

DONNÉES SUR LA TENEUR EN CUIVRE DES EAUX DE MER LITTORALES DES ENVIRONS DE ROSCOFF EN AOÛT 1961.

par

Paul Bougis

Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer.

Résumé

Des analyses de cuivre en eau de mer ont été réalisées à Roscoff et dans ses environs dans la première quinzaine d'août 1961. Le protocole détaillé de la technique est indiqué. Les valeurs obtenues sont faibles, de l'ordre du μg au litre, et il serait intéressant de savoir si elles se retrouvent ou non aux autres saisons. Les eaux de flaques peuvent parfois montrer un enrichissement dû, peut-être, à des pollutions. Les eaux interstitielles semblent nettement plus riches.

Dans une récente mise au point (Bougis, 1961) nous avons montré l'intérêt écologique du cuivre dans les eaux marines et l'incertitude qui existe encore touchant sa répartition dans ces eaux. Au cours d'un séjour de deux semaines à la Station Biologique de Roscoff, nous avons procédé à un certain nombre d'analyses. Elles ne concernent qu'une période très réduite de l'année mais comme nous ne prévoyons pas actuellement de les renouveler en d'autres saisons, nous croyons utiles de les publier.

I. — MÉTHODE UTILISÉE

Divers auteurs ont récemment publié des méthodes pour le dosage du cuivre en eau de mer à l'aide du diéthylthiocarbamate de sodium (SDDC) et en utilisant différents solvants (Barnes, 1959 ; Chow et Thompson, 1952 ; Strickland et Parsons, 1960). Le principe est simple et les difficultés résident surtout dans les précautions nombreuses qui doivent entourer sa mise en œuvre. Nous indiquerons donc avec détail la méthode, inspirée surtout de Barnes, que nous avons utilisée, afin qu'elle puisse être suivie de façon précise et éventuellement critiquée.

A 500 cm³ d'eau de mer, mesurés dans un ballon jaugé et versés

dans une ampoule à décanter en pyrex de 1.000 cm³, sont ajoutés 2 cm³ d'une solution de SDDC à 1 p. 100 (en eau distillée sur quartz). Après une agitation de 10 secondes et une attente de 5 minutes, 10 cm³ de chloroforme redistillé sur verre sont ajoutés à l'aide d'une burette et l'ampoule agitée aussitôt pendant une minute. Un tortillon de papier joseph (ou de papier filtre) lavé au chloroforme et séché à l'étuve est inséré dans la tubulure inférieure de l'ampoule, nettoyée si nécessaire, et le chloroforme décanté est transvasé dans la cellule de mesure, après avoir écarté les premières gouttes. L'usage de ce tortillon recommandé par Barnes permet d'obtenir un chloroforme clair à partir d'un chloroforme émulsionné. La mesure, effectuée au spectrophotomètre Jobin et Yvon dans des cellules de 1 cm d'épaisseur, est faite à 436 m μ .

Le problème important est celui des corrections, d'autant plus délicat que les teneurs en cuivre sont plus faibles. Six causes d'erreur sont à envisager :

1° du cuivre peut exister sur les parois de l'ampoule, qu'il provienne de l'eau de lavage ou qu'il soit libéré par le verre. Dans les conditions où nous opérons cette cause d'erreur s'est montrée nulle ;

2° du cuivre peut être contenu dans les 10 cm³ de chloroforme ajouté. D'après nos vérifications cette erreur est également nulle ;

3° les substances colorées en jaune et absorbant à 436 m μ qui existent dans l'eau de mer (substance jaune de Kalle) sont dissoutes par le chloroforme. Cette cause d'erreur, bien qu'envisagée déjà par Atkins (1933), semble parfois avoir été perdue de vue. Pour l'éliminer nous effectuons un *blanc sans réactif* : à 500 cm³ de la même eau de mer sont ajoutés 10 cm³ de chloroforme et l'ampoule est agitée pendant une minute. La résultat de cette lecture est déduit de la lecture effectuée dans la mesure normale.

