

**Nora Abot**

## **Rapport de stage :**

**Suivis de trois sels nutritifs (nitrate, silicate, phosphate) dans  
8 rivières finistériennes, et zoom sur le Quillimadec.**



Maître de stage : Mme Virginie ANTOINE

Professeur tuteur : Mr Hervé OZEM

*Génie Biologique option Génie de l'environnement - Année universitaire 2016/2017 –  
Promotion 2015/2017*

# Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement ma maîtresse de stage, Mme Virginie ANTOINE, de m'avoir accueillie au sein du réseau Ecoflux, mais aussi pour sa disponibilité, ses conseils et sa bonne humeur tout au long de mon stage.

Je remercie Mr Hervé OZEM, d'avoir été mon professeur tuteur à l'IUT durant cette période.

Je tiens également à remercier Mme Émilie GROSSTEFFAN pour son aide et ses conseils pratiques et théoriques très précieux.

Je remercie toutes les personnes de l'IUEM qui m'ont aidées avec des explications spécifiques à leurs domaines, dont Olivier Gauthier pour les tests statistiques.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont conseillées et relues lors de la rédaction de ce rapport de stage.

# Sommaire

I-Introduction.....	5
I.1-Présentation de l'IUEM.....	5
I.2-Le réseau Ecoflux.....	5
I.3-Les éléments nutritifs.....	6
I.4-Objectifs du stage.....	6
II-Matériel et méthodes.....	7
II.1-Zone d'étude.....	7
II.1.1Le Quillimadec.....	8
II.1.2Contexte et situation géographique des points de prélèvements sur le Quillimadec.....	8
II.2-Prélèvements des échantillons d'eau.....	8
II.3-Conditionnement et stockage des échantillons.....	9
II.4-Matériel.....	9
II.5-Méthode.....	10
II.5.1Dosage du phosphate au spectrophotomètre.....	10
II.5.2Dosage à l'auto-analyseur.....	11
II.5.3Mise à jour de la base de données Ecoflux.....	13
II.5.4Traitement statistique sur les données du Quillimadec.....	14
II.5.4.1 Graphiques et moyennes mobiles.....	14
II.5.4.2 Travail sur le logiciel R.....	14
III-Résultats.....	16
III.1.1Base de données Ecoflux.....	16
III.1.2Traitement statistique sur les données du Quillimadec.....	18
IV-Discussion.....	22
V-Conclusion.....	25
VI-Bibliographie.....	26
VII- Annexes.....	27

# Liste des abréviations

IUEM : Institut Universitaire Européen de la Mer  
UBO : Université Bretagne Occidentale  
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique  
IFREMER : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER  
IRD : Institut de Recherche pour le Développement  
LABOCEA : LABORatoire public Conseil, Expertise et Analyse en Bretagne  
IREO : Institut Rural d'Éducation et d'Orientation  
DCE : Directive Cadre sur l'Eau

# Table des illustrations

## Illustrations :

- *Illustration 1 : Emplacement des points de prélèvement sur le Quillimadec.*
- *Illustration 2 : Réaction lors du dosage des phosphates.*
- *Illustration 3 : Réaction lors du dosage des silicates.*
- *Illustration 4 : Réaction lors du dosage des nitrites.*
- *Illustration 5 : Graphique représentant la valeur-p par rapport à  $\alpha$  sur une loi normale.*
- *Illustration 6 : Synthèse des concentrations en nitrates sur les 8 rivières suivies par le dispositif Ecoflux.*
- *Illustration 7 : Synthèse des concentrations en phosphates sur les 8 rivières suivies par le dispositif Ecoflux.*
- *Illustration 8 : Synthèse des concentrations en silicates sur les 8 rivières suivies par le dispositif Ecoflux.*
- *Illustration 9 : Graphique des concentrations en nitrates en fonction des dates de prélèvement.*
- *Illustration 10 : Graphique des concentrations en phosphates en fonction des dates de prélèvement.*
- *Illustration 11 : Graphique des concentrations en silicates en fonction des dates de prélèvement.*
- *Illustration 12 : Résultat du test t donné par R sur la comparaison des nitrates aux deux points du Quillimadec.*

# I- Introduction

La qualité de l'eau est une problématique universelle et transversale où chacun peut et doit devenir acteur. Le contexte de mon stage s'insère face à cet enjeu environnemental de taille.

## I.1- Présentation de l'IUEM

L'Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM) est un institut dédié à la connaissance du monde marin, notamment des océans et du littoral. Il fût créé en 1997 par l'UBO et le CNRS, puis rejoint par l'Ifremer et l'IRD.

Situé au Technopôle Brest-Iroise à Plouzané, cet organisme pluridisciplinaire permet de développer les connaissances actuelles sur le monde marin et ses interactions avec la lithosphère et l'atmosphère, mais aussi d'observer les modifications qui ont lieu dans ce milieu. L'IUEM a 3 missions principales :

- La recherche : ce pôle est composé de 6 unités mixtes de recherches sur différents domaines de la science.
- La formation : l'IUEM forme de nombreux étudiants en proposant plusieurs masters.
- L'observation : des chercheurs travaillent sur l'observation de paramètres physiques, chimiques et biologiques tant sur les milieux côtiers que hauturiers.

C'est dans ce dernier volet que le dispositif Ecoflux, chargé du suivi de la qualité des cours d'eau dans le Finistère, inscrit ses actions.

## I.2- Le réseau Ecoflux

### ➤ Présentation

Le dispositif Ecoflux est un réseau d'observation de la qualité de l'eau de certaines rivières finistériennes. Créé par l'IUEM en 1998, c'est un réseau d'observation basé sur l'approche des sciences participatives, collaboration entre scientifiques et citoyens. Les participants sont des bénévoles, élèves, ou encore gestionnaires de bassin versant qui suivent un protocole scientifique pour prélever l'eau. Cette association permet de recueillir un maximum de données de terrain et offre au plus grand nombre la possibilité de participer à des programmes de recherche. Le réseau Ecoflux mène deux types d'action :

- *Une action pédagogique* : une sensibilisation est faite auprès des élèves des établissements scolaires de filière agricole, donc des potentiels exploitants agricoles, sur l'importance de suivre la qualité de l'eau des rivières. Ils participent à la réalisation des prélèvements d'eau.
- *Une action scientifique* : les suivis de sels nutritifs obtenus grâce aux prélèvements hebdomadaires permettent de calculer des concentrations et des flux de ces éléments dans les rivières. Ces données affinent les connaissances sur les bassins versants et peuvent aider les gestionnaires de ces derniers. Elles viennent également nourrir des travaux de recherche.

Les côtes finistériennes connaissent en effet des formations de marées vertes, des apparitions de phytoplancton toxique qui sont des dangers potentiels pour la santé humaine et l'environnement.

## ➤ Acteurs et fonctionnement du dispositif

Le réseau Ecoflux est composé de nombreux acteurs : les scientifiques de l'IUEM - UBO, les bénévoles et enfin les élèves et professeurs des établissements scolaires agricoles du Finistère. Chaque semaine, les prélèvements d'eau sont réalisés par les élèves aux exutoires de la rivière proche de leur établissement scolaire, et dans d'autres cas par les bénévoles du réseau (*Annexe 5 : Rivières suivies et acteurs associés*).

Les analyses des silicates et des phosphates s'effectuent dans les laboratoires de l'IUEM. Les nitrates quant à eux sont dosés par LABOCEA, car c'est un paramètre polémique en Bretagne. Les résultats sont saisis dans une base de données, permettant ensuite d'analyser les variations hebdomadaires des concentrations en éléments nutritifs.

Travaillant initialement sur 13 rivières, le réseau Ecoflux s'est actuellement concentré sur 8 d'entre elles depuis fin 2015.

## I.3- Les éléments nutritifs

Le réseau Ecoflux s'intéresse aux nitrates, phosphates et silicates. Ces éléments sont indispensables à la croissance des micro et macro algues : le phosphore et l'azote sont utiles dans les différentes voies métaboliques tandis que la silice est le constituant principal des squelettes des diatomées -des micro algues unicellulaires- appelés frustules [5].

Lorsque des déséquilibres de ces éléments apparaissent, cela peut engendrer des problèmes d'eutrophisation. Des quantités trop importantes d'azote et de phosphate dans un milieu peuvent favoriser le développement d'espèces opportunistes, et potentiellement toxiques. On observe alors des phénomènes de marées vertes avec l'algue *Ulva Armoricana* par exemple, ou l'apparition de phytoplancton toxique.

- **Les nitrates**

L'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  est présent dans l'environnement soit naturellement par la dégradation de composés organiques azotés par des micro-organismes, soit par la dégradation des déchets organiques de stations d'épuration et engrais azotés épandus sur les cultures agricoles.

- **Les silicates**

Les silicates sont une combinaison de la silice avec d'autres oxydes métalliques. Retrouvés dans l'eau, ils sont issus de l'altération des roches par les micro-organismes, les végétaux ou encore les précipitations, car la croûte terrestre est composée à 37 % de silice.

- **Les phosphates**

Le phosphore est présent sous deux formes différentes dans l'environnement : sous forme particulaire ou dissoute (orthophosphate). Les apports des rivières en phosphore se font essentiellement sous forme particulaire, le phosphate dissous représentant moins de 30 % des apports. En milieu aquatique, le phosphate est présent majoritairement sous la forme d'ion orthophosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  [11].

## I.4- Objectifs du stage

Le travail est concentré sur la période du mois d'Avril 2016 à Avril 2017 car le stage a débuté à cette période. Il aurait été plus correct de travailler sur une année hydrologique complète allant de septembre 2016 à septembre 2017 mais les dates ne concordaient pas. « Une année hydrologique correspond à une période continue de 12 mois pendant laquelle se produit un cycle climatique complet (été, automne, hiver, printemps). Elle est choisie de sorte que le début de l'année commence au début de la reconstitution des stocks d'eau en début de l'automne d'une année n pour se terminer à la fin de l'été de l'année n+1. » (Mérot et al, 1981) [10].

A ce titre, ce travail effectué a été restitué dans les séries de données obtenues depuis 1998.

Les objectifs de ce stage sont les suivants :

- réaliser des mesures de sels nutritifs dissous (nitrates, silicates et phosphates) et les saisir dans la base de données Ecoflux.
- réaliser une synthèse de données des bassins versants du dispositif Ecoflux sous forme de graphiques pour réaliser un suivi des concentrations de ces éléments nutritifs.
- faire des comparaisons plus approfondies des variables suivantes : débits, éléments nutritifs et calculs de flux de 2 points du bassin versant du Quillimadec situés à 3-4 kms l'un de l'autre (point Kerozet suivi par la communauté de commune de Lesneven et celui du moulin de Lancelin suivi par le dispositif Ecoflux/ point Ecoflux IREO)

Étant dans une politique régionale d'optimisation des dispositifs de suivis de la qualité de l'eau, la question est de savoir si ces deux points de prélèvements sur le Quillimadec appartiennent à la même masse d'eau. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette dernière mission confiée lors de ce stage.

## II-Matériel et méthodes

### II.1-Zone d'étude

Les trois variables nitrate, phosphate et silicate sont suivies aux exutoires de 8 rivières finistériennes, présentées en *Annexe 6 : Les points de prélèvements et les lycées agricoles en partenariat avec le réseau Ecoflux*.

#### II.1.1 Le Quillimadec

Le bassin versant du Quillimadec se situe sur le Sage du Bas-Léon dans le Nord Finistère (voir *Annexe 7 : Délimitation des bassins versants du Quillimadec et de l'Alanan*). Un bassin versant est l'espace drainé par un cours d'eau et ses affluents ; les eaux qui tombent dans cet espace convergent vers un même point de sortie qui est l'exutoire.

D'une superficie de 8 208 ha, il couvre 15 communes accueillant plus de 15 000 habitants. Il est composé à 75 % de SAU (Surface Agricole Utile) [3]. La source du Quillimadec est prise vers Plouneventer, il parcourt 22 kilomètres avant de rejoindre son exutoire situé dans la baie de Guissény, classée site Natura 2000, comme celui du bassin versant voisin de l'Alanan [6]. En 2011, les bassins versants de l'Alanan et du Quillimadec sont passés en PAV (Plan Algues Vertes) afin de lutter contre le phénomène de prolifération des algues vertes sur ces territoires. Les données recueillies par le réseau Ecoflux sur le Quillimadec sont donc particulièrement intéressantes par rapport aux suivis des déséquilibres d'apports de sels nutritifs.

