

Département Génie Biologique

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2017/2018

RAPPORT DE STAGE
Option : Génie de l'Environnement

Yasmine Quinquis

**Analyse des sels nutritifs présents
dans les rivières Finistériennes**

Lieu du stage : IUEM - Ecoflux
Rue Dumont d'Urville
29280 Plouzané



iut Brest
INSTITUT
UNIVERSITAIRE
DE TECHNOLOGIE
Morlaix



UBO
Université de Bretagne Occidentale

Yasmine QUINQUIS
DUT Génie Biologique option Génie de l'Environnement

RAPPORT DE STAGE

Analyse des sels nutritifs présents dans les rivières Finistériennes



Source : riviere-elorn.fr

Maître de stage : Mme Virginie ANTOINE
Professeur encadrant : Mr Michel AUFFRET

Année universitaire 2017/2018

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout particulièrement ma maitre de stage, Madame Virginie ANTOINE, coordinatrice du réseau Ecoflux au sein de l'IUEM, de m'avoir accueillie pour ce stage, pour le temps passé ensemble ainsi que le partage de son expertise. Grâce à la confiance accordée j'ai pu accomplir totalement mes missions. Elle a été d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.

Je remercie également l'équipe SOMLIT pour leur accueil et en particulier Madame Emily GROSSTEFFAN, qui m'a guidée pour les techniques d'analyses.

Je remercie Monsieur Michel AUFFRET, mon professeur tuteur à l'IUT, pour sa disponibilité face à mes questions.

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

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ANNEXES, FIGURES, PLANCHES ET TABLEAUX

AVANT-PROPOS

I - INTRODUCTION

I.1 Contexte de l'étude.....	p.1
• Zone d'étude	
• Contexte réglementaire	
• Sels nutritifs	
I.2 Objectifs de l'étude.....	p.4
I.3 Stratégie expérimentale.....	p.5
• Prélèvements	
• Conditionnement et conservation	
• Analyses	

II - MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1 Phosphates.....	p.6
• Appareil de mesure : spectrophotomètre	
• Méthode d'analyse : quantitative et colorimétrique	
II.2 Silicates.....	p.7
• Appareil de mesure : auto-analyseur	
• Méthode d'analyse : colorimétrique	
II.3 Mise à jour et qualification de la base de données.....	p.9

III - RÉSULTATS

III.1 Phosphates.....	p.11
III.2 Silicates.....	p.13
III.3 Nitrates.....	p.15

IV - DISCUSSIONS.....p.18

V - CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....p.20

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....p.21

ANNEXES.....p.22

RÉSUMÉ

LISTE DES ABRÉVIATIONS

IUEM : Institut Universitaire Européen de la Mer

UBO : Université de Bretagne-Occidentale

MFR : Maison Familiale Rurale

EPAGA : Etablissement Public d'Aménagement et de Gestion du bassin versant de l'Aulne

SAGE : Schéma d'Aménagement et de Gestion de l'Eau

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

COFRAC : Comité Français d'Accréditation

SDAGE : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion de l'Eau

SDS : Dodécylsulfate de Sodium

BEA : Bassin, Evaluation, Action

SANDRE : Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau

Q90 : Percentile 90

LISTE DES ANNEXES, FIGURES, PLANCHES ET TABLEAUX

Annexe 1 : Protocole expérimental pour le dosage des orthophosphates
Annexe 2 : Protocole expérimental pour le dosage des silicates
Annexe 3 : Évolution des concentrations en phosphates et nitrates dans l'Aulne et le Dossen depuis 1998
Annexe 4 : Évolution des concentrations en phosphates et nitrates dans la Douffine et le Dourduff depuis 1998
Annexe 5 : Évolution des concentrations en phosphates et nitrates dans l'Elorn et La Flèche depuis 1998
Annexe 6 : Évolution des concentrations en phosphates et nitrates dans le Quillimadec et le Saint Laurent depuis 1998

Figure 1 : Localisation des bassins versants étudiés
Figure 2 : Structure des orthophosphates PO_4^{3-}
Figure 3 : Structure des silicates $\text{Si}(\text{OH})_4$
Figure 4 : Structure des nitrates NO_3^-
Figure 5 : Principe du dosage des phosphates
Figure 6 : Principe du dosage des silicates
Figure 7 : Evolution des concentrations en phosphates dans les huit rivières finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018
Figure 8 : Evolution des flux annuels et spécifiques en phosphore dans les sept rivières finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998
Figure 9 : Evolution des concentrations en silicates dans les huit rivières finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018
Figure 10 : Evolution des flux annuels et spécifiques en silice dans les sept rivières finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998
Figure 11 : Evolution des concentrations en nitrates dans les huit rivières finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018
Figure 12 : Evolution des flux annuels et spécifiques en azote dans les sept rivières finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998
Figure 13 : Répartition des bassins versants étudiés par classes de qualité (Q90)

Planche 1 : Protocole de prélèvement
Planche 2 : Droite d'étalonnage en phosphate
Planche 3 : Spectrophotomètre UV-Visible Double Faisceau UV-1700
Planche 3' : Autoanalyseur Seal Analytical AAA III HR
Planche 4 : Droites d'étalonnage en silicates

Tableau 1 : Rivières suivies et acteurs associés
Tableau 2 : Code qualité Ecoflux

AVANT-PROPOS

- **Présentation de l'IUEM** ^[6]

L'Institut Universitaire Européen de la Mer est un institut de recherche dédié aux océans et aux littoraux fondé par Paul Tréguer en 1997.

L'IUEM dispose de bureaux, de laboratoires et de salles de cours dans des bâtiments situés sur le site de la Pointe du Diable, au Technopôle Brest-Iroise à Plouzané. L'IUEM est un des plus importants centres français de recherche marine avec plus de 400 chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs et techniciens permanents.

Cette structure permet de développer les connaissances du monde marin et ses interactions avec la lithosphère et l'atmosphère. Les travaux menés contribuent à l'observation des modifications naturelles ou anthropiques qui ont lieu dans ce milieu.

L'IUEM mène trois missions complémentaires.

- **Recherche**

Acteur majeur de la recherche française et européenne en sciences de la mer, ce pôle s'articule autour de six unités mixtes de recherche et d'un laboratoire associé regroupant toutes les disciplines en relation avec le milieu marin et les activités qui s'y déroulent. Les axes de recherche sont définis par chaque laboratoire et font l'objet de publications.

- **Formation**

En tant qu'école interne de l'UBO, l'institut propose des enseignements de master et de doctorat dans un domaine de formation unique en France : les sciences de la mer. Le master pluridisciplinaire "Sciences de la Mer et du Littoral" comporte sept mentions spécialisées et l'Ecole Doctorale des Sciences de la Mer forme des chercheurs.

- **Observation**

L'IUEM a le statut d'Observatoire des Sciences de l'Univers. Pour décrire et comprendre l'environnement océanique et côtier, il est nécessaire de réaliser des séries d'observation de la variabilité de paramètres physiques, chimiques et biologiques sur le long terme. C'est dans ce volet que le dispositif Ecoflux, chargé du suivi de la qualité des eaux douces à l'exutoire de rivières finistériennes, inscrit ses actions.

- **Présentation du réseau Ecoflux** ^[10]

En 1998, le Conseil Départemental du Finistère et l'IUEM ont mis en place le réseau Ecoflux basé sur l'observation participative afin de mieux connaître les apports azotés et phosphatés des bassins versants aux débouchés des rivières finistériennes. Treize rivières finistériennes ont été suivies de 1998 jusqu'à fin 2015. Depuis la réorganisation territoriale en 2015, le Conseil Départemental a arrêté de subventionner le dispositif qui a réduit le nombre de rivières suivies à huit. Aujourd'hui, le réseau Ecoflux souhaite s'étendre à l'échelle régionale.

Les sciences participatives sont une démarche à travers laquelle des citoyens et des scientifiques collaborent en s'appuyant sur un protocole bien défini. A travers ce type de démarche, les citoyens sont mis à contribution pour collecter un grand nombre de données.

Le réseau Ecoflux mène trois types de missions.

- **Scientifique**

Le réseau Ecoflux décrit la variabilité à l'échelle hebdomadaire des concentrations en sels nutritifs (nitrates, phosphates et silicates) dans les eaux de surface. L'acquisition de ces données est utile pour suivre le milieu naturel sur de longues périodes. En effet, les observations permettent de mieux comprendre et d'appréhender les manifestations d'eutrophisation en zone côtière. L'analyse de ces séries acquises sur vingt ans nourrit des travaux de recherche et des articles scientifiques sont élaborés.

- **Pédagogique**

Des bénévoles, des élèves de filière agricole ou encore des gestionnaires de bassins versants sont impliqués dans les prélèvements d'échantillons d'eau de rivière (*Tableau 1 : Rivières suivies et acteurs associés*). Le protocole de prélèvement (Aminot, Kérouel, 2004) est présenté lors d'une formation sur le terrain aux participants. La coordinatrice du dispositif Ecoflux intervient chaque début et fin d'année dans les établissements scolaires. Le discours présenté concerne le thème de l'eau et a vocation à sensibiliser les étudiants à l'importance de suivre la qualité de l'eau en lien avec les cours dispensés dans leur formation.

Tableau 1 : Rivières suivies et acteurs associés

Rivières	Lycées	Structures de bassins versants et bénévoles
Dourduff	Lycée Suscinio	Syndicat Mixte de Morlaix
Dossen	MFR Kerozar	Syndicat Mixte de Morlaix
Flèche		Communauté des Communes de Lesneven
Quillimadec	Ireo	Communauté des Communes de Lesneven
Elorn		R. Mescam - Garde pêche bénévole
Douffine		J. Hervé - Pêcheur bénévole
Aulne	Lycée de l'Aulne	EPAGA
St Laurent	Lycée Bréhoulou et Agrocampus Beg-Meil	

- **Aide à la gestion et aux décisions de politique publique**

Impliquer les citoyens peut faciliter la mise en place d'une politique de l'eau efficace grâce à des discussions. Les données Ecoflux sont utilisées par divers organismes tels que certains syndicats de bassin versant en complément des données acquises par leur soin et par les autres réseaux de mesure existants. Un prélèvement à l'échelle hebdomadaire affine les suivis de la qualité de l'eau sur les territoires. Les données Ecoflux viennent aussi soutenir les actions des gestionnaires pour les états des lieux de leur SAGE.

I – INTRODUCTION

I.1 CONTEXTE DE L'ÉTUDE

A la fin des années 90, les apports en excès de composés azotés et phosphatés d'origines diverses (agricole, domestique et industrielle) ont provoqué, en Bretagne, une dégradation de la qualité de l'eau. Ces apports provenant des rivières vers la mer provoquent un déséquilibre du ratio des sels nutritifs pouvant induire un dysfonctionnement des écosystèmes aquatiques tels que l'apparition des marées vertes. Dès lors qu'il y a un excès de nutriments, l'eutrophisation¹ du milieu s'emballé et peut provoquer une croissance de micro et macro-algues impactant la biodiversité aquatique.

Il est intéressant de se demander quelles sont les évolutions des concentrations en phosphates, silicates et nitrates dans les rivières finistériennes au regard des actions et réglementations mises en place sur les territoires ?

- **Zone d'étude** ^[8]

Le réseau Ecoflux étudie huit bassins versants, de 29km² à 1821 km², localisés en Bretagne, dans le département du Finistère (*Figure 1 : Localisation des bassins versants étudiés*). La prolifération d'algues nuisibles dans les estuaires de Bretagne a été déclenchée par de multiples facteurs : un déséquilibre des apports en nutriments dans les rivières, des baies semi-fermées qui limitent les échanges entre les colonnes d'eau, une température qui favorisent la croissance rapide des algues et la géomorphologie de certaines plages avec une pente douce.