Dans les mesures dont nous donnons les résultats ci-après la correction due à ce blanc sans réactif varie de 0,005 à 0,020 ce qui correspond à des quantités de cuivre de 0,4 à 1,5 μ g/l. Un cas extrême est fourni par l'échantillon n° 3 non filtré pour lequel l'omission du blanc sans réactif aurait donné une teneur de 6,0 μ g/l au lieu de 0,7 μ g/l.

4° le chloroforme dissout de l'eau et, même après la suppression de l'émulsion par le tortillon de papier, est légèrement modifié dans son état physique et n'est plus exactement comparable, pour sa transparence, au chloroforme témoin utilisé dans la cellule de contrôle. Cette erreur de l'ordre de 0,004 est éliminée par la déduction du blanc sans réactif ;

5° le tortillon de papier, malgré son lavage, pourrait colorer encore le chloroforme en jaune : les vérifications ont montré qu'il n'en était rien ;

6° une dernière erreur mise en évidence par l'expérience montre cependant que ce tortillon de papier intervient par son cuivre : le chloroforme contient du SDDC qui, au cours du passage rapide, réagit avec le cuivre contenu dans le papier. Il est donc nécessaire de déterminer cette correction due au cuivre du papier pour une série d'expériences. Cela peut être réalisé de diverses façons. Pour les mesures rapportées ici nous avons utilisé la différence entre les deux

mesures suivantes : a) 10 cm³ de chloroforme sont agités avec 2 cm³ de solution de SDDC et décantés avec papier ; b) 10 cm³ de chloroforme sont traités de même avec 2 cm³ d'eau distillée sur quartz. La correction ainsi déterminée et adoptée a été de 0,007.

Après chaque mesure les ampoules sont aussitôt lavées 3 fois à l'eau du robinet, rincées à l'acide chlorhydrique R.P. dilué de moitié, lavées à nouveau 3 fois à l'eau du robinet et lavées enfin 3 fois avec 100 cm³, chaque fois, d'eau distillée sur quartz.

Nous nous sommes bien trouvés d'opérer avec une batterie de 4 ampoules permettant d'effectuer en peu de temps deux mesures et deux blancs sans réactifs.

L'étalonnage est réalisé en ajoutant à 500 cm³ d'eau de mer des quantités déterminées de cuivre obtenues à partir d'une solution mère, à 250 µg de Cu par cm³, faite en dissolvant un poids connu de Cu So⁴, 5 H² O, R.P., dans de l'eau distillée sur quartz (245,6 mg pour 250 cm³). Dans les conditions où nous opérons nous avons trouvé, à la suite d'une dizaine de mesures, qu'une absorption moyenne de 0,0126 correspondait à 1 µg/l de cuivre.

Dans les dix premières mesures dosage et blanc ont été répétés chacun deux fois. Les écarts sur la 3^e décimale obtenus entre les couples de mesures sont reproduits ci-après :

dosage =	0	2	1	2	1	2	1	1	5	0
blanc =	11	3	5	5	0	1	0	2	2	1

Bien que nous n'ayons pas réalisé une étude statistique, nous pensons cependant que la précision moyenne de nos déterminations doit être de l'ordre de $\pm 0,2$ µg/l.

II. — RÉSULTATS OBTENUS

Nos analyses ont porté sur des eaux recueillies à la côte même depuis la rive, en bonbonnes de polyéthylène neuves. Etant donné les faibles teneurs observées et le brassage important effectué par les courants de marée nous n'avons pas jugé bon de faire des prélèvements à l'aide d'embarcations. Nous avons également mesuré le cuivre contenu dans les eaux de diverses flaques laissées à mer basse. Enfin nous avons analysé des eaux interstitielles provenant de sables découverts par la marée et obtenues en creusant des trous de 20 à 30 cm de profondeur. Ces dernières analyses sont données seulement à titre indicatif car il n'a pas été vérifié que la méthode employée pour l'eau libre soit applicable sans changement à ces eaux interstitielles.

