl=n_{OC1}+n_{GD10}-2$ ) :  $v=2.014$

**Donc** :  $|t| <$  seuil, alors  $H_0$  est validée

**OC1 et M33** : on teste la variance de OC1 ( $V_{OC1}$ ) par rapport à celle de M33 ( $V_{M33}$ )

$H_0$  :  $F=1$  ;  $H_1$  :  $F<1$  ou  $F>1$

*Valeur de décision* :  $F = V_{OC1} / V_{M33} = 1.1816$  ; *Valeur seuil* (lue dans la table de Fischer Snedecor,  $ddl_{OC1} = n_{OC1} - 1$  et  $ddl_{M33} = n_{M33} - 1$ ) :  $v = 2.000$

**Donc** :  $F > 1$  et  $F < \text{seuil}$ , alors  $H_0$  est validée

On teste les moyennes :  $H_0 : m_{OC1} - m_{M33} = 0$  ;  $H_1 : m_{OC1} - m_{M33} \neq 0$

*Valeur de décision* :  $t = (m_{OC1} - m_{M33}) / \sigma(OC1, M33)$  (avec  $\sigma(OC1, M33)$  écart-type commun estimé)  $|t| = 2.012$

*Valeur seuil* (lue dans la table de Student pour  $ddl = n_{OC1} + n_{M33} - 2$ ) :  $v = 2.014$

**Donc** :  $|t| < \text{seuil}$ , alors  $H_0$  est validée

**G003 et GD10** : on teste la variance de G003 ( $V_{G003}$ ) par rapport à celle de GD10 ( $V_{GD10}$ )

$H_0 : F = 1$  ;  $H_1 : F < 1$  ou  $F > 1$

*Valeur de décision* :  $F = V_{G003} / V_{GD10} = 1.254$  ; *Valeur seuil* (lue dans la table de Fischer Snedecor,  $ddl_{GD10} = n_{GD10} - 1$  et  $ddl_{G003} = n_{G003} - 1$ ) :  $v = 2.000$

**Donc** :  $F > 1$  et  $F < \text{seuil}$ , alors  $H_0$  est validée

On teste les moyennes :  $H_0 : m_{G003} - m_{GD10} = 0$  ;  $H_1 : \neq 0$

*Valeur de décision* :  $t = (m_{G003} - m_{GD10}) / \sigma(GD10, G003)$  (avec  $\sigma(GD10, G003)$  écart-type commun estimé)  $|t| = 2.0000$

*Valeur seuil* (lue dans la table de Student pour  $ddl = n_{G003} + n_{GD10} - 2$ ) :  $v = 2.014$

**Donc** :  $|t| < \text{seuil}$ , alors  $H_0$  est validée

**GD10 et M33** : on teste la variance de M33 ( $V_{M33}$ ) par rapport à celle de GD10 ( $V_{GD10}$ )

$H_0 : F = 1$  ;  $H_1 : F < 1$  ou  $F > 1$

*Valeur de décision* :  $F = V_{M33} / V_{GD10} = 1.0859$  ; *Valeur seuil* (lue dans la table de Fischer Snedecor,  $ddl_{GD10} = n_{GD10} - 1$  et  $ddl_{M33} = n_{M33} - 1$ ) :  $v = 2.12$

**Donc** :  $F > 1$  et  $F < \text{seuil}$ , alors  $H_0$  est validée

On teste les moyennes :  $H_0 : m_{M33} - m_{GD10} = 0$  ;  $H_1 : m_{M33} - m_{GD10} \neq 0$

*Valeur de décision* :  $t = (m_{M33} - m_{GD10}) / \sigma(M33, GD10)$  (avec  $\sigma(M33, GD10)$  écart-type commun estimé)  $|t| = 2.021$

*Valeur seuil* (lue dans la table de Student pour  $ddl = n_{GD10} + n_{M33} - 2$ ) :  $v = 2.014$