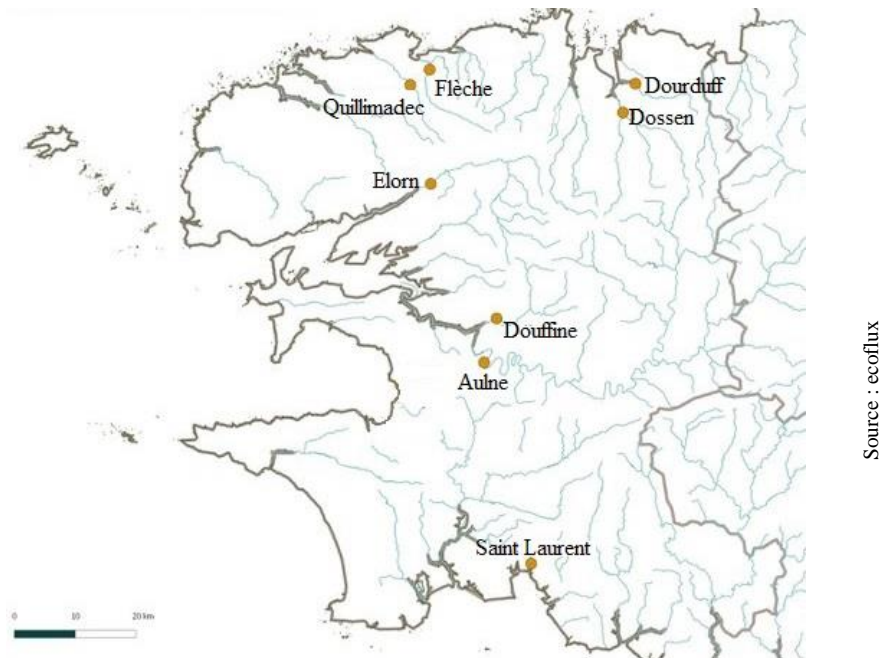


Figure 1 : Localisation des bassins versants étudiés

¹ L'eutrophisation désigne un processus naturel d'enrichissement des eaux en sels nutritifs et en matière organique.

- **Contexte réglementaire**

En réponse à ces problèmes de marées vertes, les gouvernements ont financé de nombreux programmes pour surveiller et améliorer la qualité de l'eau. Depuis les années 1970, la politique publique autour de l'eau s'inscrit dans un cadre européen. La législation s'est d'abord intéressée aux usages de l'eau (eau potable, baignade, pisciculture, conchyliculture) puis à la réduction des pollutions (eaux usées, nitrates d'origine agricole) ^[13].

La directive européenne la plus emblématique est la Directive Cadre sur l'Eau adoptée en 2000. La DCE définit un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grand bassin hydrographique ^[13]. L'objectif est d'atteindre en 2015 le bon état écologique des milieux aquatiques sur tout le territoire européen.

Concernant la législation française, la première loi sur l'eau, adoptée en 1964, a créé les agences de l'eau. La deuxième loi sur l'eau s'instaure en 1992 pour renforcer la protection de la qualité et de la quantité des ressources en eau et mettre en place les SDAGE et les SAGE. Pour respecter les objectifs de la DCE, la loi sur l'eau et les milieux aquatiques voit le jour en 2006.

Deux programmes régionaux ont été mis en place en Bretagne.

Bretagne eau pure (1996) est un programme pour la restauration de la qualité de l'eau qui repose sur le volontariat des agriculteurs ^[3]. L'objectif prioritaire est la réduction des teneurs en nitrates et en pesticides. Les actions portent sur l'amélioration des pratiques agricoles et l'adoption, par tous les acteurs concernés, de solutions efficaces moins polluantes ^[3].

Prolittoral (2002) est un programme qui vise à mettre en place des moyens de lutte contre les marées vertes en diminuant les apports en azote. Les actions portent sur les changements de pratiques agricoles et la prise de conscience par les agriculteurs des impacts des produits qu'ils utilisent sur l'environnement ^[3].

En ce qui concerne les actions mises en place sur les territoires, les installations d'élevage ont été améliorées pour réduire l'infiltration des déchets animaux, l'application de produits chimiques et d'engrais organique a été réglementée. Des efforts considérables ont été faits pour réduire la pollution urbaine, avec l'installation ou l'amélioration des stations d'épuration dans de nombreuses villes depuis 2000 ^[12].

- **Sels nutritifs**

En milieu aquatique, la chaîne alimentaire repose sur les producteurs primaires, les phytoplanctons², tributaires de la présence d'azote, de phosphore et de silice, appelés les éléments nutritifs.

Le rapport de Redfield (C : N : P : Si = 106 : 16 : 1 : 20) est un indicateur de l'équilibre entre les éléments nutritifs dans le milieu aquatique permettant une croissance optimale du phytoplancton. Le rapport permet de déterminer les éléments limitants et ceux en excès. Lorsque le ratio de Redfield est respecté, la flore locale et normale se développe. Lorsqu'il n'est plus respecté, les algues vertes et les phytoplanctons toxiques dominent et prolifèrent^[9].

Les sels nutritifs dissous étudiés lors de mon stage sont le phosphore sous forme d'orthophosphates, la silice sous forme de silicates et l'azote sous forme de nitrates.

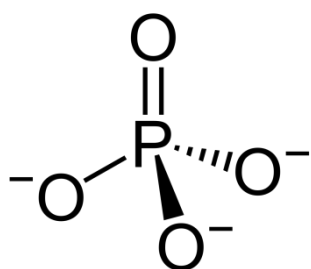


Figure 2 : Structure des orthophosphates PO₄³⁻

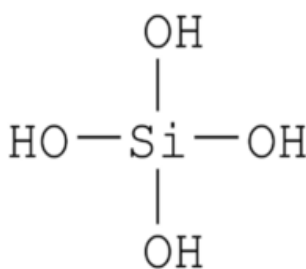


Figure 3 : Structure des silicates Si(OH)₄

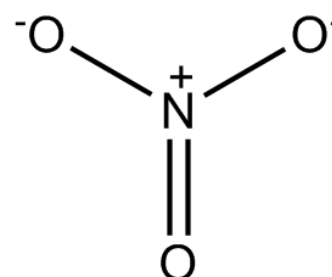


Figure 4 : Structure des nitrates NO₃⁻

➤ **Phosphore - Orthophosphates**

Le phosphore existe dans les eaux à l'état dissous ou particulaire. Le phosphore particulaire est associé naturellement aux particules minérales des roches. L'érosion et l'altération de ces roches entraînent le phosphore dans le sol. Lorsque le sol est lessivé par de fortes pluies, le phosphore particulaire se retrouve dans les cours d'eau.

Le phosphore dissous est caractérisé par la fraction de phosphore inférieure à 0,45 µm. La minéralisation de la matière organique par des bactéries est à l'origine de la présence du phosphate dissous. Les apports anthropiques de matières organiques provenant des rejets domestiques, industriels et en grande partie des rejets agricoles provoque donc un déséquilibre en phosphates.

La grande partie dosée dans nos échantillons est du phosphore dissous, et plus particulièrement des ions orthophosphates. Les orthophosphates sont utilisés dans certains engrais, additifs alimentaires ou comme inhibiteurs de corrosion. Néanmoins, la mesure d'orthophosphates est légèrement surestimée comme la filtration n'est pas réalisée sur un filtre à 0,45 µm, une partie négligeable du phosphore particulaire est présente.

² *Le phytoplancton désigne l'ensemble des organismes végétaux présents dans le milieu marin et en eau douce qui sont entraînés passivement par les mouvements d'eau.*

➤ Silice - Silicates

Les silicates proviennent de la combinaison de la silice, constituant majeur des roches, avec divers oxydes métalliques. La silice est le composant principal du verre et de structures biologiques comme le frustule des diatomées. Les silicates sont issus de l'altération des roches par les végétaux, les précipitations et les activités microbiennes du sol. De plus, la dissolution des frustules explique la présence d'origine biologique de silicates dans les eaux.

La forme dosée dans nos échantillons est la forme majoritaire des silicates dans l'eau : l'acide orthosilicique Si(OH)_4 , dont la seule voie de transformation est l'assimilation par les diatomées pour constituer leur squelette en silice.

➤ Azote - Nitrates

Les nitrates sont présents naturellement dans l'environnement par la dégradation de composés organiques azotés contenus dans les sédiments et dans les sols par des micro-organismes.

La présence de nitrates dans le milieu aquatique est en grande partie d'origine agricole à la suite d'épandage et d'engrais. Leur présence est aussi d'origine domestique suite à la dégradation des déchets organiques non pris en charge par des stations d'épurations ou par des stations sous dimensionnées. Ils sont aussi utilisés comme agent de conservation alimentaire et dans divers procédés industriels.

Le cycle de l'azote permet une dépollution naturelle de l'eau en transformant des ions minéraux (nitrate, nitrite, ammoniacque) en gaz inerte non polluant (azote atmosphérique) mais le surplus d'ions minéraux entraîne une pollution anthropique des cours d'eau [2].

I.2 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Le réseau Ecoflux cherche à déterminer pour chaque bassin versant les variations des concentrations de sels nutritifs rejetés à la mer. Les données analysées sont archivées dans la base de données obtenue depuis 1998 par années hydrologiques³.

Dans le cadre du stage, la mission principale a été de répondre aux besoins d'analyses des sels nutritifs phosphates et silicates. A ce titre, les différentes tâches confiées ont été les suivantes :

- analyser les sels nutritifs dissous (silicates et phosphates)
- saisir les données des variables dans la base de données et sur le site web Ecoflux
- synthétiser les données des bassins versants sous forme de graphiques
- qualifier les données pour veiller à l'interopérabilité des bases de données et pour informer les utilisateurs de leur qualité
- participer à des campagnes de collecte des échantillons

³ Une année hydrologique correspond à une période de douze mois pendant laquelle se produit un cycle climatique complet. Le début de l'année commence à la reconstitution des stocks d'eau en début de l'automne pour se terminer à la fin de l'été de l'année suivante.

I.3 STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE

- **Prélèvements**

La méthodologie de prélèvement et d'échantillonnage est basée sur l'ouvrage d'hydrologie de référence Aminot et Kérouel (2004) (*Planche 1 : Protocole de prélèvement*). Il est important de filtrer l'eau prélevée sur une soie de 200 µm avant de la conditionner pour éviter de récupérer une trop grande quantité de sédiments et de débris végétaux.

- **Conditionnement et conservation**

L'eau utilisée pour le dosage des phosphates doit être conservée dans des bouteilles en verre pour éviter l'absorption du phosphate sur les parois des flacons en plastique. Il est important de congeler les flacons de phosphates à l'obscurité afin de stopper toute réaction de métabolisme chez les micro-organismes et d'empêcher les échanges entre phosphore particulaire et dissous.

Des flacons en plastique sont utilisés pour les eaux servant au dosage des silicates afin d'éviter la lente dissolution du verre (le silicate) dans les solutions aqueuses. Etant donné que les silicates se polymérisent lors de la congélation et que la dépolymérisation peut être lente et incomplète surtout dans les eaux douces, les échantillons de silicates sont placés au réfrigérateur et dans le noir. L'activité biologique est ainsi stoppée.

Les nitrates ne nécessitent pas de conditionnement particulier hormis le besoin d'être congelés pour la conservation des échantillons. De ce fait, le conditionnement dans des flacons en plastique, limite la casse des flacons, sous l'effet de la congélation.



Source : ecoflux

- **Analyses**

Après une collecte bimestrielle des échantillons, les prélèvements de phosphates et silicates sont analysés au sein de l'IUEM. Les concentrations sont déterminées par colorimétrie. Le dosage des phosphates est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre selon la méthode de Aminot et Kérouel (2004) adaptée de Murphy et Riley (1962) et les silicates sont dosés par auto-analyseur selon la méthode de Aminot et Kérouel (2007) adaptée de Le Corre et Tréguer (1975). Les nitrates sont analysés par le laboratoire LABOCEA, accrédité COFRAC, sur un auto-analyseur par la méthode interne ANA-19.MOA.44Q adapté de la norme ISO15923-1. L'analyse des nitrates est sous traitée, elle ne sera pas décrite dans la partie méthode. Finalement, les résultats sont saisis dans la base de données afin d'analyser les variations hebdomadaires des concentrations en éléments nutritifs.