La température a été mesurée avec un thermomètre ordinaire, au demi-degré près, et la salinité a été déterminée par argentimétrie. Le temps écoulé entre la prise et l'analyse de cuivre a été précisé, la conservation du cuivre étant mauvaise, tout au moins dans des bouteilles de polyéthylène neuves. L'échantillon n° 1 analysé après un délai de 9 jours ne montre plus que 0,1 µg/l de cuivre décelable alors qu'il en contenait 1,2 µg/l à l'origine. Le délai habituel a été de 1 à 2 heures. Les eaux sont filtrées sur filtre millipore SM à pores de 5 µ.

Seules quelques eaux très claires ont été analysées sans filtration préalable.

Enfin l'heure de la pleine mer ou de la basse mer à Morlaix a été donnée pour situer le moment des prises par rapport à l'évolution de la marée ; aucune correction n'a été faite pour établir l'heure réelle de la marée à Roscoff.

A. - Eau de la mer libre prélevée depuis la rive.

1. *Roscoff - Cale devant le laboratoire Yves Delage.*

2 août 1961. 09 h 00 T° = 17 S‰ = 35,23 Hpm = 10 h 02

— Eau non filtrée

a) Délai : 1 h 1,2 µg/l (2 mesures)

b) Délai : 5 h 20 0,8 µg/l (2 mesures)

3. *Roscoff - A gauche de la même cale en bordure des rochers.*

3 août 1961. 08 h 45 T° = 16,5 S‰ = non déterminée
Hpm = 10 h 50

a) Eau non filtrée

Délai : 45 mn 0,7 µg/l (2 mesures)

b) Eau filtrée/SM

Délai : 2 h 45 0,5 µg/l (2 mesures)

N.B. — Le blanc sans réactif sur l'eau filtrée est très élevé = 0,0575.

4. *Roscoff - A gauche de la même cale ; eau agitée très sale.*

4 août 1961. 09 h 00 T° = 17 S‰ = 35,39 Hpm = 11 h 48

Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 15

1,6 µg/l (2 mesures)

5. *Rivière de Morlaix - Pointe de Penn-a-Lann - Cale devant l'île du Taureau.*

4 août 1961. 14 h 50 T° = 17,5 S‰ = 35,12 Hpm = 11 h 48

Eau non filtrée. Délai : 1 h 30

0,7 µg/l (2 mesures)

6. *Rivière de Morlaix - Plage du Clouët - Devant la cale d'accès.*

4 août 1961. 15 h 15 T° = 18,5 S‰ = 35,10 Hpm = 11 h 48

Eau filtrée/SM. Délai : 2 h 20

0,8 µg/l (2 mesures)

10. *Estuaire de la Penzé - A Penzé - En amont du pont, à la cale.*

7 août 1961. 15 h 20 T° = 18 S‰ = 23,00 Hpm = 15 h 27

Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 45

1,7 µg/l

N.B. — Eau très sale.

11. *Estuaire de la Penzé - Légèrement en aval du Pont de la Corde, près de la cale d'accès.*

7 août 1961. 15 h 35 T° = 18 S‰ = 34,67 Hpm = 15 h 27

Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 40

0,8 µg/l

14. *Roscoff - Cale devant le laboratoire Yves Delage.*

8 août 1961. 14 h 50 T° = 17,5 S‰ = 35,30 Hpm = 16 h 26

Eau filtrée/SM. Délai : 1 h

0,8 µg/l (2 mesures)