**Donc** :  $|t| > \text{seuil}$ , alors  $H_1$  est validée

**G003 et M33** : on teste la variance de G003 ( $V_{G003}$ ) par rapport à celle de M33 ( $V_{M33}$ )

$H_0 : F=1$  ;  $H_1 : F<1$  ou  $F>1$

Valeur de décision :  $F = V_{G003}/V_{M33} = 1.155$  ; Valeur seuil (lue dans la table de Fischer Snedecor,  $ddl_{M33}=n_{M33}-1$  et  $ddl_{G003}=n_{G003}-1$ ) :  $v = 2.000$

**Donc** :  $F > 1$  et  $F < \text{seuil}$ , alors  $H_0$  est validée

On teste les moyennes :  $H_0 : m_{G003} - m_{M33} = 0$  ;  $H_1 : \neq 0$

Valeur de décision :  $t = (m_{G003} - m_{M33}) / \sigma(M33, G003)$  (avec  $\sigma(M33, G003)$  écart-type commun estimé)  $|t| = 2.0000$

Valeur seuil (lue dans la table de Student pour  $ddl = n_{M33} + n_{G003} - 2$ ) :  $v = 2.014$

**Donc** :  $|t| < \text{seuil}$ , alors  $H_0$  est validée

## ANNEXE 6 :

**Tableau des valeurs statistiques pour la concentration de la matière en suspension par stations obtenues à la balance de précision:**

	<b>M33</b>
<b>Moyenne</b>	0.438038363
<b>Ecart-type</b>	0.256157834
<b>Variance</b>	0.065616836
<b>Nombre d'échantillons</b>	23

	<b>G003</b>
<b>Moyenne</b>	0.502104167
<b>Ecart-type</b>	0.275292413
<b>Variance</b>	0.075785913
<b>Nombre d'échantillons</b>	24

	<b>OC1</b>
<b>Moyenne</b>	0.454293333
<b>Ecart-type</b>	0.278449648
<b>Variance</b>	0.077534207
<b>Nombre d'échantillons</b>	25

	<b>GD10</b>
<b>Moyenne</b>	0.494693182
<b>Ecart-type</b>	0.245816133
<b>Variance</b>	0.060425571
<b>Nombre d'échantillons</b>	22

## **ANNEXE 7 :**

Tableau de valeurs du suivi mensuel de MES du projet HOLBECO pour le Suivi mensuel à Laregnère et dans le bac entre février 2009 et mai 2010.