#### II.1.2 Contexte et situation géographique des points de prélèvements sur le Quillimadec



*Illustration 1: Emplacement des points de prélèvements sur le Quillimadec (source : Géoportailgouv).*

Sur le cours d'eau du Quillimadec, le point de prélèvement Ecoflux se situe au moulin de Lancelin, à proximité de l'IREO pour faciliter les prélèvements faits par les élèves. Lors des vacances et des périodes de stage, c'est un bénévole, Mr André COAT de la Communauté de Communes de Lesneven, qui prend le relais et assure ainsi la continuité des prélèvements hebdomadaires. A noter que la communauté de communes de Lesneven réalise des prélèvements depuis 2003 à 4 kilomètres du moulin de Lancelin, au pont de Kerozet, plus en aval.



Lors du projet tuteuré de deuxième année d'IUT, la question soulevée a été de savoir si les deux masses d'eau étaient semblables, et si les deux points de prélèvements pouvaient être couplés [7]. Pour cela, des mesures de débit ont été réalisées à une heure d'intervalle, ainsi que des prélèvements d'eau. Par manque de temps, les mesures de sels nutritifs n'ont pas pu être réalisées à l'IUT et vont être faites lors de ce stage afin de conclure si les deux stations peuvent être couplées d'un point de vue chimique.

## II.2-Prélèvements des échantillons d'eau.

Pour cette partie et la suivante, s'appuyer sur l'*Annexe 1 : protocole de prélèvement Ecoflux*. Le protocole de prélèvement suivi est basé sur celui d'A.Aminot et R.Kerouel (2007) [1]. Afin de recueillir l'eau nécessaire aux analyses, on utilise une bouteille de prélèvement. Après avoir rincé la bouteille avec l'eau de la rivière, il faut immerger la bouteille entre 50 et 100 cm de la surface, tout en prenant soin de ne pas toucher le fond afin de ne pas récupérer de sédiments.

## II.3-Conditionnement et stockage des échantillons

Il est important de filtrer sur 200  $\mu\text{m}$  les échantillons avant de les conditionner pour éviter de récupérer une trop grande quantité de sédiments et de débris végétaux. Chaque bouteille de conditionnement, bouchon et filtre doivent être rincés 3 fois avec l'eau de la rivière, et il est important de bien étiqueter les échantillons.

L'eau utilisée pour le dosage des phosphates doit être conservée dans des bouteilles en verre remplies au 2/3, et non dans des flacons en plastique pour éviter l'absorption du phosphate par les adjuvants présents dans ce matériau [12]. De plus, il est important de les congeler à l'obscurité afin de stopper toute réaction de métabolisme chez les micro-organismes et d'empêcher les échanges entre phosphore particulaire et dissous, ce qui fausserait les résultats.

Des flacons en plastique sont utilisés pour les eaux servant au dosage des nitrates et silicates. Ceci se justifie car le verre se dissout lentement dans les solutions aqueuses - ce qui fausserait les concentrations mesurées dans le cas du dosage des silicates. Il ne faut pas congeler les échantillons de silicates mais les placer au réfrigérateur : les silicates se polymérisent lors de la congélation, et la dépolymérisation peut être lente et incomplète, surtout dans les eaux douces. Les flacons de nitrates sont quant à eux placés au congélateur.

## II.4-Matériel

- **Spectrophotomètre**

Le spectrophotomètre utilisé lors des mesures des phosphates est un *UV-Visible Double Faisceau UV-1700* de marque *Shimadzu* (cf *Annexe 3 : Spectrophotomètre UV-Visible Double Faisceau UV-1700 de marque Shimadzu*). Il permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde fixée ou sur une région spécifique d'un spectre. En effet, chaque solution absorbe au maximum à une longueur d'onde donnée, et selon l'intensité de cette densité optique, on peut remonter à la concentration d'une substance dans une solution : à la longueur d'onde d'absorption maximale d'une substance, l'absorbance mesurée est proportionnelle à la concentration.

La concentration est calculée grâce à la loi de Beer-Lambert :  $A = \varepsilon * l * C$

avec  $A$  = absorbance ;  $l$  = largeur de la cuve en centimètre ;  $C$  = la concentration en mol/L ;  $\varepsilon$  = le coefficient d'absorption molaire en  $\text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Ce spectrophotomètre permet de travailler dans l'ultra-violet, le visible ou l'infra rouge grâce à ses différentes lampes.

Il est à double faisceau, ce qui veut dire que le faisceau initial est divisé en deux : le premier traverse la cuve de référence contenant la solution sans réactif, appelée blanc, et le deuxième traverse la cuve contenant la solution à analyser et le réactif. Cet appareil est équipé de détecteurs, qui mesurent l'absorbance de la cuve de référence et de celle de l'échantillon. L'absorbance finale est celle de l'échantillon à laquelle a été soustraite celle du blanc.

- **Auto-analyseur**

L'analyse en flux continu est une analyse automatique : après avoir écrit un programme spécifique, tous les échantillons sont analysés par l'auto-analyseur, ce qui permet de gagner en sensibilité par rapport à la méthode manuelle, de travailler sur un grand nombre d'échantillons mais aussi d'éviter les tâches répétitives au manipulateur.

Dans un auto-analyseur, l'échantillon est en déplacement continu dans le circuit entre le moment où il est prélevé et celui où il traverse le détecteur. Il passe par des tubes de différents diamètres, il lui est ajouté des réactifs qui vont permettre une réaction. Cette dernière se traduit le plus souvent par une réaction colorimétrique ou fluorimétrique, qui est mesurée lorsque le flux passe par le détecteur. Le flux peut être non segmenté ou segmenté. Dans notre cas, nous travaillons avec un flux continu segmenté, ce qui veut dire que le flux est interrompu par des petites bulles d'air injectées dans le système. Cela permet de séparer le fluide en petits éléments pour une meilleure homogénéisation, et une réduction des risques de mélange entre deux échantillons successifs. Il est essentiel que les bulles d'air soient de la même taille et du même espacement pour avoir des mesures correctes.

L'appareil de mesure utilisé est un auto-analyseur à flux continu segmenté *AA III HR Seal analytical* (cf *Annexe 4 : Auto-analyseur à flux continu segmenté AA III HR Seal analytical*)

Un auto-analyseur rassemble 5 grands composants :

- Un passeur ou auto sampler XY-2 : un bras mobile équipé d'une aiguille creuse prélève automatiquement les échantillons placés sur un plateau numéroté pour permettre de les introduire dans le circuit analytique. Entre chaque prélèvement, l'aiguille est immergée dans une cuve d'eau ultra-pure de lavage pour éviter les contaminations d'un échantillon à l'autre.
- Une pompe péristaltique PIV : elle garantit la stabilité des débits. Grâce à un aimant et des rouleaux, elle exerce une pression sur les tubes en plastique et entraîne le liquide dans les tubes. Elle peut être mise sur deux vitesses : l'une rapide pour procéder au lavage des circuits, et l'autre plus lente pour le pompage des échantillons à analyser.
- Un circuit analytique : c'est une succession de tubes de différents diamètres. Le flux passe par ces tubes dans lesquels il est mélangé aux réactifs pour que s'opère les réactions chimiques. Il amène les échantillons de la pompe au détecteur. Un bulleur combiné à un système à deux points de compression permet d'injecter les bulles régulières dans le circuit de manière constante.
- Le détecteur : c'est un colorimètre équipé de LED qui mesure une différence de voltage quand les échantillons sortent du circuit analytique. Cette différence est envoyée à l'ordinateur. Sur cet appareil, le détecteur prend en compte les bulles d'air dans ses mesures, ce qui évite de dé-buller le fluide avant le passage au détecteur.

- L'ordinateur : il doit être équipé du logiciel AACE 6.10. Il reçoit la différence de voltage et donne un signal visible à l'écran. C'est ce logiciel qui permet de programmer des protocoles d'échantillonnage, de piloter le passeur et de diriger les analyses.

Sur l'ordinateur, on va obtenir une courbe : les pics correspondent à l'apparition de la substance recherchée dans l'échantillon. La hauteur des pics nous permettra de retrouver la concentration dans l'échantillon grâce à la droite d'étalonnage construite à partir des étalons.

## II.5-Méthode

### II.5.1 Dosage du phosphate au spectrophotomètre

Il faut savoir que le phosphate dosé est le Soluble Reactive Phosphorus (SRP) : l'eau analysée contenant des Matières En Suspension (MES), une fraction du phosphore particulaire réagit en plus du phosphore dissous. La fraction du phosphore dissous (ou orthophosphates) peut donc être surestimée même avec de très faibles concentrations en MES [4].

Afin de doser le phosphate présent dans les eaux de rivière, on utilise la méthode adaptée de Murphy & Riley (1962) par A.Aminot et R.Kerouel (2007) [2]. Cette méthode est basée sur la colorimétrie du bleu de molybdène.

Le principe de base est une formation puis une réduction du complexe phosphomolybdique qui va produire une coloration bleue dont l'intensité de couleur - ou densité optique - est proportionnelle à la concentration en phosphate. Cette absorbance est mesurée à la longueur d'onde de 885 nm.

4 réactifs sont nécessaires pour cette méthode, ils peuvent être rassemblés en un seul pour plus de facilité de manipulation :

- *Acide sulfurique* : rend le milieu acide, afin de permettre aux phosphates de se trouver sous la forme d'acide orthophosphorique.
- *Molybdate d'ammonium* : en contact de l'acide orthophosphorique, il permet au complexe phosphomolybdique de se former.
- *Solution d'oxytartrate de potassium et d'antimoine* : elle a pour rôle de catalyser la réaction.
- *Acide ascorbique* : permet la réduction du complexe phosphomolybdique en composé bleu.

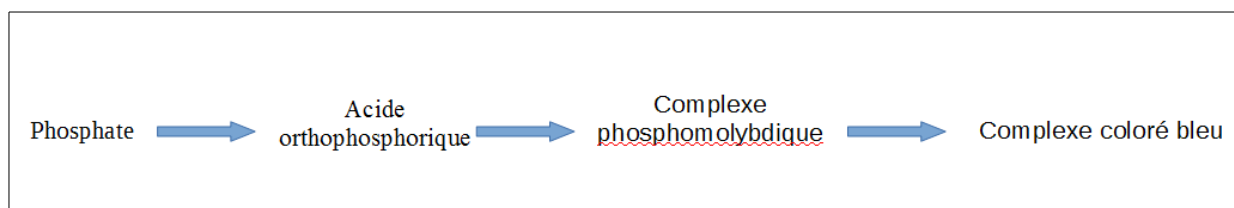


Illustration 2: Réaction lors du dosage des phosphates.

Tout d'abord, il faut réaliser une gamme étalon en concentration de  $\text{PO}_4^{3-}$  afin de pouvoir tracer une courbe d'étalonnage. Les dilutions se font dans de l'eau ultra-pure.

A 60 mL d'eau à analyser (ou de la gamme étalon) est ajouté 6 mL du mixte de réactif, le tout est disposé à l'obscurité pendant 15 minutes. Une lecture d'absorbance est faite à 885 nm contre un blanc qui est l'eau de rivière utilisée pour chaque échantillon, afin d'annuler la turbidité qui pourrait fausser certains résultats. Grâce à la droite de la courbe d'étalonnage et l'absorbance reportées dans un fichier Excel préparé, on peut déterminer la concentration en phosphate dans les eaux.

Le domaine d'application va de 0,02  $\mu\text{mol/L}$  à 30  $\mu\text{mol/L}$ . La gamme étalon va de 0  $\mu\text{mol/L}$  à 10  $\mu\text{mol/L}$ . Il n'est pas nécessaire de réaliser des dilutions.

## II.5.2 Dosage à l'auto-analyseur

Le principe du dosage à l'auto-analyseur est le même pour chaque élément nutritif, seuls les circuits et les réactifs changent. Après un temps de rinçage des tuyaux avec un savon spécifique pour chaque manipulation, les cannes qui prélèvent les réactifs sont introduites dans ces derniers. Le circuit tourne donc avec seulement les réactifs comme fluide pendant une vingtaine de minutes. Il faut ensuite réaliser un programme sur l'ordinateur qui va permettre au passeur de savoir dans quels échantillons il doit prélever.

Avant toute chose, il faut passer le standard le plus fort afin de voir si le pic le plus haut ne dépasse pas 88 à 90 % de la hauteur maximale de la fenêtre de mesure : c'est le « Set Gain ». Ensuite il faut régler la ligne de base avec de l'eau ultra-pure, c'est à dire la hauteur du pic minimale quand aucune substance à doser n'est présente : c'est le « Set Base ». La gamme d'étalonnage est ensuite passée, et servira au logiciel à calculer la concentration en élément nutritif des échantillons. Il est important d'adapter la gamme étalon à la matrice utilisée : si on travaille sur de l'eau de mer, il faut réaliser les dilutions dans une eau de mer artificielle. Dans le cas des dosages sur une eau de rivière, de l'eau ultra-pure est utilisée pour les dilutions.