20. *Roscoff - A l'entrée du vieux port - Escalier d'accès.*

12 août 1961. 09 h 50 T° = 16,5 S‰ = 35,25 Hpm = 06 h 49

Eau filtrée/SM. Délai : 30 mn

1,4 µg/l

B. - Eaux de flaques laissées par la mer.

2. *Roscoff - Devant le laboratoire Yves Delage, à droite de l'extrémité de la cale. Grande flaque, sans doute alimentée par ruissellement.*
 2 août 1961. 16 h 20 T° = 23 S‰ = 34,88 Hbm = 16 h 20
 Eau non filtrée. Délai : 20 mn
 3,1 µg/l (2 mesures).
12. *Roscoff - Entrée de l'Aber, bord Est - A la base d'un groupe de rochers.*
 8 août 1961. 09 h 25 T° = 17,5 S‰ = 35,86 Hbm = 10 h 24
 Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 20
 2,1 µg/l.
5. *Roscoff - Entrée de l'Aber - Petite flaque sur sable.*
 8 août 1961. 09 h 30 T° = 18° S‰ = 36,51 Hbm = 10 h 24
 Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 50
 1,0 µg/l.
15. *Roscoff - Chenal de l'île de Batz, devant l'entrée de l'Aber. Petites flaques, sur un groupe de rochers couverts par un peuplement d'Ascophyllum nodosum.*
 9 août 1961. 10 h 30 T° = 18,5 S‰ = 35,34 Hbm = 11 h 12
 Eau filtrée/SM. Délai : 45 mn
 1,0 µg/l.
16. *Roscoff - Flaque sur le même groupe de rochers que l'échantillon 15, mais à un niveau plus bas, au milieu d'un peuplement de Fucus serratus.*
 9 août 1961. 10 h 35 T° = 17 S‰ = 35,26 Hbm = 11 h 12
 Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 10
 1,0 µg/l.
17. *Rivière de Morlaix - Petites flaques sur la vase de la plage du Clouët en face de la cale d'accès.*
 11 août 1961. 14 h 20 T° = 27,5 S‰ = 37,57 Hbm = 12 h 31
 Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 30.
 1,9 µg/l.

C. - Eaux Interstitielles - Résultats donnés à titre indicatif et demandant confirmation.

7. *Roscoff - Entrée de l'Aber - 15 à 20 cm de sable fin plus ou moins noir, puis gravier coquillier.*
 5 août 1961. 09 h 15 T° = 19 S‰ = 35,37 Hbm = 6 h 48
 Hbm = 13 h 01
 Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 50.
 [4,6 µg/l] (2 mesures).
8. *Roscoff - Entrée de l'Aber - Sable jaune sur 5 cm, puis sable noir.*
 7 août 1961. 09 h 15 T° = 17,5 S‰ = 35,43 Hbm = 09 h 23
 Eau filtrée/SM. Délai : 1 h 50.
 [11,1 µg/l].
9. *Roscoff - Chenal de Batz devant l'Aber - Sable jaune sur 20-25 cm puis sable noir.*
 7 août 1961. 09 h 20 T° = 17,5 S‰ = 35,35 Hbm = 09 h 23
 Eau filtrée/SM. Délai : 2 h 10.
 [9,6 µg/l].

18. *Rivière de Morlaix - Plage du Clouët (Carantec) - Sable devant la cale d'accès - Sable jaune d'épaisseur très variable puis sable noir.*

11 août 1961. 14 h 10 T° = 22,5 S‰ = 35,71 Hbm = 12 h 31

Eau filtrée/SM. Délai : 2 h 20.

[7,6 µg/l].

D. - Enfin un dosage a été réalisé sur l'eau de la circulation d'eau de mer du Laboratoire Yves Delage prise au robinet de la stalle.

12 août 1961. 09 h 30 T° = 19 S‰ = 35,30

Eau filtrée/SM. Délai : 15 mn.

1,3 µg/l.

N.B. — Cette eau ne donne pratiquement pas d'émulsion avec le chloroforme.

III. — DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Les mesures effectuées en eau libre (appelée ainsi par opposition à l'eau des flaques et à l'eau interstitielle) nous donnent donc une teneur en cuivre variant de 0,5 à 1,2 µg/l, que ce soit à Roscoff, dans l'estuaire de la Penzé ou à l'entrée de la Rivière de Morlaix. L'effet de la filtration est peu important comme le montrent les analyses de l'échantillon 3. Cette teneur en cuivre augmente légèrement dans le port (1,4 µg/l) et surtout dans les eaux sales chargées de sédiment que ce soit par déferlement (échantillon 4) ou par balayage de la vase à marée montante au fond de l'estuaire de la Penzé (échantillon 10) : la teneur atteint alors 1,7 µg/l.