**Filtration Particulaire HOLBECO à IRD Nouméa (pesée H. Laignel)**

N°Filtres	Pds Filtres	P Filtre+Ech	Pds Ech	Vol Filtré	C oncent mg/L	Station	Date
1 par	15.188	16.27	1.082	3	0.3607	Aquarium	23/02/2009
3 par	15.605	16.168	0.563	3	0.1877	Aquarium	2/03/2009
4 par	15.063	16.653	1.59	3	0.5300	Aquarium	11/03/2009
5 par	15.305	16.374	1.069	2,25	0.4751	Aquarium	18/03/2009
6 par	15.391	16.708	1.317	3	0.4390	Aquarium	25/03/2009
7 par	15.387	16.547	1.16	3	0.3867	Aquarium	1/04/2009
9 par	15.356	16.64	1.284	3	0.4280	Aquarium	9/04/2009
10 par	15.167	16.331	1.164	3	0.3880	Aquarium	15/04/2009
11 par	15.11	16.373	1.263	3	0.4210	Aquarium	22/04/2009
12 par	15.259	16.007	0.748	3	0.2493	Aquarium	29/04/2009
13 par	15.227	16.134	0.907	3	0.3023	Aquarium	7/05/2009
14 par	15.139	16.047	0.908	3	0.3027	Aquarium	13/05/2009
16 par	15.397	16.721	1.324	3	0.4413	Aquarium	20/05/2009
17 par	15.672	17.032	1.36	3	0.4533	Aquarium	27/05/2009
18 par	15.651	16.533	0.882	3	0.2940	Aquarium	3/06/2009
19 par	15.351	16.043	0.692	3	0.2307	Aquarium	10/06/2009
21 par	14.975	16.39	1.415	3	0.4717	Aquarium	18/06/2009
23 par	14.987	15.915	0.928	3	0.3093	Aquarium	1/07/2009
24 par	15.088	15.925	0.837	3	0.2790	Aquarium	9/07/2009
25 par	14.993	16.223	1.23	1,65	0.7455	Aquarium	15/07/2009
26 par	15.236	16.189	0.953	3	0.3177	Aquarium	22/07/2009
27 par	15.521	16.779	1.258	3	0.4193	Aquarium	29/07/2009
29 par	15.847	16.772	0.925	3	0.3083	Aquarium	5/08/2009
30 par	15.198	17.149	1.951	3	0.6503	Aquarium	13/08/2009
31 par	14.956	16.214	1.258	3	0.4193	Aquarium	19/08/2009
32 par	15.221	17.998	2.777	3	0.9257	Aquarium	27/08/2009
33 par	15.112	16.483	1.371	3	0.4570	Aquarium	3/09/2009
34 par	15.095	16.738	1.643	2,6	0.6319	Aquarium	11/09/2009
35 par	15.041	16.91	1.869	2,79	0.6699	Aquarium	22/09/2009
37 par	15.419	17.626	2.207	3	0.7357	Aquarium	28/09/2009
38 par	15.504	17.105	1.601	3	0.5337	Aquarium	8/10/2009
39 par	15.459	17.09	1.631	3	0.5437	Aquarium	15/10/2009
41 par	15.009	16.256	1.247	3	0.4157	Aquarium	28/10/2009
42 par	14.835	17.213	2.378	3	0.7927	Aquarium	5/11/2009
43 par	14.98	16.051	1.071	3	0.3570	Aquarium	12/11/2009
44 par	14.958	16.262	1.304	3	0.4347	Aquarium	18/11/2009
46 par	15.316	16.663	1.347	3	0.4490	Aquarium	25/11/2009
47 par	15.568	16.675	1.107	3	0.3690	Aquarium	2/12/2009
48 par	15.391	16.819	1.428	3	0.4760	Aquarium	9/12/2009
49 par	15.33	16.692	1.362	3	0.4540	Aquarium	17/12/2009
51 par	15.073	16.009	0.936	3	0.3120	Aquarium	23/12/2009
52 par	14.755	15.72	0.965	3	0.3217	Aquarium	29/12/2009
53 par	14.936	15.966	1.03	3	0.3433	Aquarium	7/01/2010
54 par	14.821	15.814	0.993	3	0.3310	Aquarium	15/01/2010
55 par	15.052	16.02	0.968	3	0.3227	Aquarium	21/01/2010
56 par	15.493	16.605	1.112	3	0.3707	Aquarium	28/01/2010
57 par	15.269	17.771	2.502	3	0.8340	Aquarium	4/02/2010
58 par	15.412	16.295	0.883	3	0.2943	Aquarium	12/02/2010
59 par	15.286	16.321	1.035	3	0.3450	Aquarium	17/02/2010
61 par	15.025	16.248	1.223	3	0.4077	Aquarium	24/02/2010
62 par	14.939	15.954	1.015	3	0.3383	Aquarium	4/03/2010
63 par	14.965	16.259	1.294	3	0.4313	Aquarium	10/03/2010
64 par	14.969	15.713	0.744	3	0.2480	Aquarium	18/03/2010
66 par	15.283	16.248	0.965	3	0.3217	Aquarium	24/03/2010
67 par	15.394	16.383	0.989	3	0.3297	Aquarium	31/03/2010
68 par	15.386	16.595	1.209	3	0.4030	Aquarium	9/04/2010
69 par	15.394	16.378	0.984	3	0.3280	Aquarium	14/04/2010
71 par	15.274	16.403	1.129	3	0.3763	Aquarium	21/04/2010
72 par	15.074	15.905	0.831	3	0.2770	Aquarium	28/04/2010
73 par	14.869	16.207	1.338	3	0.4460	Aquarium	6/05/2010
74 par	14.823	15.75	0.927	3	0.3090	Aquarium	12/05/2010