Régulièrement entre le passage de séries d'échantillons, il faut repasser le standard le plus fort pour vérifier si son pic ne varie pas, et de l'eau ultra-pure pour vérifier la dérive de sensibilité. A la fin du programme, le fichier est sauvegardé et peut être modifié ou exporté sous fichier Excel pour plus de facilité lors du traitement de données. Le circuit est lavé avec de l'eau ultra-pure pendant 30 minutes avant d'éteindre l'auto-analyseur.

### • Dosage des silicates

Pour procéder au dosage des silicates, la méthode suivie est une analyse en flux continu (CFA) adaptée de la méthode de Murphy et Riley (1962) par Aminot et Kerouel (2007) [2]. La méthode est similaire à celle pour doser les phosphates : elle nécessite la formation d'acide silicomolybdique, qui sera ensuite réduit en un composé bleu. Cependant il existe deux formes d'acide : la forme «  $\alpha$  » qui se forme entre pH 3,8 et 4,8 et la forme «  $\beta$  » entre pH 1,0 et 1,9. Nous allons donc travailler en pH très acide pour ne doser que la forme  $\beta$ . De plus, les phosphates réagissent aussi avec le molybdate d'ammonium, c'est pourquoi travailler en milieu acide permet de détruire le complexe phosphomolybdique formé.

Les réactifs nécessaires sont les suivants :

- *Molybdate d'ammonium* : il réagit avec les silicates pour former de l'acide  $\beta$ -silicomolybdique.
- *Acide sulfurique* : maintient d'un milieu acide.
- *Acide oxalique* : permet de détruire le complexe phosphomolybdique formé par les phosphates.
- *Acide ascorbique* : permet de réduire l'acide silicomolybdique en un composé bleu.

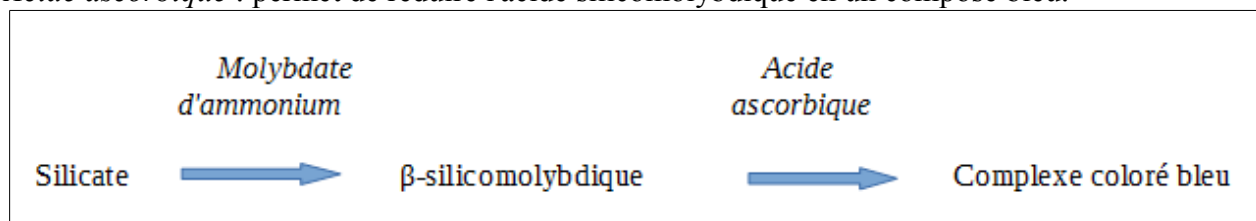


Illustration 3: Réaction lors du dosage des silicates

Le domaine d'application va de 0,04  $\mu\text{mol/L}$  à 200  $\mu\text{mol/L}$  et la gamme étalon va de 0  $\mu\text{mol/L}$  à 20  $\mu\text{mol/L}$ . Il faut diluer les échantillons d'eau par 20 avant de les analyser. Pour cela, on complète à 10 mL par l'eau de la rivière à analyser dans un tube à centrifuger où on a mis 9,5 mL d'eau ultra-pure. On travaille à une longueur d'onde de 820 nm.

- **Dosage des nitrates**

Les nitrates ne sont pas directement dosables à l'auto-analyseur, c'est pourquoi il faut les réduire en nitrites qui eux peuvent être dosés. C'est donc les nitrites déjà présent plus les nitrates transformés en nitrites qui sont dosés.

Le principe de base est une ré-examination de la réaction de Griess par Bendschenieder & Robinson (1952) : le nitrite réagit avec la sulfanilamide en milieu acide pour donner du diazoïque (1), qui lui-même réagit avec le N-naphtyl-éthylènediamine (2). A la fin de la réaction, on obtient un complexe coloré rose qui peut être dosé.

Voici les équations :

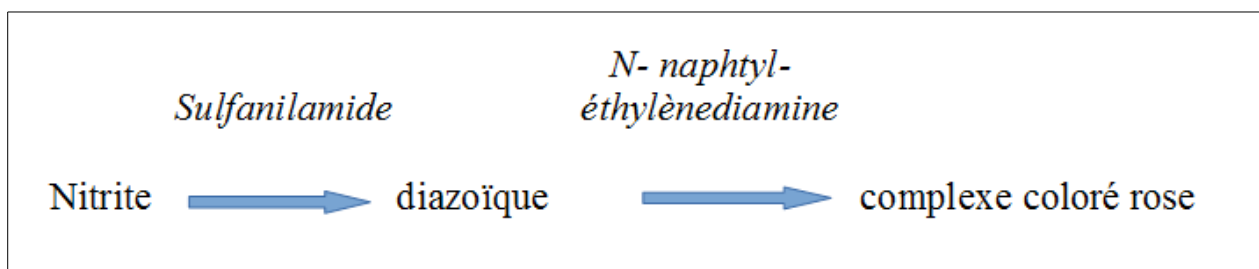
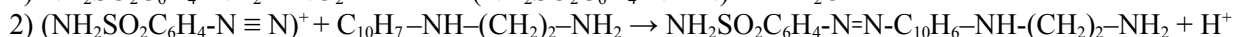
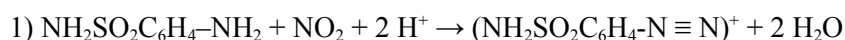


Illustration 4: Réaction lors du dosage des nitrites

Afin de permettre la réduction des nitrates en nitrites, la solution doit passer par une colonne de réduction au cadmium-cuivre. Cette dernière étant très sensible à l'eau et à l'air, l'échantillon ne peut pas y arriver tel quel : il est donc dilué dans un fluide porteur qui est du chlorure d'ammonium aux abords de la colonne pour éviter les réactions parasites ; le fluide doit être également débullé.

Cette colonne possède un certain rendement : tous les nitrates ne sont pas réduits en nitrites. Pour travailler dans les meilleures conditions, on utilise les colonnes quand elles ont un rendement entre 95 % et 100 %.

Avant chaque manipulation, il faut déterminer le rendement de la colonne. Pour cela, il faut passer un étalon de nitrate et un de nitrite, tout deux de la même concentration (le plus souvent 20  $\mu\text{mol/L}$ ) et mesurer la hauteur des pics sortants.

La formule du rendement est :  $R = (\text{hauteur du pic de NO}_3 / \text{hauteur du pic de NO}_2) \times 100$

Cette correction ne s'applique que sur les nitrates transformés et non sur les nitrites déjà présents.

Avec cette méthode, on dose la somme de nitrates + nitrites : pour avoir uniquement la concentration en nitrates, il faut mesurer la concentration en nitrites déjà présents et en le soustrayant à la somme précédente.

Le domaine d'application va de 0,01 à 50  $\mu\text{mol/L}$  ; mais on peut atteindre 200  $\mu\text{mol/L}$  en réduisant le débit. La gamme étalon va de 0  $\mu\text{mol/L}$  à 20  $\mu\text{mol/L}$  pour les nitrates, et de 0  $\mu\text{mol/L}$  à 2  $\mu\text{mol/L}$  pour les nitrites. On travaille à une longueur d'onde de 540 nm. Des dilutions d'un facteur 40 sont nécessaires pour se placer dans le domaine d'application et dans la gamme étalon.

### **II.5.3 Mise à jour de la base de données Ecoflux**

Une des missions confiée lors de ce stage est la mise à jour de la base de données Ecoflux sur le suivi des éléments nutritifs des 8 rivières finistériennes de ce dispositif. Pour cela , les concentrations en nitrates, silicates et phosphates mesurées sont reportées dans un fichier Excel propre à chaque rivière, qui regroupe les données recueillies depuis 1998. Cela permet ensuite de calculer le flux :  $F_t (t/j) = Q_t (m^3/j) \times C_t (t/m^3)$  pour chaque nutriment.

Pour représenter les résultats, un histogramme montrant l'évolution de la concentration de chaque élément nutritif dans les rivières suivies sera réalisé.

### **II.5.4 Traitement statistique sur les données du Quillimadec**

Le but de ce traitement statistique est de savoir si les masses d'eau sont identiques aux deux points de prélèvement du Quillimadec (Kerozet et le point Ecoflux) et si ces derniers peuvent être couplés en un seul.

Pour cela, plusieurs analyses statistiques vont être réalisées sur les séries des concentrations en éléments nutritifs aux deux points.

#### **II.5.4.1 Graphiques et moyennes mobiles**

Sur un tableur Excel contenant les concentrations en éléments nutritifs pour les deux points de prélèvement, il est pertinent de faire apparaître un graphique de nuage de points de la concentration en nutriments en fonction des dates de prélèvement.

Afin d'analyser les séries de données, il est intéressant d'utiliser la moyenne mobile -ou moyenne glissante- qui permet de supprimer les fluctuations transitoires en insistant sur les tendances à plus long terme. Il suffit d'insérer une courbe de tendance. C'est une méthode utilisée dans le lissage des valeurs et elle va nous permettre de comparer les deux courbes en éliminant au mieux les fluctuations.

#### **II.5.4.2 Travail sur le logiciel R**

Le logiciel R est un logiciel gratuit d'informatique statistique et de réalisation de graphiques. Pour travailler sur le logiciel R à partir d'un fichier Excel, il faut le sauver sous .csv. Dans 3 fichiers différents, les différentes concentrations en éléments nutritifs selon la date sont alors classées.

Les deux séries sont appelées « Ecoflux » pour le point suivi depuis 1998 par le dispositif Ecoflux au moulin de Lancelin, et « Kerozet » pour le point étudié par la COM COM depuis 2003.

Tout test statistique fonctionne de la même façon. Tout d'abord, on pose les hypothèses  $H_0$  (hypothèse nulle) et  $H_1$  (son contraire), puis on lance le test. On obtient alors la statistique  $x$  (portant la première lettre du nom du test), qui est la probabilité observée si  $H_0$  est vérifiée (idéalement égale à 0), et la valeur-p : c'est le résultat de la plus faible probabilité possible observée si  $H_0$  est vérifiée. Cette valeur-p est comparée au seuil de significativité  $\alpha$ , seuil qui signifie que le résultat observé a moins de 5 % de chance d'être obtenu par hasard.

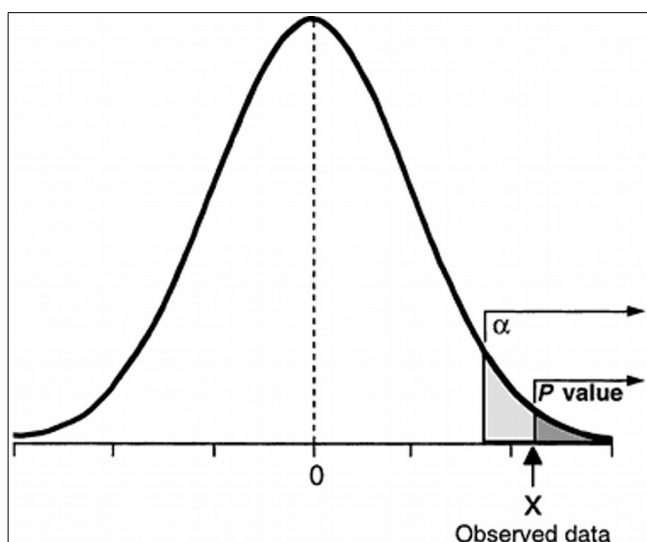


Illustration 5: Graphique représentant la valeur-p par rapport à  $\alpha$  sur une loi normale (source : WordPress.com).

- Si valeur-p  $> 0.05$ , la plus faible probabilité possible observée se trouve en dehors du seuil : le résultat observé a moins de 5 % de chance d'être obtenu par hasard. L'hypothèse nulle est validée.

- Si valeur-p  $< 0.05$ , la plus faible probabilité possible observée se trouve dans le seuil : le résultat observé a plus de 5 % de chance d'être obtenu par hasard. L'hypothèse nulle est rejetée car il y a trop de risque que le résultat soit dû au hasard.

### • Le test de Student

Le test de Student (ou test t) est un test paramétrique qui est utilisé pour déterminer si deux ensembles de données sont significativement différents l'un de l'autre. Pour pouvoir utiliser ce test, il faut vérifier que les différences entre les séries suivent une loi normale ou loi gaussienne : c'est une loi de probabilité adaptée à la modélisation des phénomènes naturels issus de plusieurs événements aléatoires. La courbe modélisant cette loi est représentée en noir sur l'illustration 5: Graphique représentant la valeur-p par rapport à  $\alpha$  sur une loi normale (source : WordPress.com).

La commande *shapiro.test()* permet de faire un test de normalité sur R.