Planche 1 : Protocole de prélèvement

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

5 Indiquer sur chaque flacon :

- le nom et/ou le numéro du site
- l'élément à mesurer (NO_3 , 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 (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

Source : ecoflux

II - MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1 PHOSPHATES

- **Appareil de mesure : spectrophotomètre**

Le spectrophotomètre utilisé lors des mesures des phosphates est un UV-Visible Double Faisceau UV-1700 de marque Shimadzu (*Planche 3 : Spectrophotomètre UV-Visible Double Faisceau UV-1700*). Il permet de mesurer l'absorbance d'un échantillon à la longueur d'onde maximale de la solution. L'absorbance mesurée est proportionnelle à la concentration calculée grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times l \times C$$

avec A= absorbance ; ϵ = le coefficient d'absorption molaire (en $L^{-1}.mol^{-1}.cm^{-1}$)
l = largeur de la cuve (en cm) ; C = la concentration en (mol/L)

Le spectrophotomètre est à double faisceau. La lumière monochromatique initiale est séparée en deux faisceaux à l'aide de miroirs avant d'atteindre les cuves. L'un des faisceaux traverse la cuve de référence contenant l'échantillon sans réactifs, appelé le blanc. L'autre faisceau passe par la cuve contenant l'échantillon à analyser. Cet appareil est équipé de détecteurs, qui alternent entre la mesure du faisceau échantillon et celui de la référence ^[4].

- **Méthode d'analyse : quantitative et colorimétrique**

Afin de doser le phosphate présent dans les eaux de rivière, la méthode utilisée est adaptée de Murphy et Riley (1962) par Aminot et Kérouel (2004). Il s'agit d'une analyse quantitative et colorimétrique des phosphates à 885 nm (*Annexe 1 : Protocole expérimental pour le dosage des orthophosphates*).

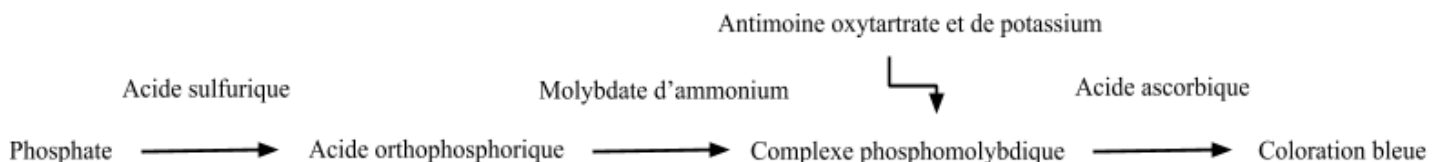
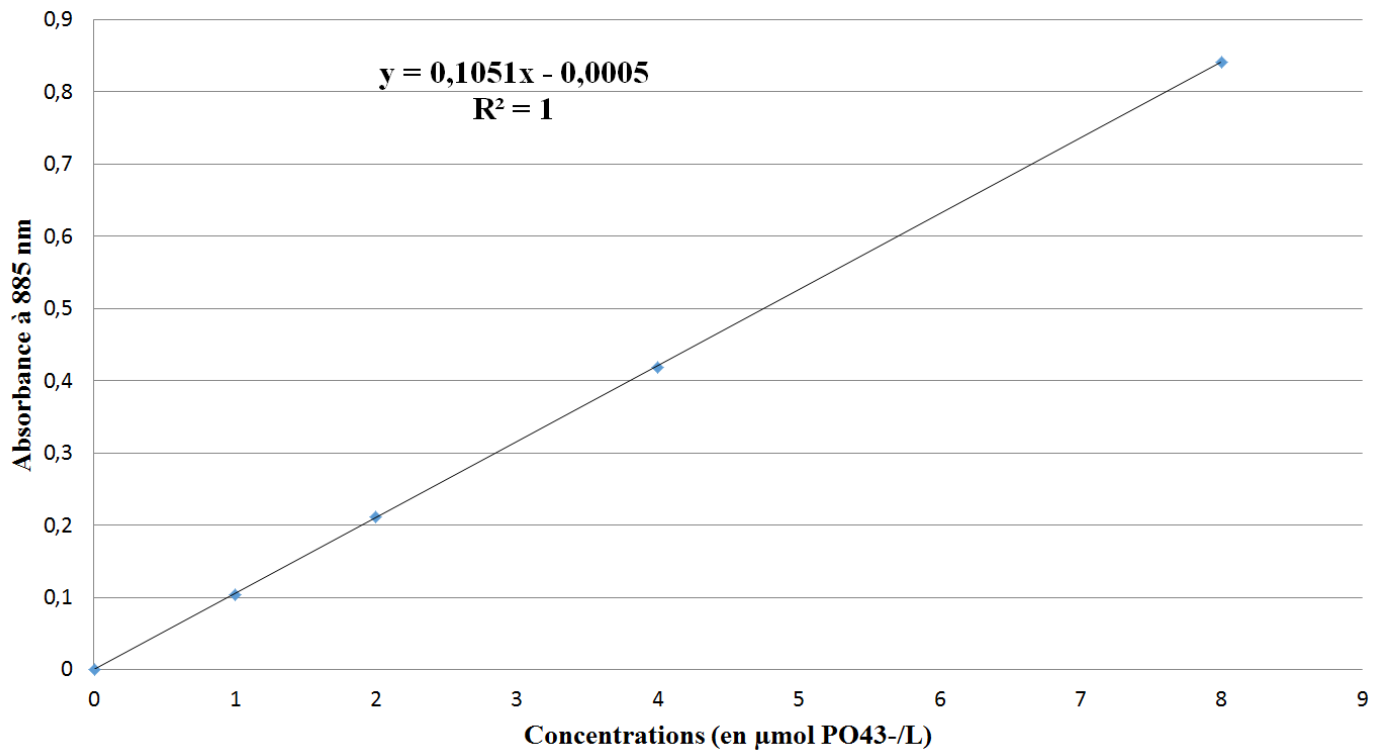


Figure 5 : Principe du dosage des phosphates

Quatre réactifs sont utilisés pour le dosage (*Figure 5 : Principe du dosage des phosphates*). Tout d'abord, l'acide sulfurique rend le milieu acide afin de permettre aux phosphates de se trouver sous la forme d'acide orthophosphorique. Le molybdate d'ammonium permet la formation du complexe phosphomolybdique par contact avec l'acide orthophosphorique. L'antimoine oxytartrate et de potassium catalyse la formation du complexe. Enfin, l'acide ascorbique permet la réduction du complexe phosphomolybdique en composé bleu dont l'intensité de couleur est proportionnelle à la concentration en phosphate.

La droite d'étalonnage $A = f(C)$ est tracée à l'aide des solutions étalons dont les concentrations encadrent les concentrations des échantillons à analyser (*Planche 2 : Droite d'étalonnage en phosphate*). Une fois les absorbances mesurées, elles sont rentrées sur une feuille Excel pour obtenir l'équivalence en concentration (en $\mu mol/L$).

Planche 2 : Droite d'étalonnage en phosphates



II.2 SILICATES

- **Appareil de mesure : auto-analyseur**

L'autoanalyseur utilisé lors des mesures des silicates est un Seal Analytical AAA III HR (*Planche 3' : Autoanalyseur Seal Analytical AAA III HR*). L'autoanalyseur automatise entièrement les étapes d'analyse d'échantillons du démarrage à l'arrêt. Après avoir écrit un programme adapté, tous les échantillons sont analysés 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. La technique utilisée sur l'autoanalyseur est celle de flux continu segmenté, c'est-à-dire que l'échantillon est en déplacement continu dans le circuit et passe par des tubes de différents diamètres. Des réactifs sont ajoutés aux échantillons pour donner une réaction colorimétrique mesurée lorsque le flux passe par le détecteur. Le flux est segmenté c'est à dire qu'il est interrompu par des bulles d'air de même tailles 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.

Un auto-analyseur se compose de cinq parties :

- Auto sampler XY-2

Un bras mobile équipé d'une aiguille d'aspiration prélève automatiquement les échantillons placés sur un plateau pour 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.

- Pompe péristaltique PIV

Grâce à un aimant et à des rouleaux, la pompe exerce une pression sur les tubes et entraîne le liquide des échantillons. Le débit peut varier en fonction du diamètre des tubes, la pompe garantit donc la stabilité des débits. La pompe dispose de deux vitesses : l'une rapide pour procéder au lavage du circuit avec un mélange d'eau et de SDS, l'autre plus lente pour le passage des échantillons.

- Circuit analytique

Les échantillons passent par des tubes et des bobines en verre dans lesquels sont introduits les réactifs l'un après l'autre pour que s'opèrent les réactions chimiques. Un bulleur permet de segmenter régulièrement le flux en injectant des bulles de mêmes tailles dans le circuit de manière constante.

- Détecteurs

Un colorimètre mesure la différence de voltage lors du passage des échantillons à la sortie du circuit analytique par rapport à la cuve de référence. Les mesures sont envoyées à l'ordinateur et calculées par le logiciel. Le détecteur prend en compte les bulles d'air dans les mesures, il n'est pas nécessaire de retirer les bulles avant le passage au détecteur.

- Ordinateur

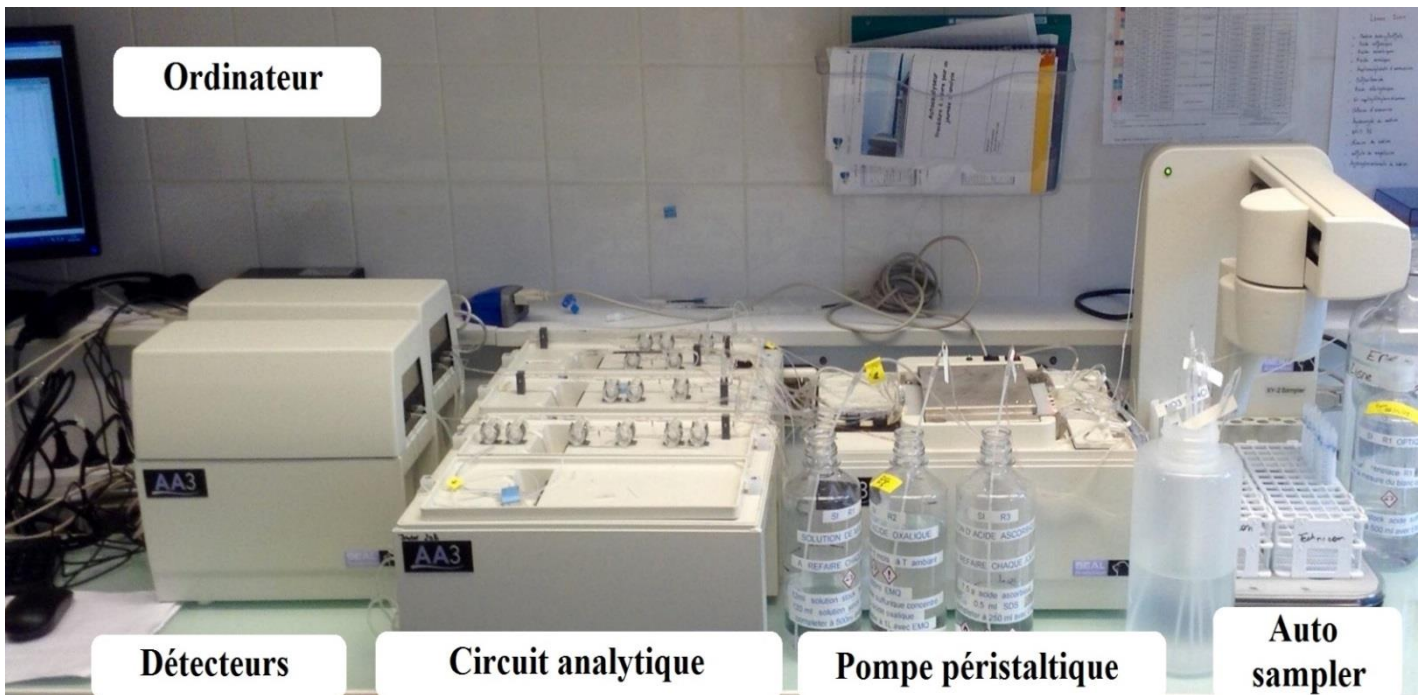
Le logiciel AACE permet de piloter le déroulement des analyses, de programmer les protocoles et de suivre les différentes étapes des analyses. Il reçoit la différence de voltage et donne un signal visible à l'écran, sous la forme de pics. Les pics correspondent à l'apparition de la substance recherchée dans l'échantillon. La hauteur des pics permet de retrouver la concentration dans l'échantillon grâce à la droite d'étalonnage.