Ces teneurs sont très faibles si on les compare aux analyses publiées par Atkins (1953) pour les environs de Plymouth. Ce dernier, opérant semble-t-il sur de l'eau non filtrée, a obtenu des valeurs maximales de 24 µg/l. Cependant ses valeurs montrent une forte variation au cours de l'année et une baisse, à la fin de l'été, à des teneurs de 1 à 2 µg/l. Il serait donc très intéressant de pouvoir réaliser des analyses dans les eaux de Roscoff à d'autres périodes de l'année, pour savoir si les valeurs très basses que nous avons trouvées ont un caractère saisonnier ou non.

Il faut remarquer d'autre part que les salinités observées à Roscoff même sont relativement élevées (1 : 35, 23 ; 4 : 35, 39 ; 14 : 35, 30) si on les compare aux données publiées sur la Manche pour juillet et août 1926, 1927 et 1928 par Harvey (1930, fig. 13, 14, 16) : nous pouvons donc émettre l'hypothèse qu'il s'agit là d'eaux d'origine océanique ce qui pourrait alors expliquer d'une autre façon la faible teneur en cuivre.

L'eau des flaques nous a montré dans quelques cas une augmentation de la teneur en cuivre : ainsi dans les échantillons 17 et 12 et encore plus dans l'échantillon 2. Mais il est possible, dans ce dernier cas, qu'une pollution d'origine continentale soit l'explication de la valeur élevée obtenue.

Si pour les eaux interstitielles les valeurs sont à confirmer, elles montrent cependant que la teneur en cuivre dans ces eaux est d'un ordre de grandeur tout différent de celui des eaux qui les recouvrent, phénomène déjà montré par quelques analyses de Chow et Thompson (1954).

Enfin l'eau de la circulation du laboratoire, bien que plus riche en cuivre que l'eau prise devant la Station dépasse assez peu le taux normal à cette époque de l'année.

Summary

Copper content of sea water was determined in the neighbourhood of Roscoff during the first two weeks of August 1961. Method is given with details. The amounts observed are low, about 1 μg /litre, but it would be necessary to ascertain if they are of same magnitude at other seasons. Higher values were found sometimes in tidal pools. Interstitial water of sediments gave decidedly higher data but validity of method was not tested for this type of water.

Zusammenfassung

In der ersten Hälfte des Monats August 1961 wurden Analysen des Kupfergehaltes im Meerwasser bei Roscoff und in dessen Umgebung gemacht. Die dabei angewendete Methode wird genau beschrieben. Die gefundenen Werte sind niedrig; ungefähr 1 μg per Liter. Es wäre interessant zu wissen, ob man in anderen Jahreszeiten die gleichen Werte findet. Die stehenden Wasser in Tümpeln zeigen manchmal eine Anreicherung an Kupfer, die vielleicht von Verunreinigungen herrührt. Die interstitiellen Wasser zeigen deutlich höhere Werte.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- ATKINS, W.R.G., 1933. — The rapid estimation of the Copper content of sea water. *Jour. Mar. Biol. Ass.*, 19, pp. 63-66.
- ATKINS, W.R.G., 1953. — The seasonal variation in the Copper content of sea water. *Jour. Mar. Biol. Ass.*, 31, pp. 493-494.
- BARNES, H., 1959. — Apparatus and methods of Oceanography. Part. I: Chemical. Allen & Unwin. London.
- BOUGIS, P., 1961. — Le cuivre en écologie marine. *Coll. Int. « Problemi ecologici delle zone litorali del Mediterraneo. »* Napoli.
- CHOW, T.J., and THOMPSON, T.G., 1952. — The determination and distribution of Copper in sea water. I, The spectrophotometric determination of copper in sea water. *Jour. Mar. Res.*, 11, pp. 124-138.
- CHOW, T.J., and THOMPSON, T.G., 1954. — Seasonal variation in the concentration of Copper in the surface waters of San Juan Channel, Washington. *Journ. Mar. Res.*, 13, pp. 233-244.
- HARVEY, H.W., 1930. — Hydrography of the mouth of the English Channel, 1923. *Jour. Mar. Biol. Ass.*, 16, pp. 791-820.
- STRICKLAND & PARSONS, 1960. — A manual of sea water analysis. *Bull. Fish. Res. Board Canada*, 125, 185 p.