On effectue la commande *t.test()* avec les deux séries de données « Ecoflux » et « Kerozet ». Ce test va nous donner la statistique t et la valeur-p du test. La valeur de la statistique t doit être proche de 0, et la valeur de la valeur-p par rapport au seuil de 5 % permettra de conclure sur la différence ou non des deux séries de données.

### • Test de fisher

Le test de Fisher permet de vérifier l'homoscédasticité de deux échantillons, c'est-à-dire l'homogénéité des variances, afin de savoir si ces dernières sont semblables ou non. Ce test pourra nous donner une indication d'un point de vue chimique si les analyses d'eau aux deux points de prélèvement ont des concentrations en éléments nutritifs très variables l'une de l'autre [*sthda.com*]. Pour pouvoir utiliser ce test, il faut que les deux séries suivent une loi normale. Pour cela on utilise la formule *shapiro.test()* sur chacune des séries.

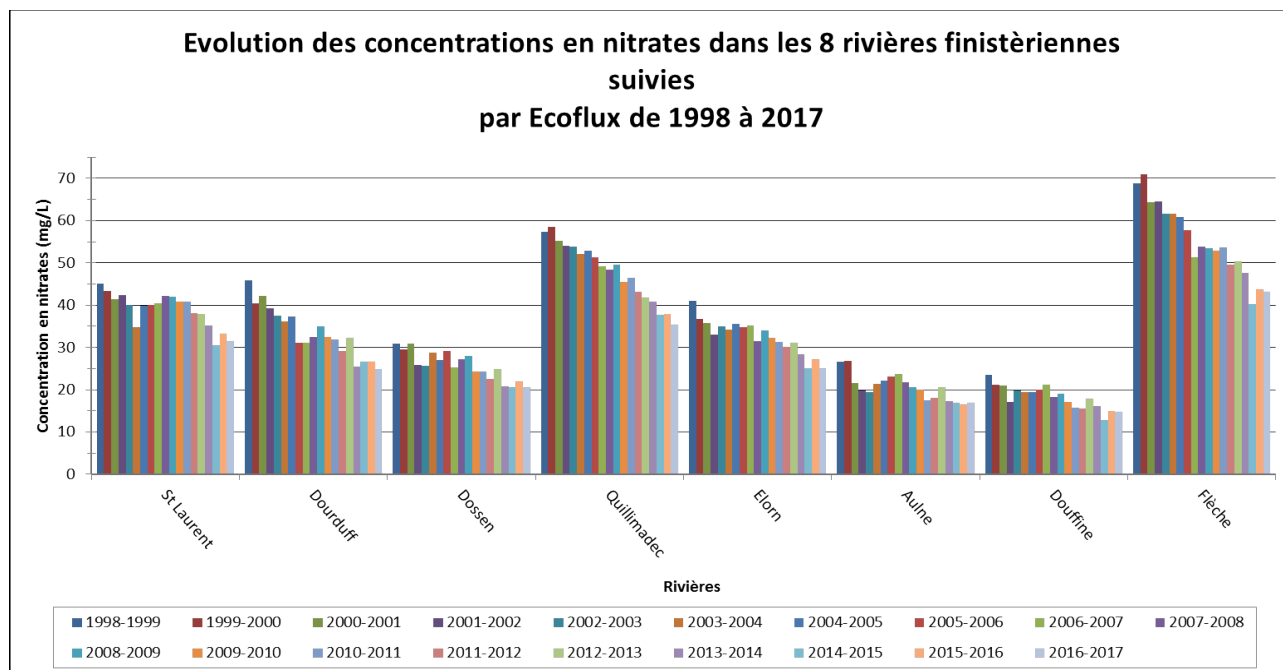
La formule pour réaliser le test de Fisher sous R est *var.test()*. Elle effectue le rapport de la variance la plus grande sur la variance la plus petite.

La valeur de la statistique F doit être proche de 0, et la valeur de la valeur-p par rapport au seuil de 5 % permettra de conclure l'homogénéité des variances ou non des deux séries de données.

## III- Résultats

### III.1.1 Base de données Ecoflux

Les graphiques suivants rendent compte des évolutions des concentrations des 3 éléments nutritifs depuis la mise en place du dispositif Ecoflux. Cependant, étant dans le premier semestre de l'année 2017, les valeurs pour cette année ne sont pas représentatives, car elles ne couvrent que la période de Janvier à Mai et non pas un cycle hydrologique complet (I.4 Objectifs du stage).

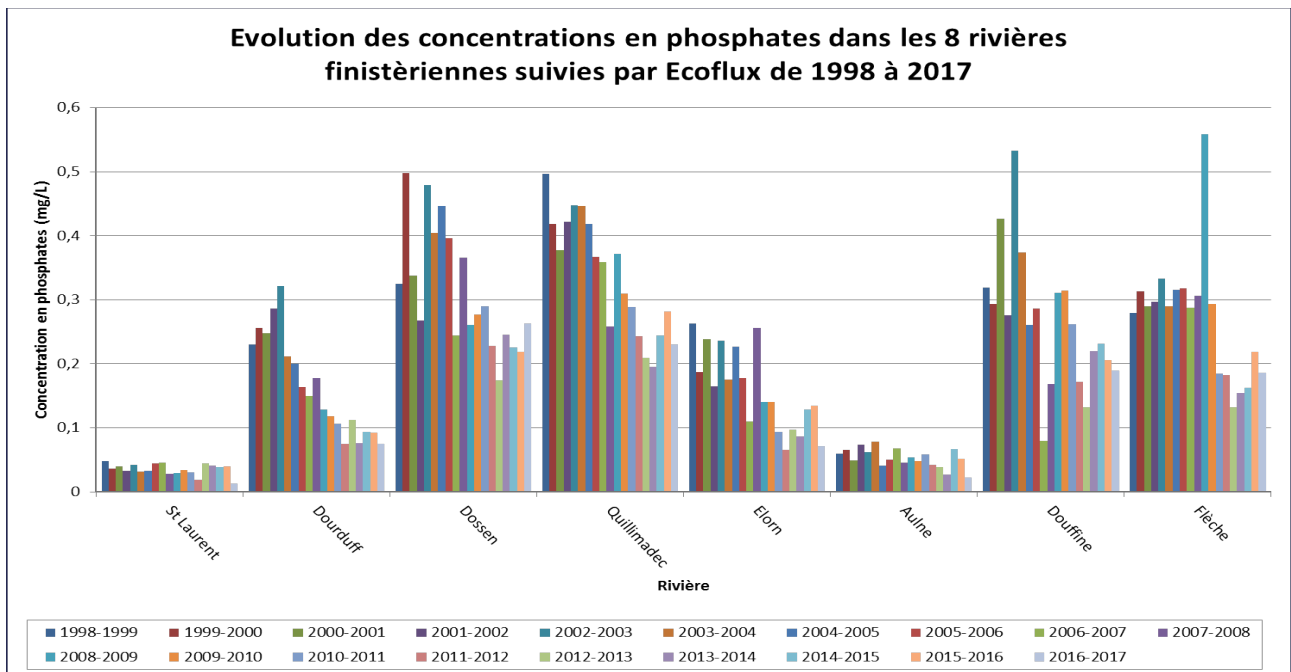


*Illustration 6: Synthèse des concentrations en nitrates sur les 8 rivières suivies par le dispositif Ecoflux.*

A l'aide de ce graphique, on observe que les concentrations en nitrates dans les rivières suivies ont globalement tendance à diminuer. L'Aulne et la Douffine sont les deux rivières qui ont les concentrations les plus faibles, avec une moyenne autour de 20 mg/L, alors que la Flèche ou le Quillimadec atteignent facilement le double, avec 40 mg/L.

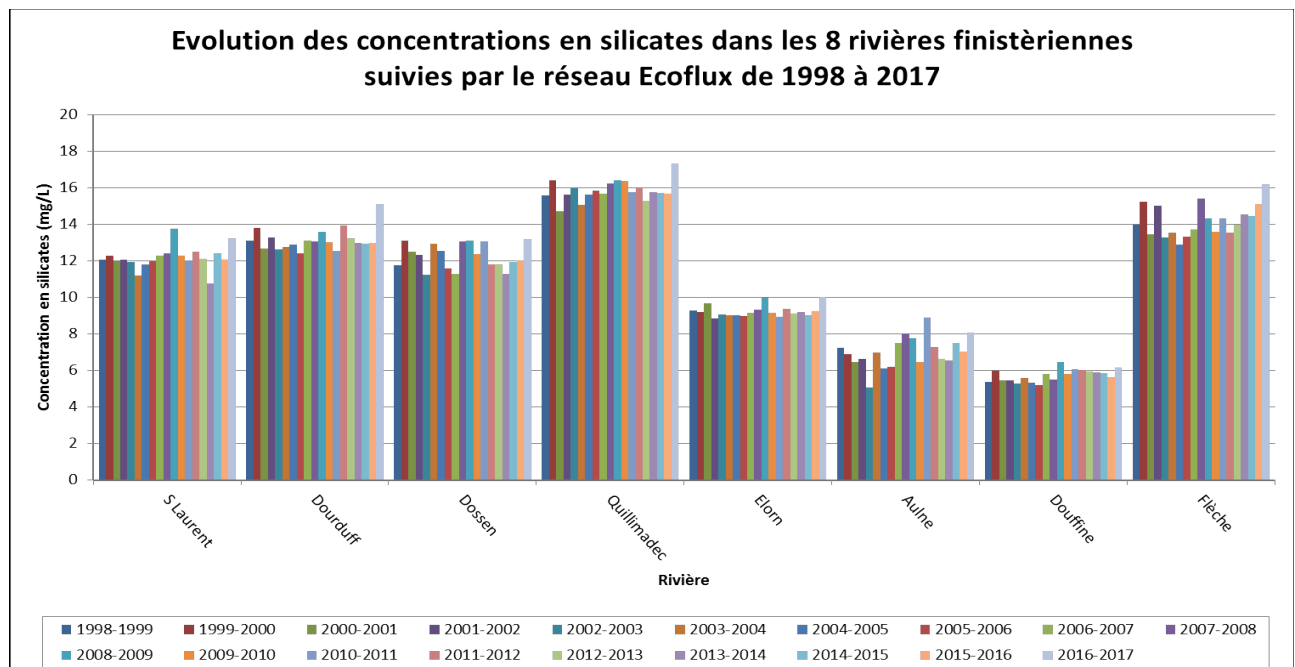
Ce graphique met en évidence que les concentrations en nitrates du Quillimadec sont vraiment supérieures à la majorité des autres rivières suivies par le dispositif Ecoflux, ce qui renforce le choix de travailler plus particulièrement sur cette rivière.





*Illustration 7: Synthèse des concentrations en phosphates sur les 8 rivières suivies par le dispositif Ecoflux.*

Sur ce graphique, on observe de fortes disparités entre les rivières : les teneurs varient entre 0,05 mg/L et 0,4 mg/L. Sur l'Aulne et le Saint Laurent, les concentrations en phosphates restent faibles et stables au cours du temps. Pour les autres rivières, on observe une baisse importante des concentrations sur la période de 2003 à 2011 suivie par une remontée des concentrations ces dernières années pour les rivières du Dossen, du Quillimadec, de l'Elorn, de la Douffine et de la Flèche. Le Dourduff semble avoir une teneur en phosphates qui se stabilise depuis 2013.



*Illustration 8: Synthèse des concentrations en silicates sur les 8 rivières suivies par le dispositif Ecoflux.*

Les concentrations en silicates des rivières sont stables au cours de la période suivie, on n'observe pas d'augmentation ni de diminution. Cependant, les teneurs en silicates peuvent pratiquement tripler d'une rivière à une autre, allant de 6 mg/L pour la Douffine à 17mg/L pour le Quillimadec. En effet, avec la Flèche, le Quillimadec est la rivière présentant les concentrations les plus fortes.