Planche 3 : Spectrophotomètre UV-Visible Double Faisceau UV-1700



Source : personnele

Planche 3' : Autoanalyseur Seal Analytical AAA III HR



Source : personnele

- **Méthode d'analyse : colorimétrique**

Afin de doser les silicates présents dans les eaux de rivière, la méthode utilisée est adaptée de Le Corre et Treguer (1975) par Aminot et Kérouel (2007). Il s'agit d'une analyse en flux continu segmentée des silicates à la longueur d'onde de 820 nm (*Annexe 2 : Protocole expérimental pour le dosage des silicates*).

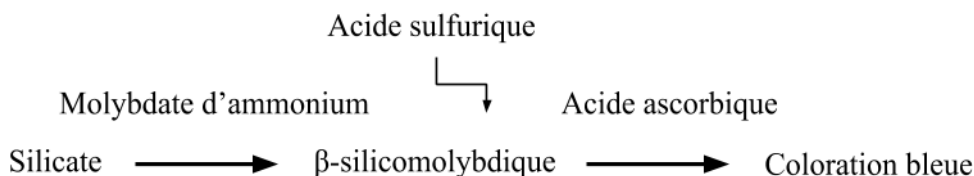
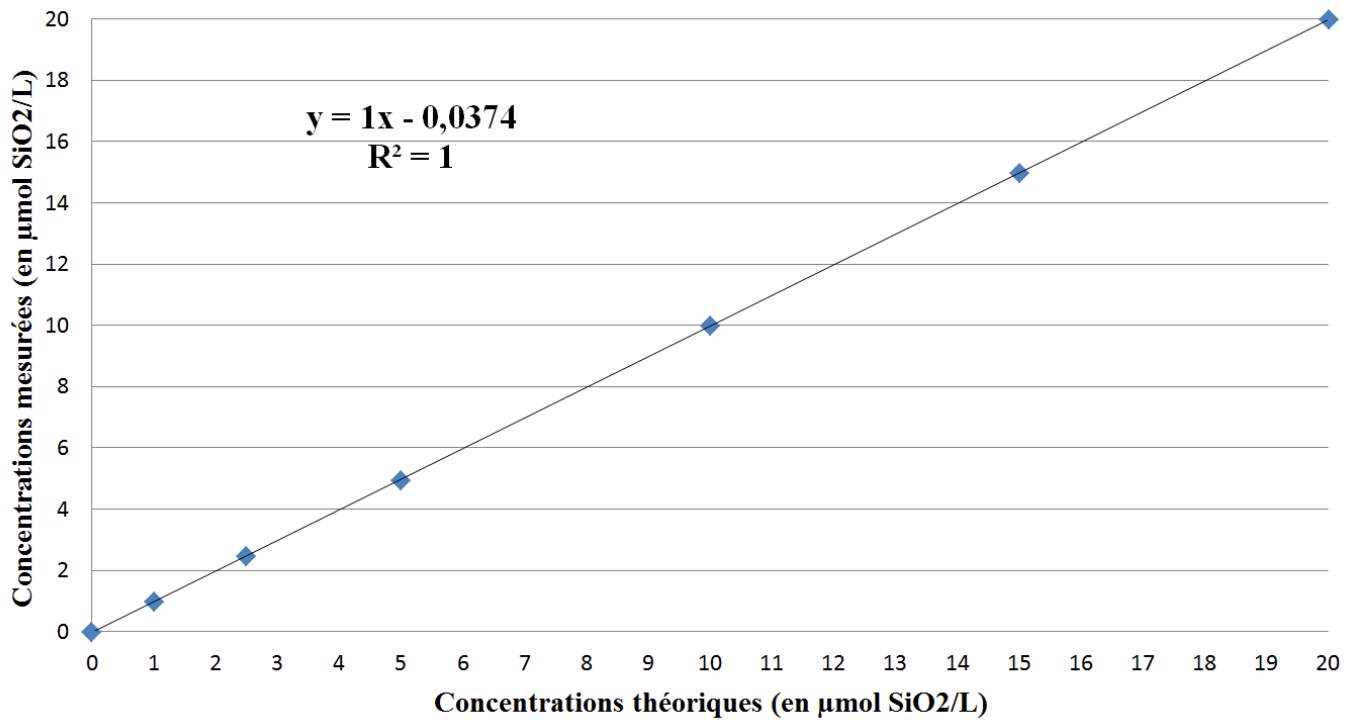
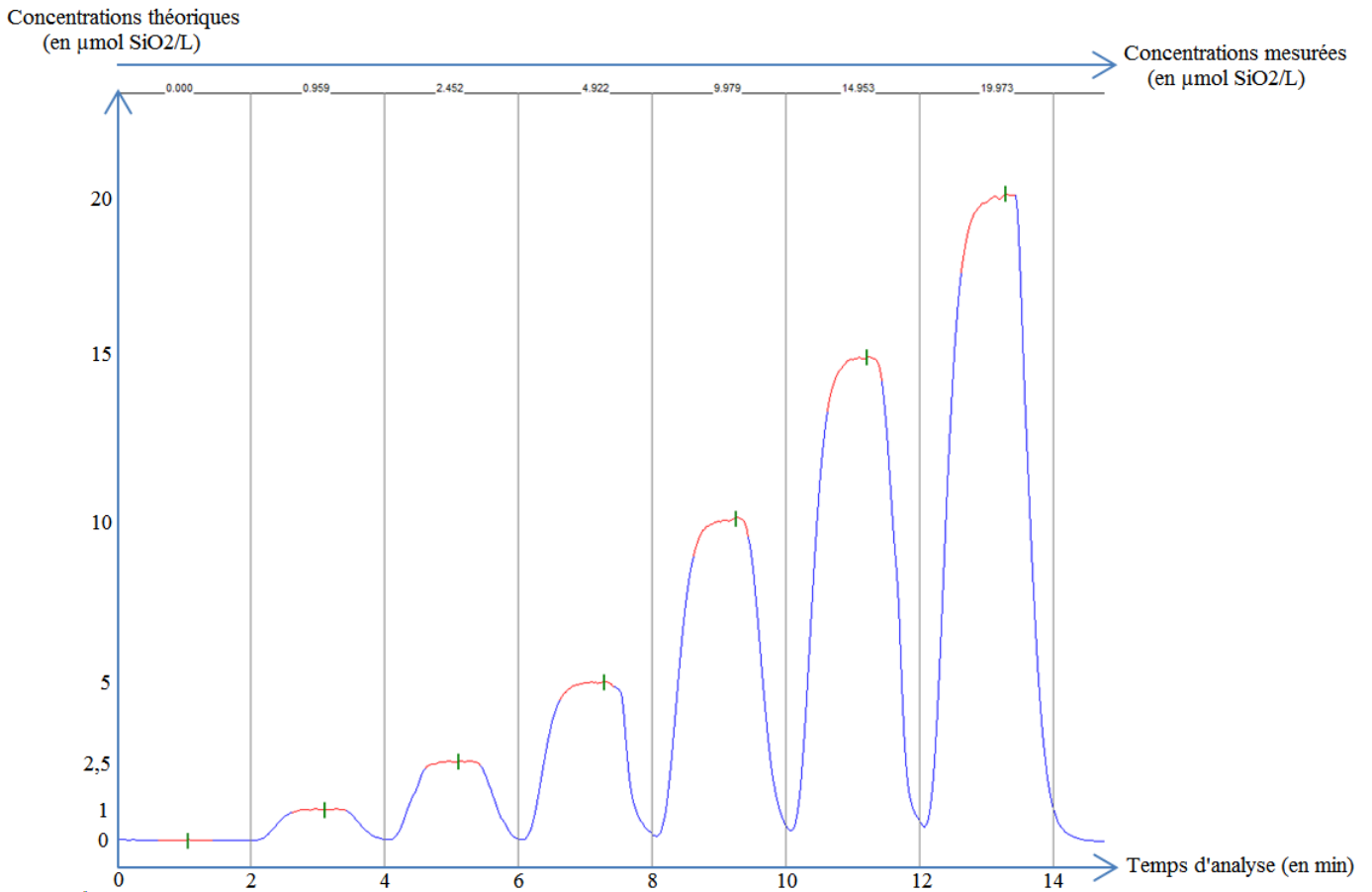


Figure 6 : Principe du dosage des silicates

Trois réactifs sont nécessaires pour le dosage (*Figure 6 : Principe du dosage des silicates*). Tout d'abord, le molybdate d'ammonium forme de l'acide β -silicomolybdique par contact avec les silicates. Il existe deux formes d'isomères silicomolybdique : la forme α se forme entre un pH 3,8 et 4,8 et la forme β se forme entre pH 1,0 et 1,8. Une méthode de dosage fiable doit reposer sur la production d'une seule forme. La méthode reposant sur la formation du composé β a été retenue pour sa sensibilité, sa simplicité de mise en œuvre et l'absence de réactifs volatils. Le pH doit rester au-dessous de 1,8 afin que l'isomère β -silicomolybdique ne se transforme pas en isomère α grâce à l'ajout d'acide sulfurique. Le phosphate réagit également avec le molybdate d'ammonium mais le complexe phosphomolybdique formé est détruit par l'ajout de l'acide oxalique avant l'étape de réduction [15]. Enfin, l'acide ascorbique permet la réduction de l'acide silicomolybdique en composé bleu permettant la mesure des faibles concentrations en silicates [15].

Le circuit de l'autoanalyseur est mis en route selon un programme adapté qui indique au passeur l'ordre de prélèvement des échantillons (gamme et échantillons). La droite d'étalonnage est tracée à l'aide des solutions étalons dont les concentrations encadrent les concentrations des échantillons à analyser (*Planche 4 : Droites d'étalonnage en silicates*). 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.

Planche 4 : Droites d'étalonnage en silicates



II.3 MISE A JOUR ET QUALIFICATION DE LA BASE DE DONNÉES

- **Mise à jour de la base de données**

Les concentrations en nitrates, silicates et phosphates sont reportées dans un classeur Excel, propre à chaque rivière, qui regroupe les données recueillies depuis 1998. Les données Ecoflux ont été répertoriées dans la base de données en suivant un format standard afin de veiller à l'interopérabilité. Sur le site internet Ecoflux, les données peuvent être transposées au format BEA regroupant des informations spécifiques aux bases de données de suivi de la qualité de l'eau, utilisables par tous. Ce format permet de bancariser et de suivre les résultats des actions de reconquête de la qualité de l'eau dans les bassins versants.