**Filtration Particulaire HOLBECO à IRD Nouméa (pesée H. Laignel)**

N°Filtres	Pds Filtres	P Filtre+Ech	Pds Ech	Vol Filtré	C oncent mg/L	Station	Date
2 par	15.139	17.004	1.865	3	0.6217	Larégnère	25/02/2009
8 par	15.441	17.344	1.903	3	0.6343	Larégnère	3/04/2009
15 par	15.199	16.848	1.649	3	0.5497	Larégnère	19/05/2009
20 par	15.136	16.084	0.948	3	0.3160	Larégnère	17/06/2009
28 par	15.356	16.681	1.325	3	0.4417	Larégnère	4/08/2009
36 par	15.127	16.652	1.525	3	0.5083	Larégnère	23/09/2009
40 par	15.319	18.07	2.751	3	0.9170	Larégnère	23/10/2009
45 par	15.116	16.491	1.375	3	0.4583	Larégnère	24/11/2009
50 par	15.262	17.081	1.819	3	0.6063	Larégnère	21/12/2009
60 par	15.266	16.602	1.336	3	0.4453	Larégnère	23/02/2010
70 par	15.067	16.947	1.88	3	0.6267	Larégnère	20/04/2010
75 par	15.002	16.65	1.648	3	0.5493	Larégnère	19/05/2010

## RESUME :

Le lagon de Nouvelle Calédonie est une zone fragile car soumise à des pressions d'origine minière et urbaine, ainsi qu'aux aléas climatiques. Un projet de surveillance du lagon par étude des concentrations en chlorophylle de surface via les images satellites est en cours (projet PNTS Valhybio). Or le lagon de Nouvelle Calédonie présente les caractéristiques des milieux oligotrophes. Les concentrations en CDOM (Matière Organique Dissoute Colorée) sont donc difficiles à mesurer. Pourtant les concentrations en CDOM et en MES (matière en suspension) sont des paramètres pouvant interférer avec les mesures satellites de chlorophylle de surface. L'absorption de la lumière par le CDOM et la concentration de la matière en suspension (MES) sont donc essentiels pour la calibration des mesures satellites, surtout au canal « bleu » (440 nm), longueur d'onde de l'absorption de la chlorophylle et au canal « vert » (55nm) où la MES modifie la réflectance. Les mesures de CDOM s'effectuent par la méthode de la spectrophotométrie UV-visible. Le choix de l'eau de référence conditionne la qualité du signal mesuré (eau MilliQ ou eau salée). Les mesures de MES se font par pesée de filtres à la balance de précision après passage de l'échantillon. Ces mesures serviront à observer et quantifier l'interférence que ces deux paramètres opèrent sur la mesure de la chlorophylle de surface par satellite et ainsi de pouvoir corriger l'algorithme de calcul du satellite.

## SUMMARY :

New Caledonia's lagoon is a fragile ecosystem which has to face mining and urban pressures, as well as climate changes. A lagoon supervision project by ocean color remote sensing monitoring of chlorophyll is studied (Valhybio PNTS project). Yet, New Caledonia's lagoon has low CDOM (Colored Dissolved Organic Matter) regional characteristics. As a consequence, CDOM concentrations are difficult to detect. Though, concentrations of CDOM and Suspended Matter (SM) can interfere with surface chlorophyll satellites measurements. Indeed light absorption of CDOM and concentrations of SM are necessary to calibrate satellites ocean color data, especially at the blue channels (440 nm) where chlorophyll also absorbs light and at the green channel (550 nm) where MES modifies sea reflectance. CDOM absorption measurements are made by spectrophotometer UV-visible. The signal quality depends on the choice of the reference water (MilliQ or salt water). SM measurements are made by weighting filters on high precision balance. SM's measurements are done by weighting, after using the filter, on a precision balance. Those measurements will be used to observe and quantify interferences of the two parameters on surface chlorophyll concentrations by satellite and thus to correct satellite retrieval algorithm.