### III.1.2 Traitement statistique sur les données du Quillimadec

- Graphiques et moyennes mobiles
- Séries de données sur les nitrates :

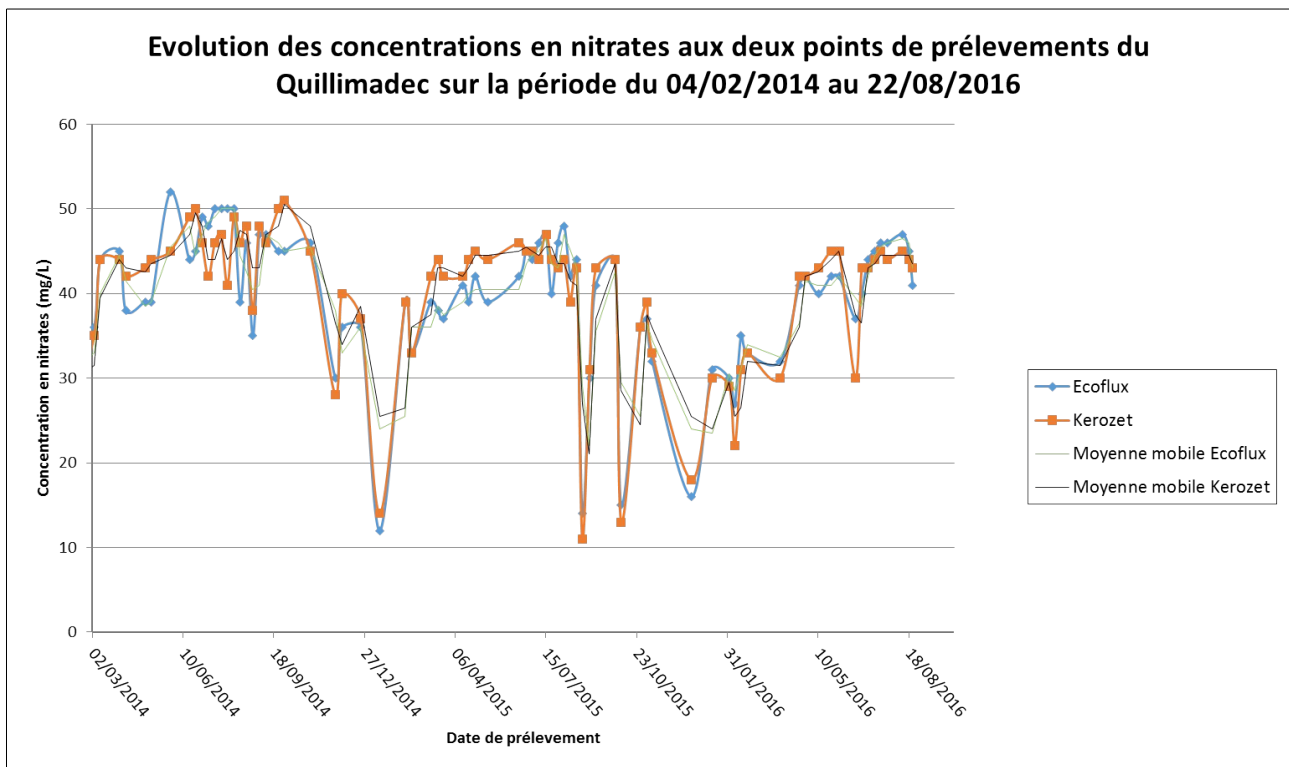


Illustration 9: Graphique des concentrations en nitrates en fonction des dates de prélèvement.

Au vu du graphique, les deux séries évoluent de façon similaire. Des moyennes mobiles ont été appliquées aux deux courbes et on observe en effet que ces deux moyennes sont similaires et suivent la même tendance au cours de la période étudiée.

Cela est encourageant car les concentrations en nitrates semblent très proches d'un point de prélèvement à un autre.

Les trois pics représentant les plus fortes concentrations en nitrates s'observent en période estivale, atteignant près de 50 mg/L. Les valeurs les plus basses sont retrouvées en automne et hiver.

- Séries de données sur les phosphates :

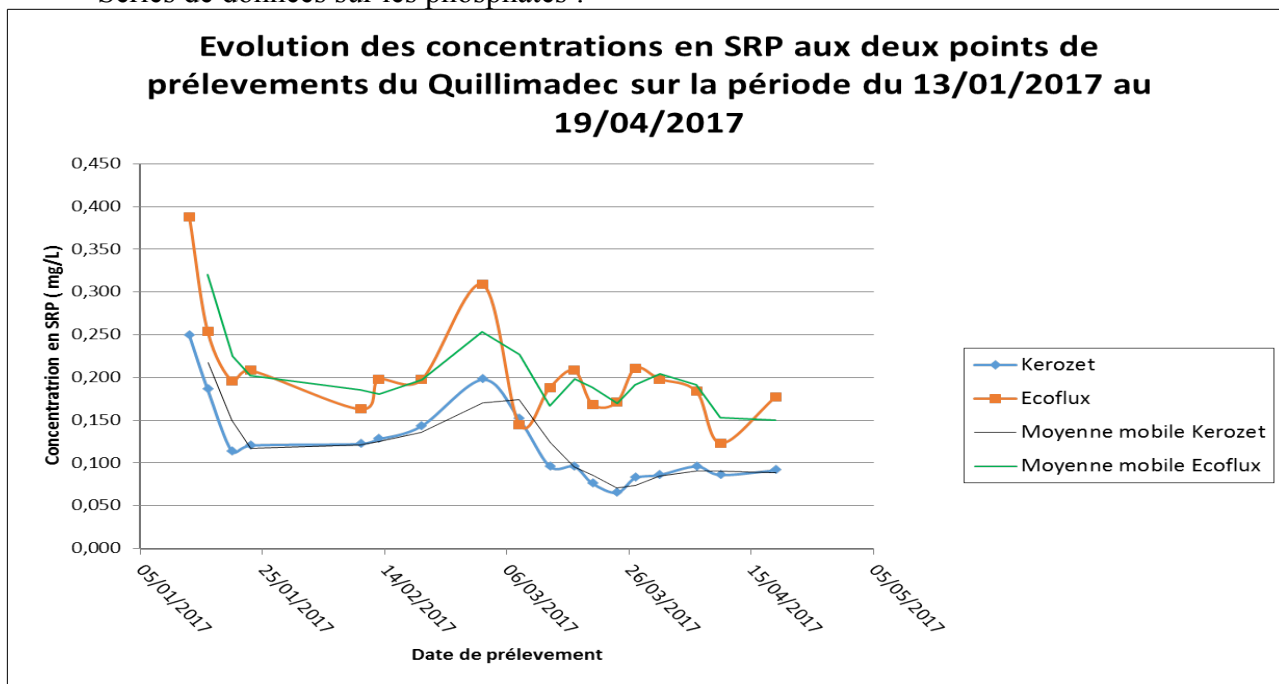


Illustration 10: Graphique des concentrations en phosphates en fonction des dates de prélèvement.

A l'aide de ce graphique, on peut observer que les deux moyennes mobiles suivent globalement la même tendance sur la période du 13 Janvier 2017 au 19 Avril 2017, bien que les variations soient importantes. Il semble que les concentrations en phosphates soient plus élevées au point Ecoflux qu'à Kerozet. Les concentrations varient entre 0,05 mg/L et 0,4 mg/L.

- Séries de données sur les silicates :

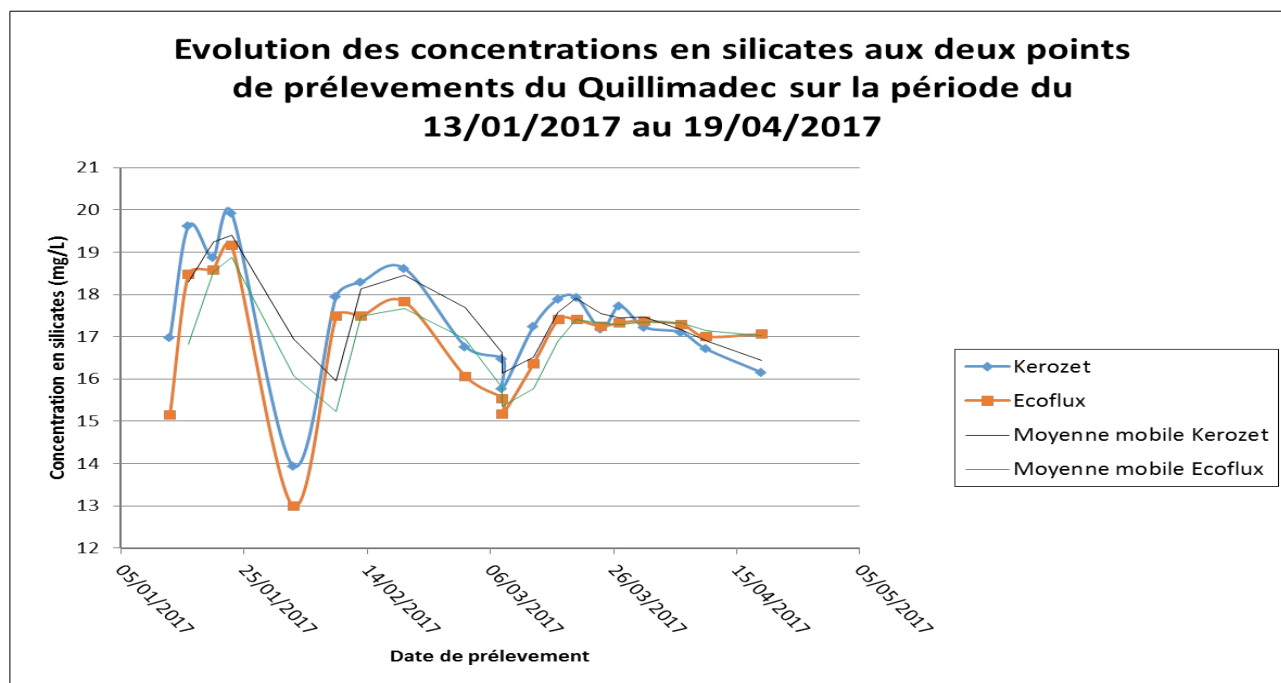


Illustration 11: Graphique des concentrations en silicates en fonction des dates de prélèvement

Sur la période du 13 Janvier 2017 au 19 Avril 2017, on observe que les deux séries semblent suivre la même tendance : en effet, les moyennes mobiles de chaque série présentent la même dynamique. De plus, les concentrations à Kerozet sont en majorité plus élevées que celles à Ecoflux. Il n'est pas possible de se rendre compte des variations saisonnières sur ce graphique, les prélèvements ayant été faits sur une période trop courte.

## ➤ Test T

### • Séries de données sur les nitrates :

Il a fallu sélectionner les dates communes entre la série « Kerozet » et la série « Ecoflux » : 77 échantillons en commun ont été utilisés pour la comparaison des nitrates aux deux points.

Tout d'abord, il faut vérifier que la distribution des différences suit bien une loi normale. On pose  $H_0$  : la distribution des différences suit une loi normale ; et  $H_1$  : la distribution des différences ne suit pas une loi normale.

A l'aide du test *shapiro.test()*, on obtient un résultat de  $W = 0,97653$  et une valeur- $p = 0,1651$ . Cette valeur est supérieure à 0.05, et la valeur  $W$  est proche de 0 : la distribution des différences suit donc une loi normale, on peut travailler avec le test de Student.

On procède au test *t.test()*.

On pose  $H_0$  : la moyenne des différences entre les deux séries est égale à 0 ; et  $H_1$  : la moyenne des différences entre les deux séries est différente de 0.

On lance le test sur R. On obtient la fenêtre suivante :

```
Paired t-test

data:  x$Ecoflux and x$Kerozet
t = -0.9291, df = 76, p-value = 0.3558
alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -1.1023191  0.4010204
sample estimates:
mean of the differences
          -0.3506494
```

Illustration 12: Résultat du test t donné par R sur la comparaison des nitrates aux deux points du Quillimadec.

La valeur de la statistique  $t$  est -0,9291, ce qui est proche de 0. La valeur- $p$  quand à elle est de 0,3558  $> 0,05$  : la valeur seuil n'est pas dépassée, donc  $H_0$  est vérifiée et il n'y a pas de différence significative au risque fixé (5%) entre les deux séries de nitrates.

- **Série de données sur les phosphates :**

Pour ce travail, des prélèvements ont été réalisés en doublon aux points Ecoflux et Kerozet par les élèves de l'IREO et Mr André COAT de Janvier à Avril 2017. On travaille donc sur une série de 18 échantillons en doublons.

Le test de normalité nous donne une valeur statistique  $W=0,94791$  et une valeur- $p=0,3932$ . Cela confirme que la distribution des différences suit une loi normale.

Le test de Student donne des probabilités de  $t=9,9407$  et valeur- $p=1,689 \times 10^{-8}$ . La valeur- $p$  est largement inférieure au seuil de 0.05, et la statistique  $t$  est éloignée de 0 : il y a une différence significative au risque de 5 % entre les deux séries de phosphates.

- **Série de données sur les silicates :**

Pour ce travail, des prélèvements ont été réalisés en doublon aux points Ecoflux et Kerozet par les élèves de l'IREO et Mr André COAT de Janvier à Avril 2017. On travaille sur une série de 20 échantillons en doublons.

On obtient une valeur  $W=0,96057$  et une valeur- $p=0,5553$  en effectuant le test de normalité. La distribution des différences suit une loi normale, le test de Student peut être appliqué.