- **Qualification des données**

Les données Ecoflux, à partir de l'année hydrologique 2015-2016, pour huit rivières ont été mises en conformité en s'inspirant de la nomenclature SANDRE ^[11]. Le Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau est la référence afin d'avoir un langage commun entre les différents utilisateurs des données du domaine de l'eau. SANDRE permet une unification des informations par des codes spécifiques afin de rendre les systèmes d'informations interopérables. La qualification permet d'assurer, à l'aide d'une codification unique, une cohérence au sein d'un ou plusieurs jeux de données et d'informer les utilisateurs de la qualité de ces dernières.

Une nomenclature spécifique au réseau a été élaborée selon cinq codes différents (*Tableau 2 : Code qualité Ecoflux*).

Tableau 2 : Code qualité Ecoflux

Code	Mnémorique	Libellé	Définition
0	Non définissable	Non définissable	Une valeur est non définissable lorsque le producteur est dans l'impossibilité d'obtenir les informations nécessaires pour évaluer la conformité de la donnée. Il s'agit de données dont on a perdu toute information sur la façon dont elles ont été produites.
1	Correcte	Correcte	Une valeur est correcte lorsqu'elle est estimée valide au stade de validation indiquée dans l'information "statut de la donnée" et vis-à-vis de la finalité recherchée.
2	Incorrecte	Incorrecte	Une valeur est incorrecte lorsqu'elle est estimée erronée au stade de validation indiqué dans l'information "statut de la donnée" et vis-à-vis de la finalité recherchée (valeur notablement différente de celles habituellement rencontrées, hors limites de détection et pas de justifications liées aux facteurs environnementaux).
3	Douteuse	Douteuse	Une valeur est douteuse lorsqu'un doute existe sur la mesure (problème rencontré lors de l'analyse ou lors du conditionnement). Il est conseillé aux futurs utilisateurs de se méfier de l'utilisation de cette valeur.
4	Non qualifié	Non qualifié	Etat initial de la mesure qui n'a encore subi aucun audit ou interprétation du producteur de données en vue de sa validation.

III - RESULTATS

- **Concentrations**

Les concentrations des trois éléments nutritifs, exprimées en $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$, mgSiO_2/L et mgNO_3^-/L , ont été traitées statistiquement depuis la mise en place du dispositif Ecoflux⁴. Les incertitudes sur les mesures ne peuvent pas être calculées car les prélèvements d'eau ne sont pas réalisés en répliqués. La précision analytique des appareils a été mesurée. Concernant les phosphates, le spectrophotomètre donne une incertitude de ± 6 à 10%. Pour les mesures de silicates, l'autoanalyseur a une incertitude de $\pm 5\%$ [16].

Des graphiques de type boursiers et des histogrammes ont été tracés pour représenter l'évolution interannuelle des concentrations de sels nutritifs dans chaque rivière. Pour ce faire, les valeurs minimum et maximum des séries de données ont été calculées. L'étendue d'une série est la différence entre ces deux valeurs. Les quartiles ont été calculés pour connaître la répartition des valeurs. Le premier quartile représente la valeur Q1 pour laquelle 25% des valeurs sont inférieures ou égales. Le troisième quartile est la valeur Q3 pour laquelle 75% des valeurs sont inférieures ou égales.

- **Débits et flux**

La comparaison des valeurs de concentration d'une année à l'autre nécessite d'être complétée par une étude des conditions hydrologiques [1]. Les concentrations donnent la charge en sels nutritifs à un temps donné alors que les flux permettent d'évaluer les quantités annuelles sortant par bassin versant [7]. Le raisonnement en flux permet de mieux comparer l'impact de plusieurs bassins versants entre eux et de quantifier les apports en sels nutritifs au niveau des masses d'eau.

Les débits, exprimés en m^3/s , sont disponibles pour sept des huit bassins versants étudiés dans le cadre de la surveillance environnementale régionale. Les débits journaliers sont exportés du site internet HydroFrance [5] pour les bassins versants du Dourduff, de la Douffine, de l'Elorn et de l'Aulne. Les données fournies par les Communautés de Communes complètent les bassins versants du Saint Laurent et du Quillimadec. Aucune donnée de débits n'est disponible pour le bassin versant de La Flèche qui est dépourvue de station limnimétrique. Les stations de suivi qualité du réseau Ecoflux ne sont pas situées au même endroit que les stations limnimétriques. Il faut extrapoler le débit mesuré à la station limnimétrique pour la superficie à l'exutoire du bassin versant.

Les flux moyens journaliers en nitrates, phosphates et silicates sont calculés à l'aide de la formule suivante :

$$\mathbf{F = Q \times C \times 0.0864}$$

avec F = flux moyen journalier (en T/j) ; Q = débit (en m^3/s) ; C = concentration (en mg/L). Le produit du débit par la concentration s'exprime en g/s. En multipliant par le nombre de grammes dans une tonne (10^{-6}) puis en divisant par le nombre de secondes dans une journée (86400), le résultat s'exprime en t/j.

Les flux présentés sous forme d'histogrammes sont les flux moyens annuels en azote, phosphore et silice, exprimés en T/an. Ces flux sont rapportés à la superficie des bassins versants pour obtenir les flux spécifiques, exprimés en T/ km^2/an .

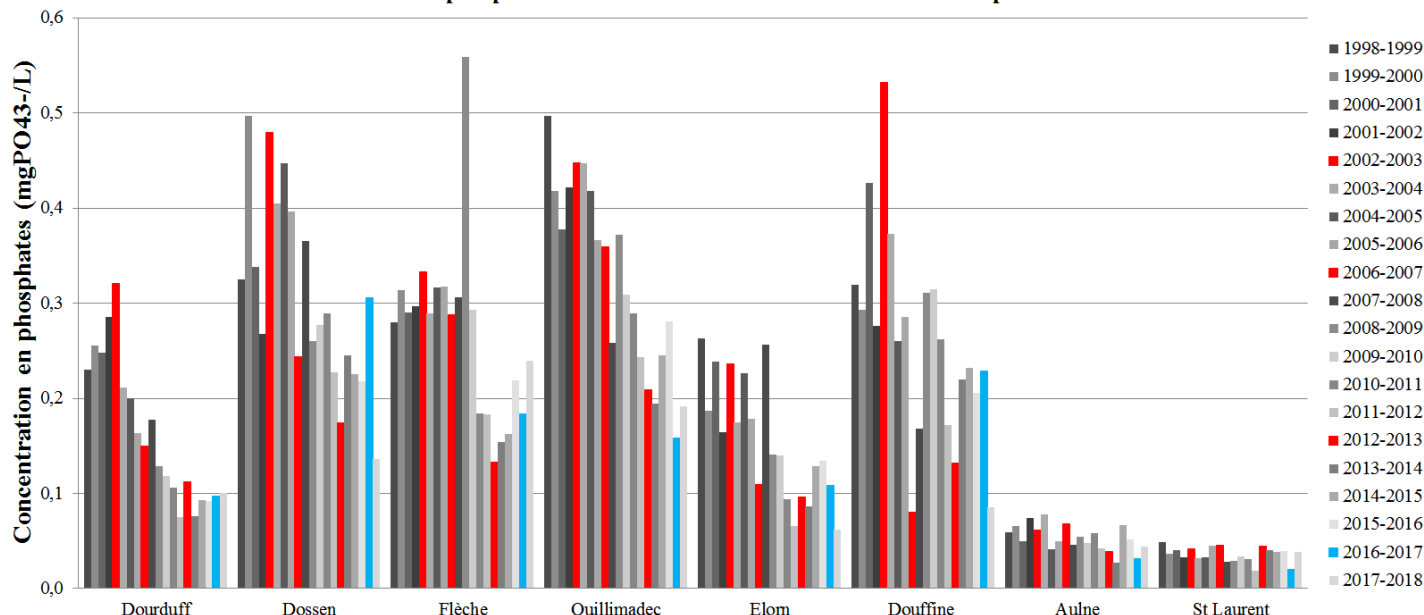
⁴ Les valeurs de l'année 2017-2018 ne sont pas représentatives. Elles ne couvrent que la période de septembre à mai et non pas une année hydrologique complète.

III.1 PHOSPHATES

- **Concentration**

Les résultats bruts sont exprimés en $\mu\text{mol/L}$. Les concentrations molaires sont multipliées par la masse molaire du phosphates ($M = 95\text{g/mol}$) pour obtenir des concentrations massiques en $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$.

Evolution des concentrations en phosphates dans les huit rivières finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018



Une diminution générale des concentrations en phosphates est constatée avec des variations dans l'espace (selon les bassins versants) et dans le temps (selon les années) (*Figure 7 : Evolution des concentrations en phosphates dans les huit rivières finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018*).

L'année hydrologique 2002-2003 est marquée par de fortes concentrations, notamment pour le Dourduff et la Douffine, qui peuvent être associées à la sécheresse de l'année 2003 (801mm de pluie en moyenne annuelle). En 2006-2007 et en 2012-2013, les fortes précipitations (1331 mm et 979 mm de pluie en moyenne annuelle) ont provoqué une baisse significative des concentrations dans la majeure partie des cours d'eau.

Les concentrations moyennes annuelles au cours des vingt dernières années sont inférieures à 0,05 mg/L. De fortes disparités existent entre les rivières : les teneurs annuelles pour 2016-2017 varient entre 0,02 mg/L pour le St Laurent et 0,30 mg/L pour le Dossen.

Le Dossen, le Quillimadec et la Douffine sont les trois bassins versants qui ont les concentrations les plus fortes depuis 1998. L'Aulne et le Saint Laurent sont les deux bassins versants qui ont les concentrations les plus faibles, stables à 0,05 mg/L.

Des classes de qualité concernant les concentrations en phosphates dans les cours d'eau ont été établies par la norme DCE :

Etat de cours d'eau	Très bon	Bon	Moyen	Mauvais
Concentration en phosphate	< 0.05 mg/L	> 0.05 et < 0.2 mg/L	> 0.2 et < 1 mg/L	> 1 mg/L

Ces classes de qualité ont été appliquées aux différents bassins versants étudiés depuis 1998 (*Annexes 3 à 6 : Evolution des concentrations en phosphates et nitrates depuis 1998*). Pour l'année 2016-2017, seulement deux bassins versants (Aulne et St Laurent) sont en très bon état écologique contre quatre bassins versants (Dourduff, Quillimadec, Elorn et Douffine) en bon état écologique. Deux bassins versants (Dossen, Flèche) sont en moyen état.