En utilisant le test  $t$ , les probabilités obtenues sont  $t=-3,7107$  et valeur- $p=0,001483$ . Cette dernière est inférieure à 0,05, et la statistique  $t$  est assez éloignée de 0 : il y a une différence significative au risque de 5 % entre les deux séries de silicates.

➤ **Test de Fisher**

Sur chacun des paramètres (nitrates, phosphates et silicates), la distribution des séries a montré qu'aucune d'elles ne suivait une distribution normale : on ne peut donc pas utiliser le test de Fisher sur les données du Quillimadec.

## IV- Discussion

L'étude du suivi des concentrations sur les 8 rivières nous a permis d'observer que les concentrations en nitrates sont en diminution depuis 1998. Cependant, toutes les rivières sont au dessus du seuil de 10 mg/L de la DCE indiquant qu'une eau de surface est en « très bon état environnemental », mais néanmoins en dessous du seuil de 50 mg/L qui, au-delà, indique qu'une eau est de « mauvaise qualité ». Les rivières se placent donc dans le classement « bon état environnemental ».

Les variations interannuelles de nitrates sont conditionnées par la variabilité climatique (soit les précipitations, la température, les débits,..) mais également la variabilité des activités humaines sur le bassin versant : en effet, les activités agricoles vont conditionner les entrées et stockages de nitrates dans les sols ainsi que dans les nappes phréatiques.

Selon les rivières, les variations peuvent décrire des cycles saisonniers, influencées par le drainage et le lessivage des sols, les capacités de rétention des eaux de pluies des bassins versants mais également l'activité biologique. Deux cycles saisonniers peuvent alors être observés [9] :

- Le cycle dit « classique » : Au printemps, l'azote présent dans l'eau est consommé par le développement des algues qui l'utilisent pour leur croissance. Le stock d'azote diminue fortement, et cette diminution est accentuée en été car les algues continuent leur croissance. Ce n'est qu'en automne, avec la sénescence des végétaux que l'azote est relargué dans l'eau et permet une reconstitution des stocks d'azote dissous.
- Le cycle « inversé » : De fortes teneurs en nitrates sont observées en période d'étiage, suivies d'une diminution progressive des valeurs pour atteindre des minima en hiver.

De plus, lors de l'étiage, les eaux des nappes phréatiques sont présentes en quantité non négligeable dans les eaux de rivières. Au sein de la nappe, le processus de dénitrification est le seul moyen d'élimination des nitrates, et ce dernier peut être moins efficace selon la présence ou non d'un accepteur d'électron ou le type de sol de l'aquifère [8]. Or si les nappes phréatiques possèdent une teneur en nitrates importante, cette dernière sera reportée dans les rivières.

Le Quillimadec présente bien un cycle inversé avec de fortes concentrations en été qui sont plus faibles en hiver (Illustration 9: Graphique des concentrations en nitrates en fonction des dates de prélèvement.). De plus, au vu de teneurs aussi élevées, on peut supposer que les nappes souterraines de ce bassin versant sont saturées en nitrates, notamment à cause des productions agricoles du Nord Finistère : la zone légumière et la production de poulets comprise entre Lesneven et Morlaix ainsi que la production de porcs très importante de Brest à Morlaix environ.

Ces productions agricoles relarguent une quantité de nitrates non négligeable dans le cours d'eau, et indirectement à travers les nappes phréatiques.

On peut également supposer que la nappe phréatique alimentant le Quillimadec possède un processus de dénitrification moins performant que les nappes des autres bassins versants.

Comme pour les nitrates, les concentrations en phosphates ont tendance à diminuer. Les phosphates ont des origines diverses : agriculture, rejets de stations d'épuration, déjections animales, activités piscicoles, ... Les rejets de stations d'épuration sont relativement stables au cours de l'année, par contre les rejets agricoles et piscicoles peuvent varier très rapidement en fonction des épandages et de la pluviométrie. La majeure partie de l'année, les apports d'origine agricole priment sur les apports ponctuels de l'industrie et de l'urbanisme.

En observant les variations de concentrations en SRP aux deux points de prélèvement du Quillimadec (Illustration 10: Graphique des concentrations en phosphates en fonction des dates de prélèvement.), on observe que les teneurs au point Ecoflux peuvent être supérieures jusqu'à 0,15 mg/L au dessus de celles mesurées à Kerozet, station en aval. On peut donc supposer qu'il y a une dilution des phosphates entre les deux points, avec par exemple des bras secondaires qui rejoignent le Quillimadec. Cette supposition avait également été faite suite à la comparaison des débits aux deux points pendant le projet tuteuré à l'IUT [7], même si se baser sur une seule comparaison reste très hypothétique.

Cependant, le paramètre phosphate est difficile à évaluer : les échanges entre phosphore particulaire et dissous sont fréquents. De plus, le conditionnement tel que mentionné dans ce rapport (Cf II.3 Conditionnement et stockage des échantillons) est primordial pour obtenir des résultats au plus proche de la réalité. En effet, lors de mes analyses sur les phosphates, j'ai travaillé sur un échantillon qui avait été conditionné dans un flacon en plastique et non en verre : j'ai trouvé un résultat de concentration aberrant.

Les silicates, quant à eux, restent un paramètre stable au cours de la période suivie : cela semble cohérent car les apports de silicates sont principalement dus à l'érosion, et non d'un apport anthropique.

Mais des impacts anthropiques peuvent influencer les teneurs en silicates : l'aménagement du territoire favorise l'érosion et augmentent donc les apports.

Deux phénomènes naturels peuvent expliquer les différences de concentrations entre les rivières. Tout d'abord, les teneurs en silicates des rivières peuvent être mises en relation avec les caractéristiques de leurs réserves souterraines. Plus le réservoir est important, plus le temps de résidence de l'eau dans ce dernier est long, et plus les concentrations en ions dissous de la roche seront élevées. On peut donc supposer que les aquifères les plus grands sont ceux qui alimentent le Saint Laurent, le Dourduff, le Dossen, la Flèche ou encore le Quillimadec [10].

L'autre explication vient de la nature des sols des bassins versants. Les silicates proviennent de l'érosion des sols argileux granitiques ou qui sont riches en aluminosilicates. C'est pourquoi un sol granitique, qui génère une eau avec un pH plus acide que le schiste, va relarguer des quantités de silice plus importantes qu'un sol schisteux [9].

En corrélant cette explication avec le graphique « Illustration 8: Synthèse des concentrations en silicates sur les 8 rivières suivies par le dispositif Ecoflux. », on observe que les rivières les plus riches en silicates sont celles alimentées par des bassins versants qui drainent des sols argileux ou granitiques, situés au Nord et Sud du Finistère : Le Dourduff, le Dossen, le Quillimadec, la Flèche et le Saint Laurent (cf *Annexe 2 : Panneau d'exposition d'une carte géologique de la Bretagne*). Les rivières du centre Finistère - la Douffine, l'Elorn et l'Aulne - correspondent à des bassins versants drainant des sols schisteux ; les teneurs en silicates sont donc plus faibles.

Consciente de l'importance des calculs de flux afin d'expliquer les phénomènes d'eutrophisation aux exutoires, j'ai commencé à faire ce travail sur les concentrations en nitrates aux points de prélèvement Kerozet et Ecoflux depuis le 10/01/2014 jusqu'au 03/11/2015 -seule période où le dispositif Ecoflux possède des jeux de données débit/concentration aux mêmes dates. Cependant, l'origine des débits au point Ecoflux est inconnue, ce qui laisse de grosses incertitudes sur ce travail. Ce travail de calcul de flux est présenté en *Annexe 8: Graphique des flux en nitrates et des débits sur les deux points de prélèvement du Quillimadec.*, car c'est seulement une ébauche d'un travail futur à réaliser. J'ai également effectué un traitement statistique sur ces données, mais comme les séries ne suivent pas de loi normale, je n'ai pas pu appliquer ni le test de Student, ni le test de Fisher.

A l'aide du traitement statistique sur les données du Quillimadec, j'ai pu observer que les séries de nitrates aux points Ecoflux et Kerozet ne présentent pas de différence significative, tandis que les séries sur les phosphates et les silicates en présente une.

Cependant, ces deux derniers résultats sont à nuancer. Tout d'abord, selon le paramètre testé, on ne travaille pas sur le même nombre d'échantillon : 77 pour les nitrates, 18 pour les phosphates et 20 pour les silicates. Le test de Student peut donc dépendre du nombre d'échantillon, en étant moins fiable sur des séries avec peu d'échantillons.

En effet, les silicates étant un paramètre qui varie très peu, il est étonnant que les deux séries aux points de prélèvement présentent une différence significative.

La comparaison des séries sur les phosphates présente une différence significative, ce qui n'est pas étonnant de par la difficulté à doser ce paramètre, ajouté à la complexité de l'élément : les concentrations mesurées peuvent donc être très différentes d'un point à l'autre.



## V-Conclusion

Dans un premier temps, l'étude de la comparaison des concentrations aux points de prélèvement « Ecoflux » et « Kerozet » sur le Quillimadec a permis de se prononcer sur la similarité des deux masses d'eau. Les séries des concentrations en phosphates et silicates étant sur une courte période, et non sur une année entière, les résultats sont à nuancer. Mais les résultats sur les nitrates confortent que la même masse d'eau passe par ces deux points.

Pour confirmer cette hypothèse et finaliser cette comparaison, il faudrait calculer les flux aux deux points et travailler sur des séries de données plus grandes pour les phosphates et les silicates. On peut tout de même proposer un couplage des deux points.

Le dosage des nitrates, phosphates et silicates de Janvier à Avril 2017 a permis de mettre à jour la base de données sur les 8 rivières suivies par le dispositif Ecoflux et d'analyser les longues séries de données depuis 1998. Globalement, on observe une diminution des concentrations en nitrates et phosphates dans les rivières, bien que les teneurs restent encore élevées. Les teneurs en silicates restent, quant à elles, stables et peu élevées depuis 1998.

L'étude de ces concentrations permettent de voir que ces dernières peuvent être très différentes d'un bassin versant à un autre, et sont influencées par les apports anthropiques, les variations météorologiques, les caractéristiques de l'aquifère qui l'alimente,... C'est pourquoi réaliser des calculs de flux serait plus parlant afin de déterminer la quantité d'éléments nutritifs qui arrive aux exutoires, et cela permettrait d'expliquer plus facilement les phénomènes d'eutrophisation. Cependant, certaines stations Ecoflux sont dépourvues de station hydrométrique et de ce fait, je n'ai pas pu aller plus loin dans les calculs de flux. C'est le cas du Quillimadec, où l'enregistreur de la station de jaugeage ne fonctionne plus depuis Novembre 2015. De plus, les dernières mesures de débit faites sur place par la Communauté de Commune de Lesneven laissent à penser qu'un changement de la courbe de tarage est à envisager (Emmanuelle GLAD, communication personnelle, Avril 2017).

Le Quillimadec étant un des bassins versants présentant les plus fortes concentrations en éléments nutritifs, il serait intéressant de poursuivre les études sur cette rivière. Il pourrait être fait une cartographie de l'occupation des sols et des potentielles sources de pollution, avec des études plus approfondies sur le rendement des stations d'épuration sur ce territoire.

Ce stage m'a permis de m'insérer dans la vie professionnelle, en découvrant le fonctionnement du dispositif Ecoflux. J'ai pu développer mes compétences pratiques en chimie environnementale et en traitement statistique, mais également des compétences théoriques sur les explications des variations des éléments nutritifs dans les rivières. Cette expérience professionnelle enrichissante m'a confortée dans l'idée de continuer mes études dans ce domaine.

## VI- Bibliographie

### Ouvrages :

- [1] A.AMINOT, R.KEROUEL, *Hydrogéologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses*, Edition IFREMER, 2004.
- [2] A.AMINOT, R.KEROUEL, *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines*, Editions Quae et IFREMER, 2007.