- Flux

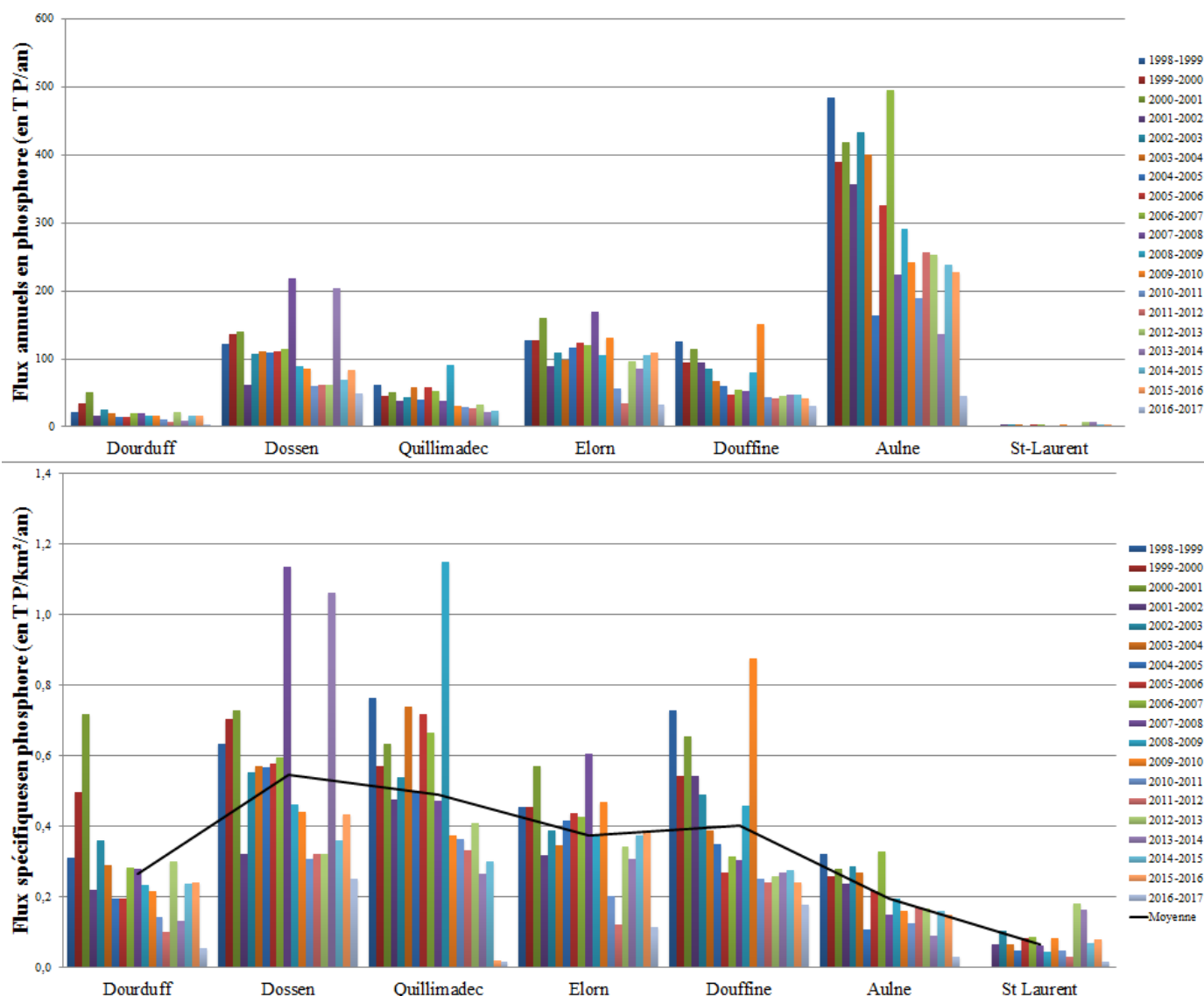


Figure 8 : Evolution des flux annuels et spécifiques en phosphore dans les sept rivières Finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998

D'après les flux annuels en phosphore (*Figure 8 : Evolution des flux annuels et spécifiques en phosphore dans les sept rivières finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998*), l'Aulne est le plus contributeur en phosphore qualitativement. En effet, ces concentrations varient de 50tP/an en 2016 à 500tP/an en 2006. Ces valeurs sont de deux à cinq fois plus élevées que les valeurs des autres bassins versants.

Pour comparer les bassins-versant entre eux, les flux sont reportés à la superficie de chaque bassin versant. L'Aulne étant le plus grand bassin versant (1821 km²), les fortes concentrations en phosphates sont diluées pour atteindre une moyenne de 0.2 tP/km²/an. Des bassins versants ayant une superficie moindre, comme le Dossen (188 km²) et le Quillimadec (79 km²), contribuent davantage en phosphore quantitativement, respectivement 0.55 tP/km²/an et 0.50 tP/km²/an, malgré des flux annuels dépassant rarement les 100 tP/an.

Le bassin versant contribuant le moins est le Saint Laurent avec des flux annuels très faibles, inférieurs à 50 tP/an et des flux spécifiques moyens de 0.1 tP/km²/an.

III.2) SILICATES

- **Concentration**

Les résultats bruts sont exprimés en $\mu\text{mol/L}$. Les concentrations molaires sont multipliées par le facteur de dilution (20) puis par la masse molaire des silicates ($M = 60 \text{ g/mol}$) pour obtenir des concentrations massiques en mgSiO_2/L .

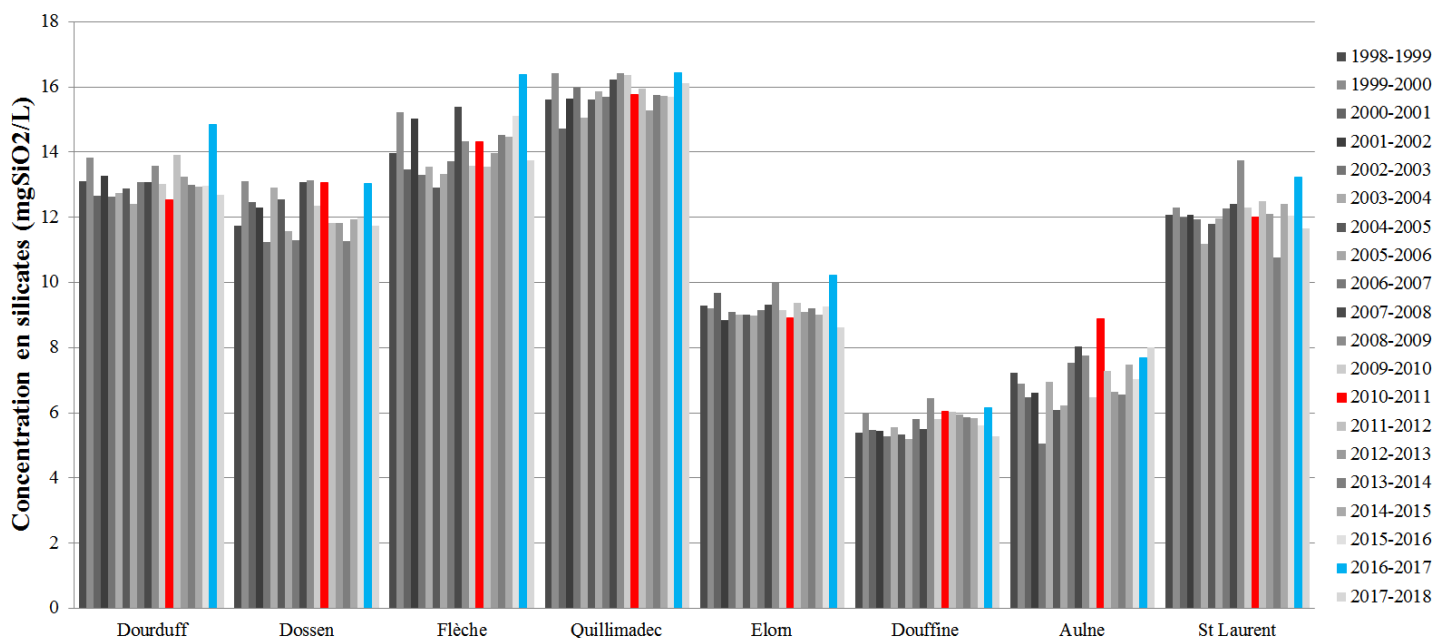


Figure 9 : Evolution des concentrations en silicates dans les huit rivières Finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018

Les concentrations en silicates restent relativement stables dans le temps mais variables dans l'espace (Figure 9 : Evolution des concentrations en silicates dans les huit rivières finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018).

Cette variabilité spatiale met en opposition les rivières localisées dans le Nord Finistère, dont les moyennes annuelles ne descendent pas en dessous de 11 mg/L et les rivières situées dans le Sud Finistère dont les moyennes annuelles restent inférieures à 12 mg/L. L'année de sécheresse 2010-2011 (782 mm de pluie en moyenne annuelle) est marquée par une diminution des concentrations en silicates, notamment pour le Dourduff et le Saint Laurent. L'année hydrologique 2016-2017 présente des concentrations plus fortes pour tous les bassins versants liées à de nombreux épisodes pluvieux en 2016 (1016 mm de pluie en moyenne annuelle).

Les concentrations moyennes annuelles au cours des vingt dernières années sont inférieures à 16 mg/L. Il existe de fortes disparités entre les rivières : les teneurs annuelles pour 2016-2017 peuvent doubler d'une rivière à une autre, allant de 6 mg/L pour la Douffine à 16 mg/L pour le Quillimadec.

La Flèche et Quillimadec sont les bassins versants qui ont les concentrations les plus fortes depuis 1998 tandis que la Douffine et l'Aulne sont les bassins versants qui ont les concentrations les plus faibles.

- Flux

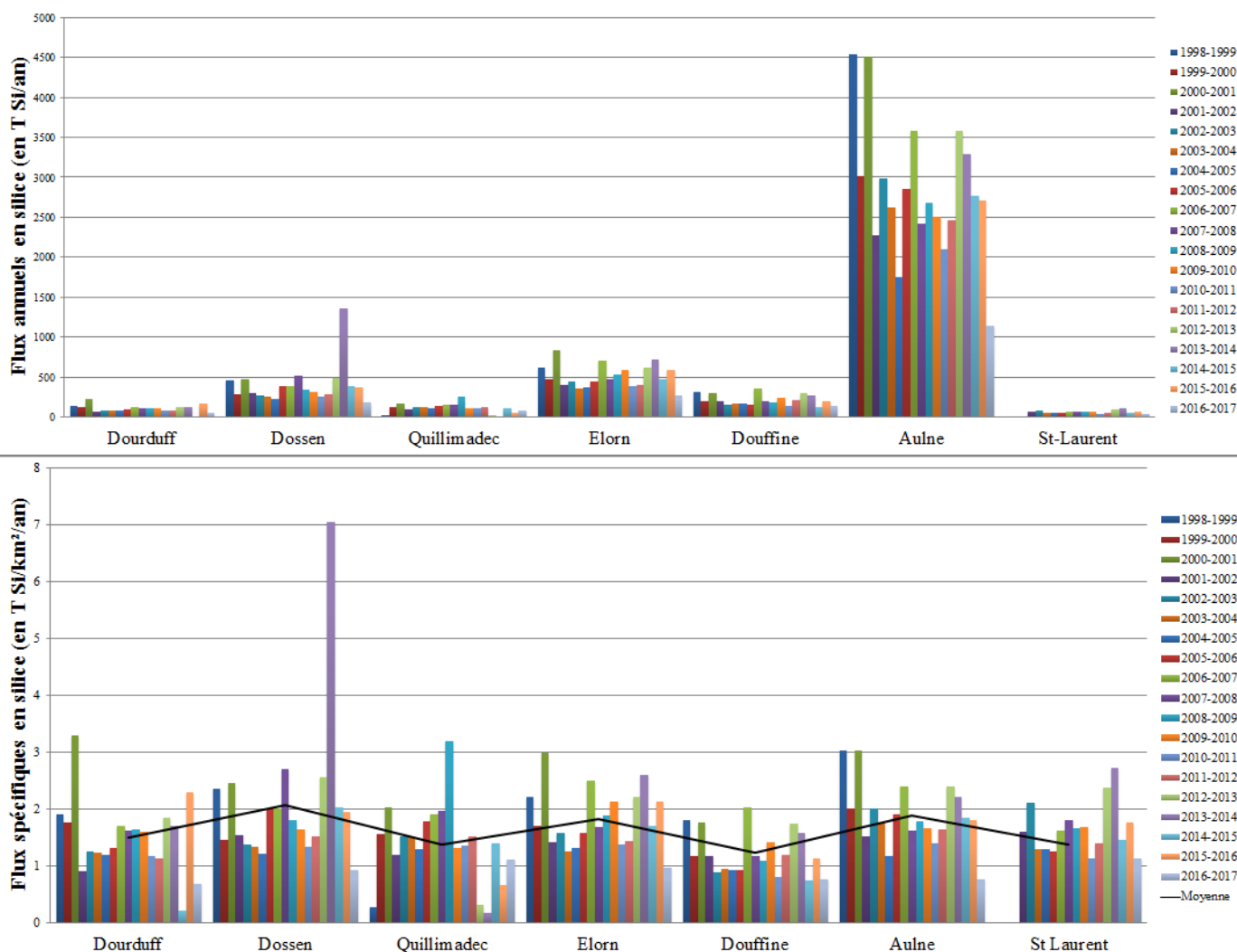


Figure 10 : Evolution des flux annuels et spécifiques en silice dans les sept rivières Finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998

D'après les flux annuels en silice (*Figure 10 : Evolution des flux annuels et spécifiques en silice dans les sept rivières finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998*), l'Aulne est le plus contributeur en silice qualitativement. En effet, ces concentrations varient de 1100 tSi/an en 2016 à 4500 tSi/an en 1998. Ces valeurs sont de deux à neuf fois plus élevées que les valeurs des autres bassins versants.

Cette tendance évolue lorsque les flux sont reportés à la superficie de chaque bassin versant. Les fortes concentrations en silicates dans l'Aulne sont diluées pour atteindre une moyenne de 1.9 tSi/km²/an. Des bassins versants ayant une superficie moindre, comme le Dossen (188 km²) et l'Elorn (379 km²), contribuent autant en silice quantitativement malgré des flux annuels dépassant rarement les 500 tSi/an.

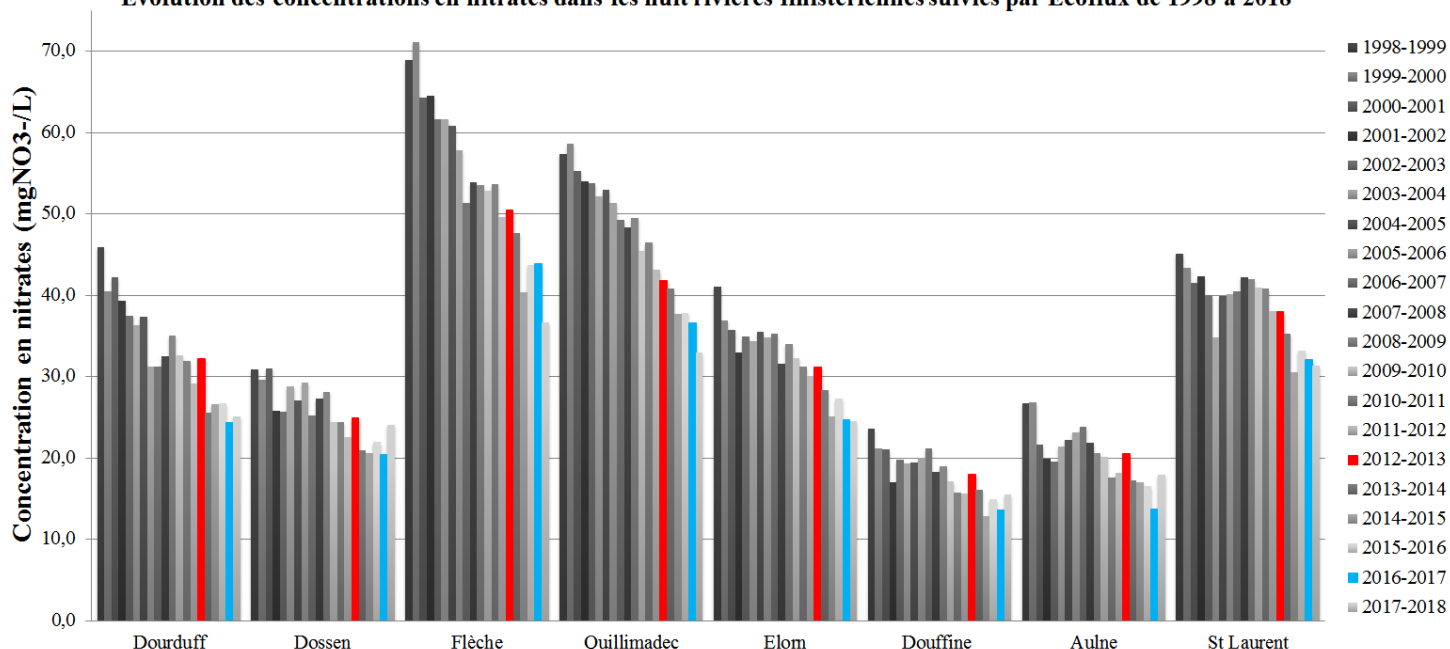
Les bassins versants contribuant le moins sont la Douffine et le Saint Laurent avec des flux annuels très faible et des flux spécifiques moyens de 1.4 tSi/km²/an.

III.3) NITRATES

Le paramètre nitrate est retenu pour la caractérisation de l'état des masses d'eau, en application de la Directive Cadre sur l'Eau.

- **Concentration**

Evolution des concentrations en nitrates dans les huit rivières finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018



Une diminution progressive dans le temps des concentrations en nitrates est constatée sur les huit bassins versants avec peu de variations interannuelles (*Figure 11 : Evolution des concentrations en nitrates dans les huit rivières finistériennes suivies par Ecoflux de 1998 à 2018*).

L'année 2012-2013 (979 mm de pluie en moyenne annuelle) a connus de fortes pluies favorisant un lessivage important des nitrates présents en excès dans les sols expliquant l'augmentation des teneurs en nitrates dans les rivières pour cette année.

Les concentrations moyennes annuelles au cours des vingt dernières années sont inférieures à 70 mg/L. A partir de 2012, toutes les rivières sont en dessous du seuil réglementaire fixé à 50mg/L de nitrates. Il existe de fortes disparités entre les rivières : les teneurs annuelles pour 2016-2017 varient entre 15 mg/L et 44 mg/L.

La Flèche et le Quillimadec sont les bassins versants qui ont les concentrations les plus fortes. La Douffine et l'Aulne ont les concentrations les plus faibles.

Des classes de qualité concernant les concentrations en nitrates dans les cours d'eau ont été établies par la norme DCE :

Etat des cours d'eau	Très bon	Bon	Moyen	Mauvais
Concentration en nitrates	< 10 mg/L	> 10 et < 25 mg/L	> 25 et < 50 mg/L	> 50 mg/L

Ces classes de qualité ont été appliquées aux différents bassins versants étudiés depuis 1998 (*Annexes 3 à 6 : Evolution des concentrations en phosphates et nitrates depuis 1998*). Pour l'année 2016-2017, seulement trois bassins versants (Aulne, Dossen, Douffine) sont en bon état écologique contre cinq bassins versants (Dourduff, Elorn, Flèche, Quillimadec et Saint Laurent) en moyen état.

- Flux

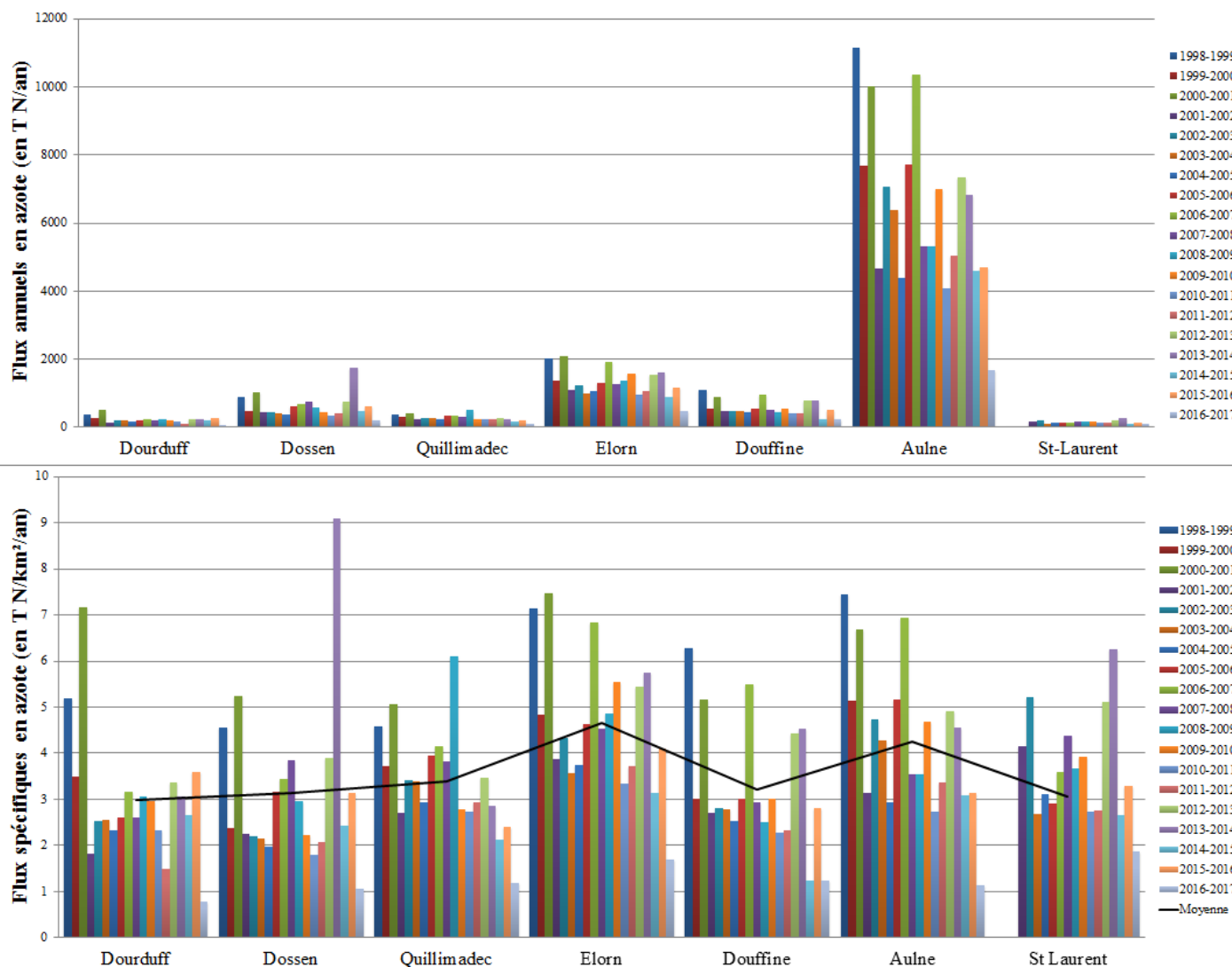


Figure 12 : Evolution des flux annuels et spécifiques en azote dans les sept rivières Finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998

D’après les flux annuels en azote (*Figure 12 : Evolution des flux annuels et spécifiques en azote dans les sept rivières finistériennes suivies par Ecoflux depuis 1998*), l’Aulne est le plus contributeur en azote qualitativement. En effet, ces concentrations varient de 1500tN/an en 2016 à 10000tN/an en 1998. Ces valeurs sont jusqu’à dix fois plus élevées que les valeurs des autres bassins versants.

Cette tendance ne se confirme pas lorsque les flux sont reportés à la superficie de chaque bassin versant. Les fortes concentrations en azote de l’Aulne sont diluées pour atteindre une moyenne de 4.2 tN/km²/an. Un bassin versant ayant une superficie moindre, comme l’Elorn (379 km²) contribue davantage en azote quantitativement (4.6 tN/km²/an) malgré des flux annuels ne dépassant pas 2000 tN/an.

Les bassins versants contribuant le moins sont le Dourduff et le Saint Laurent avec des flux annuels faibles, inférieurs à 500 tN/an, et des flux spécifiques moyens de 3 tN/km²/an.

- **Percentile 90**

Le percentile 90 est l'indicateur retenu pour la caractérisation de l'état des masses d'eau. Le Q90 représente une valeur au-dessous de laquelle se situent 90% des données, en l'occurrence, des mesures de teneurs en nitrate réalisées au cours de la campagne annuelle de surveillance, et au-dessus de laquelle se situent 10 % de ces mesures.