### Sites internet :

- [3] [http://www.pays-lesneven.fr/index.php?rub=bassin\\_versant\\_quillimadec](http://www.pays-lesneven.fr/index.php?rub=bassin_versant_quillimadec)

### Thèses/ rapports :

- [4] F.ANDRIEUX-LOYER, *Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthode d'analyse, biodisponibilité, échange*. 336 p. Thèse: chimie appliquée, chimie marine., Université de Bretagne Occidentale, 1997.
- [5] K.ZHANG, *Surveillance des sels nutritifs dans les rivières du Finistère*, 32 p., IUT de Brest, Université Bretagne Occidentale, 2015.
- [6] Syndicat Mixte des eaux du Bas-Léon, *Diagnostic de territoire de l'Anse de Guissény- Bassins versants du Quillimadec- Alanan*, 81p. 2016.
- [7] C.MATTEI, C.CHARTIER, T.KOUSSAYER, N.ABOT, *Mise en place d'une mini-station de jaugeage et suivi de la qualité physico-chimique de l'eau sur le Quillimadec*, 11p., IUT de Brest, Université Bretagne Occidentale, 2017.
- [8] Bureau de recherches géologiques et minières (BGM), *Synthèse des cas de dénitrification naturelle dans les eaux souterraines de France : intérêt du processus pour restaurer la qualité des eaux*, Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement, 34p., 2000.
- [9] R.BUCHET, *Rapport d'activités 2001*, 50p., Réseau Ecoflux, lien: <https://www-ium.univ-brest.fr/ecoflux/productions-scientifiques/bilans-annuels-ecoflux/rapport-2001-ecoflux>
- [10] M. CZMANSKI, *Rapport d'activités 2013*, 62p., Réseau Ecoflux.

### Articles :

- [11] S.MILIN, *Comparaison de deux méthodes spectrophotométriques de dosage de l'acide phosphorique. Application à des sols et des végétaux*, Le Cahier de Techniques de l'INRA, n°3, 2012.
- [12] W.HASSENTEUFEL et al., *Impregnation of glass surface against sorption of phosphate traces*, 1963.

# VII- Annexes

## Annexe 1 : protocole de prélèvement Ecoflux (source : Ecoflux)

**Paramètre suivi :** Sels nutritifs dissous NO<sub>3</sub> ; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ; Si(OH)<sub>4</sub>

**Temps nécessaire pour le faire :** 20 minutes

**Fréquence :** une fois par semaine

**Degré de facilité :** simple

**Protocole de prélèvement pour ce paramètre (Aminot, Kerouel)**

**Etapes à suivre :**

- 1 Rincer 3 fois la bouteille de prélèvement avec l'eau de la rivière.
- 2 Immerger la bouteille de prélèvement (à 50 cm – 1m sous la surface en fonction de la profondeur, ne pas toucher le sédiment)
- 3 Rincer les flacons 3 fois avec l'eau de la rivière ainsi que les bouchons et le filtre
- 4 Positionner le filtre (de 200 µm) dans l'entonnoir. Positionner l'entonnoir sur le flacon et verser l'eau de la rivière.

**Attention:** les flacons qui vont au congélateur (nitrates et phosphates) ne doivent être remplis qu'à moitié (pas plus que les 2/3).



Silicates

- Remplir entièrement
- Placer au frigo



Nitrates

- Remplir au 2/3
- Placer au congélateur



Phosphates

- Remplir au 2/3
- Placer au congélateur

5 Indiquer sur chaque flacon :

- le nom et/ou le numéro du site
- l'élément à mesurer (NO<sub>3</sub>, P ou Si)
- la date.

Astuce : Il est préférable de préparer en amont du prélèvement au sec avec un stylo waterproof !

6 Remplir la fiche de prélèvement (nom de la rivière, numéro du site, nom de l'établissement, date de prélèvement + les diverses observations environnementales).

7 Conditionner les échantillons le plus rapidement possible après le prélèvement afin d'éviter l'action des rayons du soleil (à cause des photons), une activité bactérienne ou des modifications physico-chimiques (tel que le passage du particulaire au dissous) qui changeraient les concentrations des éléments suivis.

Mettre les flacons de :

Silicates au réfrigérateur

Nitrates au congélateur

Phosphates au congélateur

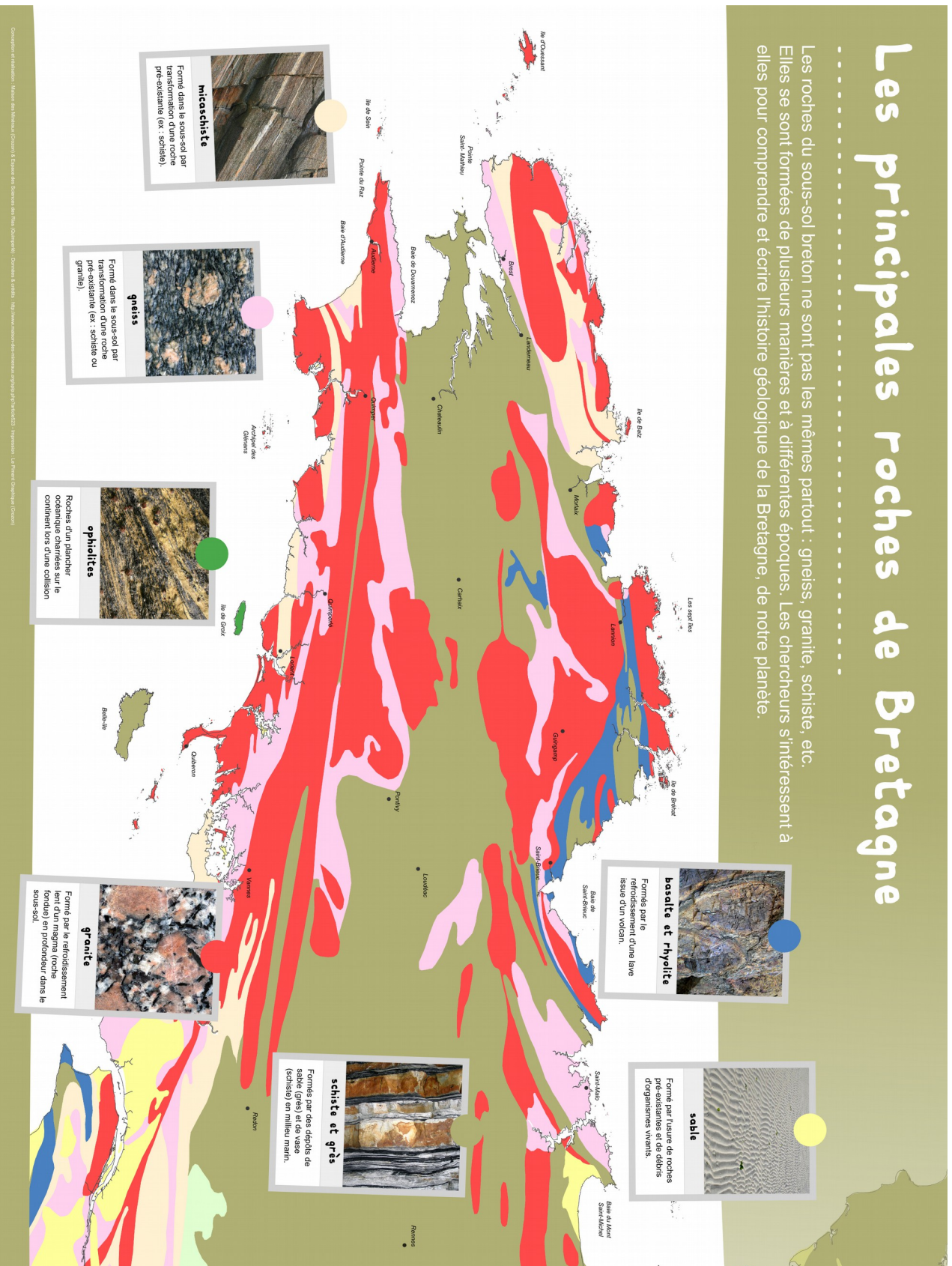
Ne pas oublier de rincer les le filtre et la bouteille de prélèvement

**Merci pour votre prélèvement !**

## Annexe 2 : Panneau d'exposition d'une carte géologique de la Bretagne (Source : La maison des minéraux, « La géologie bretonne expliquée », 2014 )

# Les principales roches de Bretagne

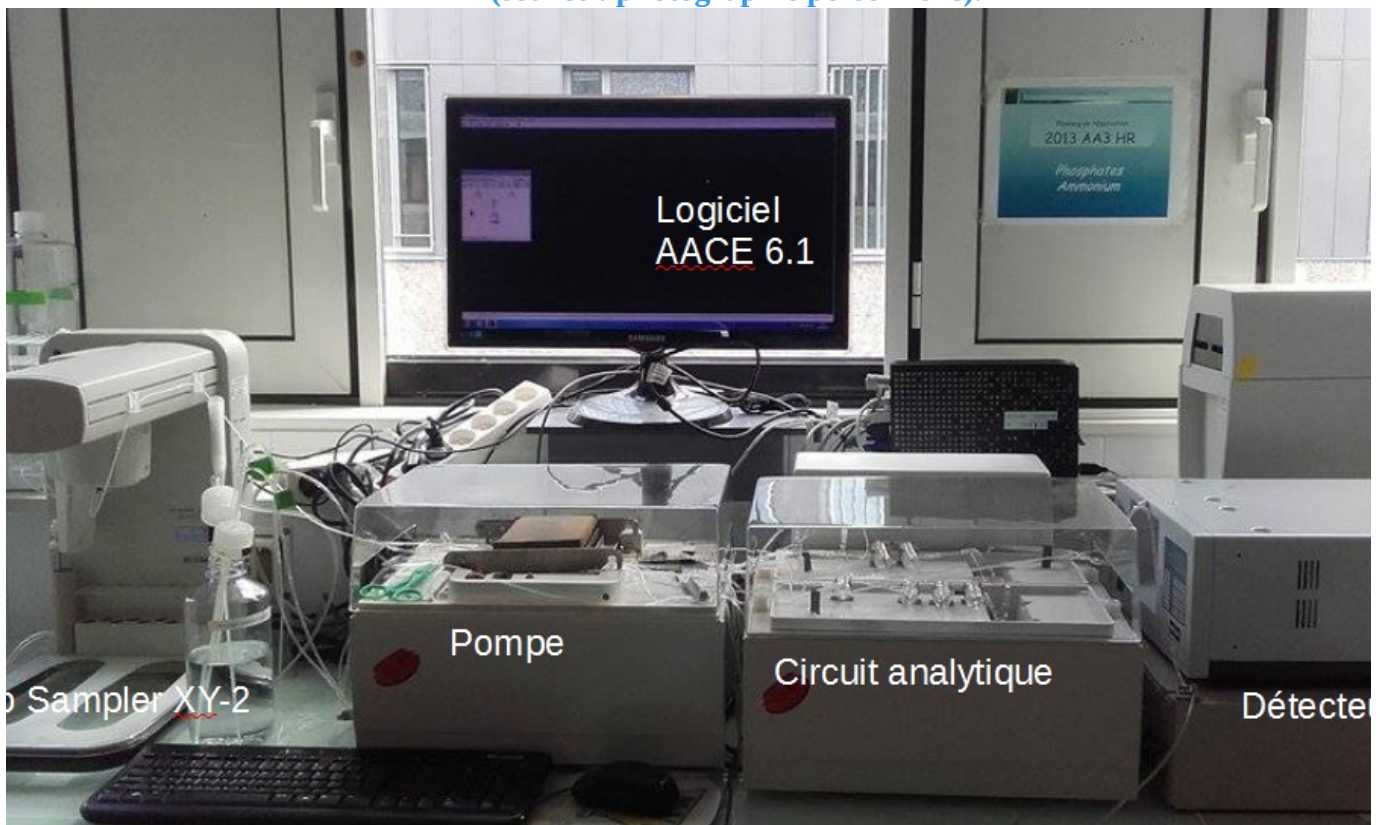
Les roches du sous-sol breton ne sont pas les mêmes partout : gneiss, granite, schiste, etc. Elles se sont formées de plusieurs manières et à différentes époques. Les chercheurs s'intéressent à elles pour comprendre et écrire l'histoire géologique de la Bretagne, de notre planète.



**Annexe 3 : Spectrophotomètre *UV-Visible Double Faisceau UV-1700* de marque *Shimadzu* (source : photographie personnelle).**

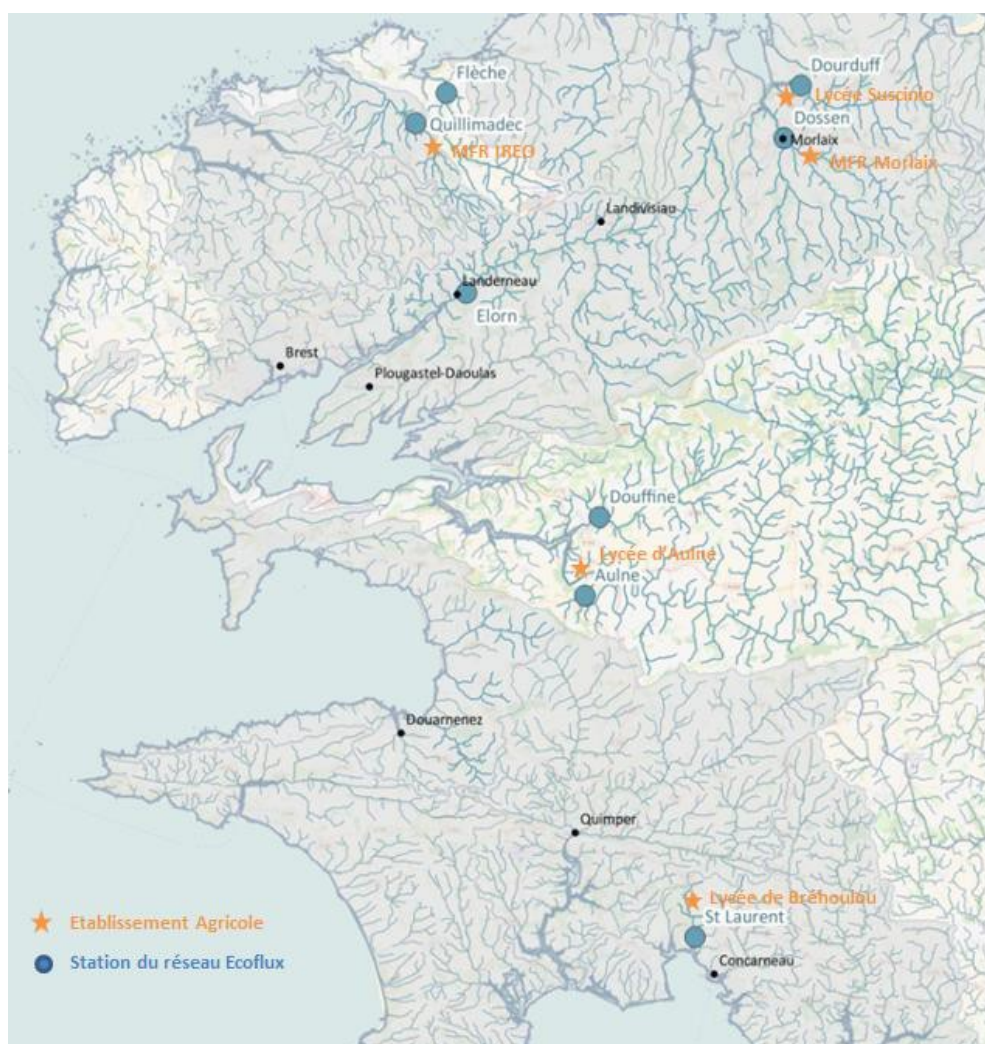


**Annexe 4 : Auto-analyseur à flux continu segmenté *AA III HR Seal analytical* (source : photographie personnelle).**

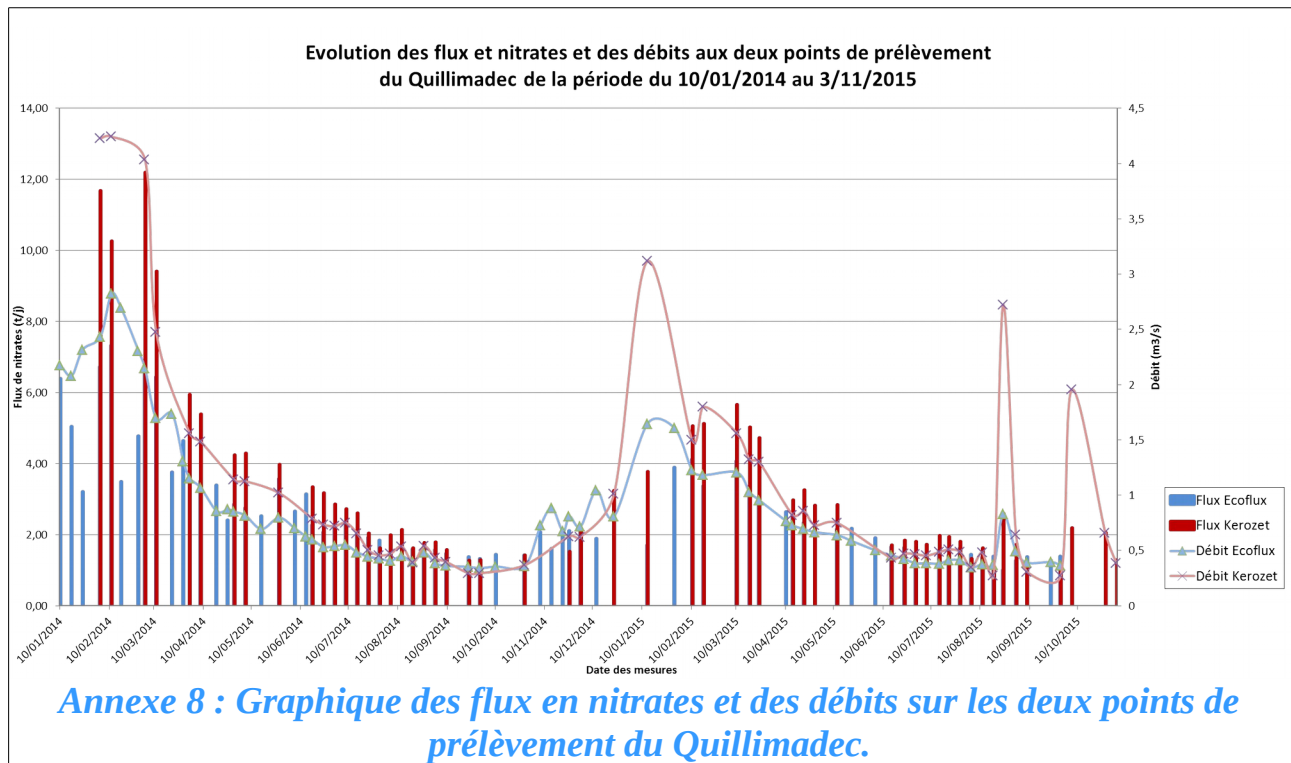
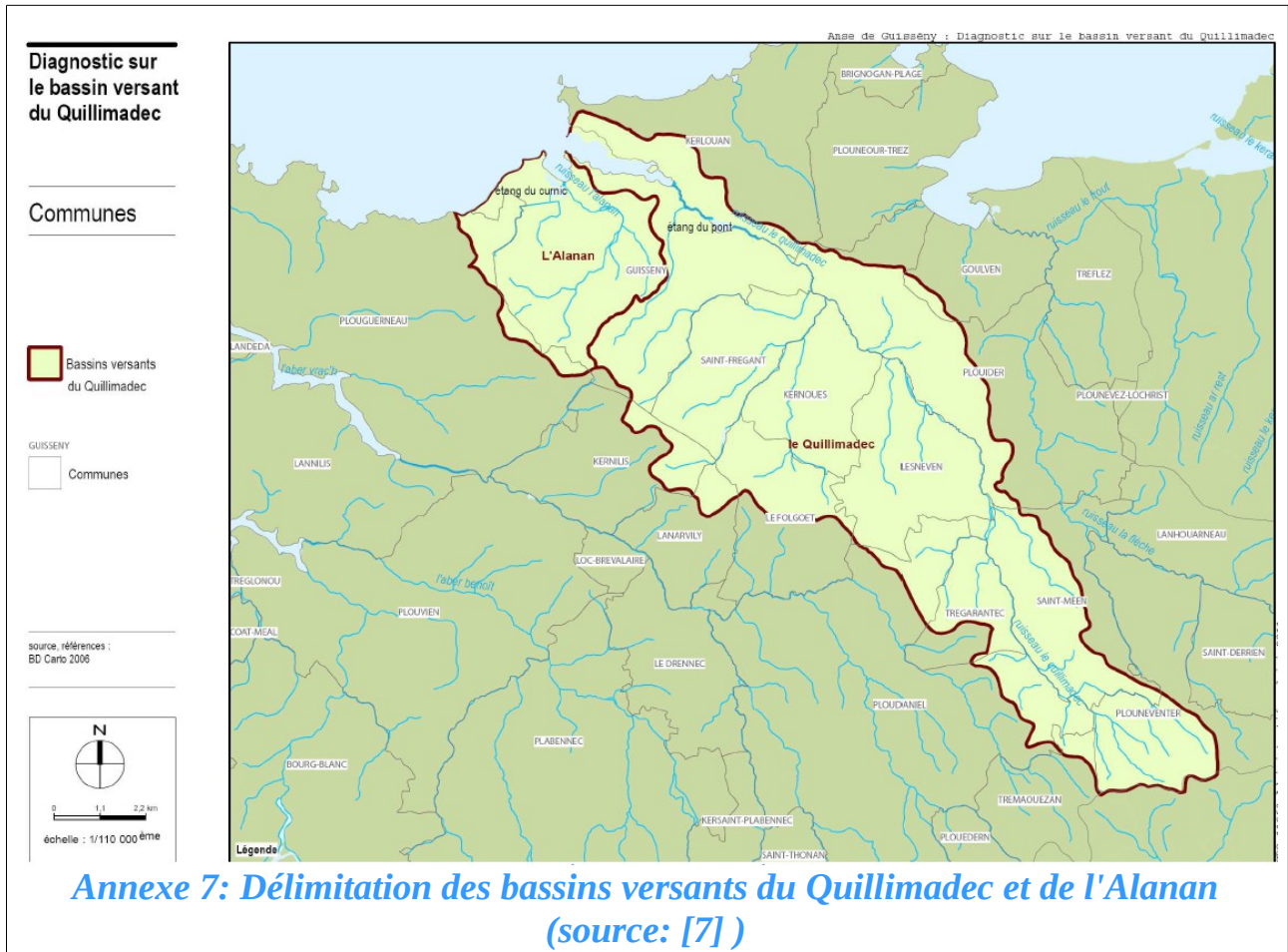


## Annexe 5 : Rivières suivies et acteurs associés.

Rivières	Établissements scolaires agricoles	Bénévoles
L'Aulne	Le lycée de l'Aulne de Châteaulin	Mme RIOUAL (EPAGA-SAGE de l'Aulne)
La Douffine		Mr HERVE
Le Dossen	La M.F.R de Morlaix	Mme BLOC'H (Syndicat Mixte de Morlaix)
Le Dourduff	Le lycée de Suscinio de Ploujean	Mme BLOC'H (Syndicat Mixte de Morlaix)
L'Elorn		M.MESCAM
La Flèche		Mr CHAUMONT et Mme CHAPALIN (Maison des dunes de Keremma)
Le Quillimadec	L'IREO de Lesneven	Mr COAT
Le Saint Laurent	Le lycée de Bréhoulou de Fouesnant	Mme LAGUERRE (Agrocampus Beg-Meil)



**Annexe 6 : Les points de prélèvements et les lycées agricoles en partenariat avec le réseau Ecoflux(source: [5]).**



## Résumé

Lors de ce stage de 10 semaines au sein du réseau Ecoflux, j'ai réalisé des dosages de 3 éléments nutritifs : nitrate, phosphate et silicates. Les concentrations obtenues ont permis de mettre à jour la base de données Ecoflux et d'observer les variations en éléments nutritifs depuis 1998 sur les 8 rivières suivies. J'ai participé à des collectes d'échantillons et à plusieurs réunions. J'ai également fait des dosages et des traitements statistiques sur des données de deux points de prélèvement (Ecoflux et Kerozet) sur le Quillimadec, afin de voir si ces deux points sont traversés par la même masse d'eau.

La comparaison aux deux points du Quillimadec présente quelques différences, les séries sur les phosphates et les silicates sont à nuancer car il y a trop peu de données. La comparaison des teneurs en nitrates est encourageante pour regrouper les deux points en un même point de suivi. Des calculs sur une période plus longue et sur les flux sont indispensables pour finaliser cette comparaison.

Globalement, les concentrations en nitrates et phosphates dans les rivières tendent à diminuer, même si les teneurs restent élevées à cause des apports anthropiques. Les concentrations en silicates restent assez faibles et stables, car c'est un apport naturel.

## Abstract

During this 10-weeks traineeship within the array Ecoflux, I carried out dosages of rivers nutrients : nitrogen, phosphorus and silicic acid. Obtained concentrations allowed to update the Ecoflux database and to observe the variations since 1998 on the 8 followed rivers. I participated in the collections of samples and to several meetings. I also did dosages and statistical treatments on data of two sampling points (Ecoflux and Kerozet) on the Quillimadec river, in order to see if these two points are crossed by the same water body.

The comparison of both sampling points of Quillimadec shows some differences : series on phosphorus and silicic acid are to be qualified because there are very few data. Comparison of the nitrogen concentrations lets us conclude that the two points at the same sampling point. Calculations over a longer period and on flows are essential to finalize the comparison.

Overall since 1998, concentrations of nitrogen and phosphorus in rivers have tended to decrease, although levels remain high because of anthropogenic contributions. Concentrations of silicic acid remain low and stable, because it is a natural contribution.