Pour chaque station, le percentile 90, exprimé en mg/L, est calculé par année hydrologique. Pour ce faire, les teneurs en nitrates sont classées par ordre décroissant et le rang du résultat à retenir correspond à l'arrondi de ^[1] :

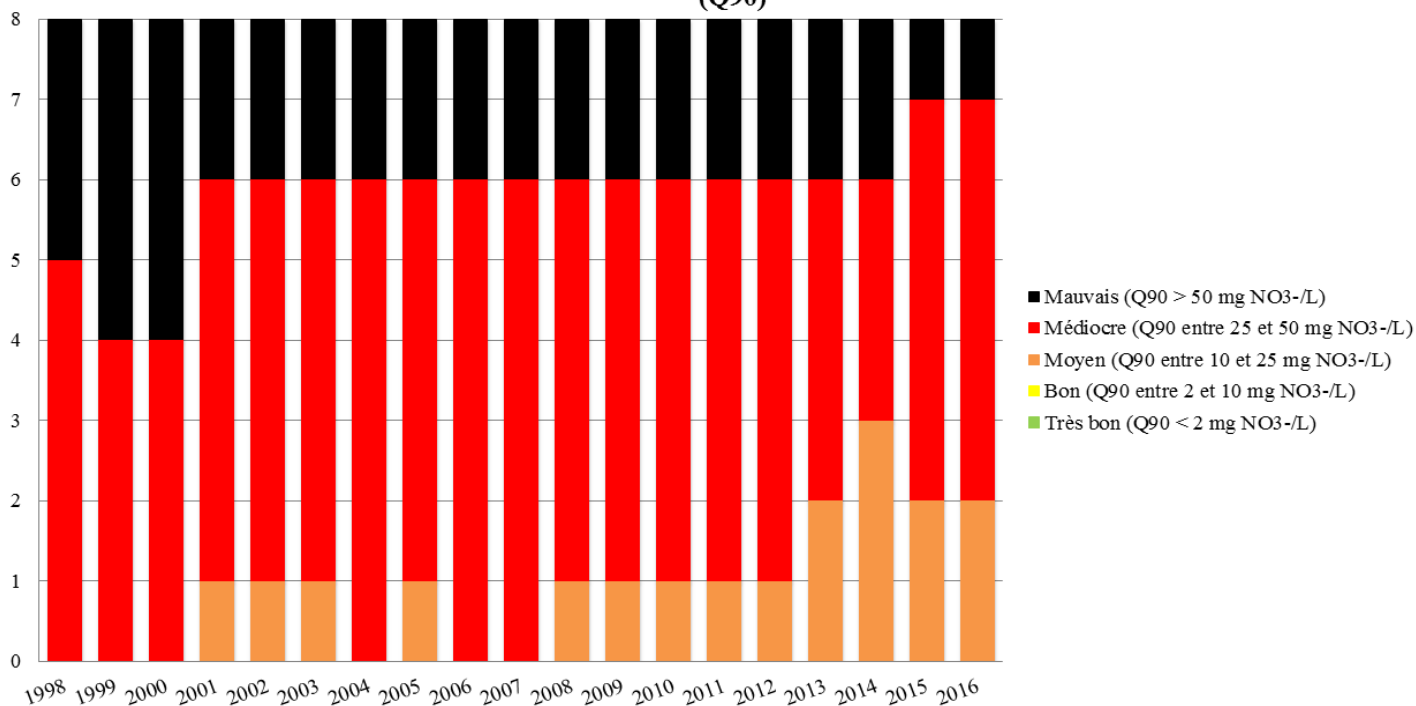
$$\text{Q90} = 0,9 \times \text{nombre d'analyses} + 0,5$$

Des classes de qualité concernant les percentiles 90 dans les cours d'eau ont été établies par la norme DCE :

Etat de cours d'eau	Très bon	Bon	Moyen	Médiocre	Mauvais
Q90	< 2 mg/L	> 2 et < 10 mg/L	> 10 et < 25 mg/L	> 25 et < 50 mg/L	> 50 mg/L

Ces classes de qualité ont été appliquées aux différents bassins versants étudiés depuis 1998 (Figure 13 : Répartition des bassins versants étudiés par classes de qualité).

Répartition des bassins versants étudiés par classes de qualité (Q90)



Le nombre de bassins versants en mauvais état écologique a diminué de quatre à un sur une période de vingt ans. La qualité écologique des bassins versants s'est améliorée pour obtenir en 2016-2017 deux rivières en moyen état. D'après le code couleurs du graphique, aucun bassin versant n'est en « bon état » écologiquement. Ces résultats sont confirmés par la tendance⁵ mesurée à l'Observatoire de Bretagne pour 2016. L'objectif de bon état écologique de toutes les masses d'eau fixé par la DCE n'est pas rempli.

⁵ 7% état mauvais - 64% état médiocre - 22% état moyen - 1% état bon - 7% indéterminé

DISCUSSION

- **Phosphates**

La diminution globale des concentrations en phosphates s'explique par le traitement des eaux qui a réduit les apports dus aux pollutions domestiques et industrielles. En effet, les stations d'épuration se sont équipées d'unité de traitement du phosphore et les lessives contenant des orthophosphates ont été interdites en 2007. D'autre part, les variations des teneurs en phosphates sont très dépendantes des variations pluviométriques. La baisse des pluies associée à l'évaporation concentrent les rejets dans les rivières et génèrent des stocks à la surface des sols. Ces derniers sont lessivés lors des premières pluies, ce qui peut expliquer des pics de concentrations. Ainsi, après un épisode de fortes précipitations les phosphates sont entraînés vers la zone côtière, ce qui explique des faibles concentrations au moment du prélèvement. Le transport par ruissellement de surface entraîne une variabilité des apports en phosphates à l'échelle journalière selon les débits journaliers se répercutant à l'échelle saisonnière et annuelle. Pour ces raisons, il est difficile de déterminer avec précision une tendance sur les flux spécifiques de phosphore ^[11].

- **Silicates**

Des impacts anthropiques peuvent expliquer les variations en silicates comme l'aménagement du territoire qui favorise l'érosion tandis que l'imperméabilisation des surfaces et la construction de barrages sur les cours d'eau limitent les apports. Cependant, globalement les activités humaines ayant peu d'incidence sur les teneurs en silicates, les concentrations évoluent peu. Les faibles variations des teneurs en silicates sont liées au régime hydrologique. En effet, lorsque les précipitations sont importantes, l'érosion des roches est conséquente et les silicates se retrouvent dans les eaux de surface.

- **Nitrates**

Comme cité pour les phosphates, la réduction des pollutions en nitrates est liée à l'installation et à l'amélioration des stations d'épuration. Cependant, les activités agricoles conditionnent encore les entrées et les stockages de nitrates dans les sols et dans les réserves souterraines ^[11], ce qui donne des concentrations encore élevées. D'autre part, les variabilités climatiques sont à prendre en compte selon les mêmes tendances que pour les phosphates. La baisse des teneurs en nitrates depuis les années 2000 pourrait correspondre à une période où des années hydrologiques plus sèches se sont succédé.

- **Comparaison des bassins versants**

Concernant les phosphates et les nitrates, l'occupation des terres peut expliquer les différences de concentrations obtenues entre les bassins versants. Les bassins versants avec une forte exploitation du sol par l'agriculture (Surface Agricole Utile⁶) regroupant un grand nombre d'exploitations et où il y a des piscicultures sont les plus propices à concentrer des teneurs en sels nutritifs.

⁶ La Surface Agricole Utile est la valeur de référence en statistique agricole. Elle correspond à la somme des terrains voués à l'agriculture sur le territoire d'une commune.

Les bassins versants les plus contributeurs en phosphates sont le Dossen et le Quillimadec. Les productions légumières sont très présentes dans le Quillimadec et font l'objet de nombreux traitements chimiques et d'apports en nutriments. Sa surface agricole utile couvre 65% de son territoire et le Quillimadec comptabilise environ 170 exploitations et deux piscicultures. Le Dossen totalise, quant à lui, cinq piscicultures.

Les bassins versants les plus contributeurs en nitrates sont l'Aulne et l'Elorn. Les cours d'eau du bassin de l'Aulne ont été très modifiés du fait de l'aménagement du canal de Nantes à Brest avec une succession d'écluses. Des pollutions industrielles, agricoles et domestiques s'ajoutent aux perturbations liées à la canalisation. L'Aulne comprend environ 1500 exploitations et deux piscicultures sur son territoire et la surface agricole utile couvre 60% de son territoire. L'Elorn, quant à lui, contient environ 770 exploitations et huit piscicultures. Sa surface agricole utile est de 49%. Les principales perturbations sont liées à l'agriculture et l'urbanisation, ainsi qu'à la régulation des débits de l'Elorn au niveau du lac du Drennec.

Le bassin versant le moins contributeur en phosphates et en nitrates est le Saint Laurent. Il se situe dans un contexte naturel bien préservé du fait de l'encaissement des fonds de vallée difficilement accessibles pour une exploitation agricole.

Concernant les silicates, les caractéristiques géologiques des réserves souterraines (taille, vitesse de circulation des eaux, composition de la roche) des bassins versants ont une influence sur les différences de concentrations en silicates entre les bassins versants [11]. En effet, plus la réserve souterraine est importante, plus le temps de transfert de l'eau vers la rivière est long. Or, les silicates sont issus de la dissolution des ions présents dans les roches. Les concentrations les plus fortes dans l'eau sont, de ce fait, constatées dans les rivières alimentées par les aquifères les plus importants tel que le Quillimadec. De plus, la composition et la nature des roches des bassins versants sont à prendre en compte. Les silicates proviennent de l'érosion des roches et les sols granitiques en contiennent davantage. Les rivières contenant de fortes teneurs en silicates (Dossen, Flèche, Quillimadec) sont celles dont le sol est granitique. Les rivières avec un sol schisteux (Douffine, Aulne) ont des teneurs en silicates moindre.

- **Réglementations**

Les évolutions des sels nutritifs dans le milieu aquatique sont liées aux conditions naturelles et aux activités anthropiques. Les actions réglementaires qui ont été menées à travers des changements de pratiques culturelles ont également influencé l'évolution de la qualité de l'eau de surface et souterraine ces vingt dernières années. Les concentrations en sels nutritifs ont diminué au cours de la période étudiée grâce à l'investissement et à la réglementation internationale [16]. La DCE a été retranscrite dans le droit français et les actions mises en place sur les territoires ont provoqué consécutivement une diminution des sels nutritifs.

- **Flux**

La diminution des flux interannuels est moins nette que celle des concentrations. Une diminution globale est remarquée mais elle est nuancée par des débits plus ou moins forts selon les années. Les flux étant très dépendants du débit et de la pluviométrie, les variations liées aux changements des pratiques agricoles sont difficilement détectables puisque l'essentiel de la variation des flux est liée à la variabilité climatique. Il apparaît nécessaire de s'affranchir des variations liées aux conditions climatiques pour mettre en évidence l'impact d'un changement de pratiques agricole. La pondération des flux par l'hydraulicité répond à cet objectif.

CONCLUSION

Les analyses de phosphates, silicates et nitrates réalisées ont permis de compléter la base de données et le site web Ecoflux. De plus, ces valeurs ont été qualifiées en prenant en compte les différents problèmes pouvant être rencontrés du prélèvement à l'analyse, afin d'informer au mieux les utilisateurs des données Ecoflux.

La mise en forme des données par la réalisation de graphiques a permis de constater une diminution des concentrations en phosphates et en nitrates dans les huit bassins versants suivis depuis 1998, malgré des teneurs encore élevées par rapport aux normes fixées par la DCE. Les teneurs en silicates restent, quant à elles, stables depuis deux décennies.

L'évolution des teneurs en nitrates, phosphates et silicates dans les eaux superficielles est liée à de multiples facteurs :

- apports anthropiques résultant des rejets agricoles, piscicoles, industriels et des agglomérations
- variabilité climatique résultant des précipitations et des températures
- caractéristiques des aquifères résultants de la vitesse d'écoulement et des dimensions de la nappe souterraines

Les réglementations mises en place sur les territoires influent aussi sur la diminution des concentrations en phosphates et en nitrates car des efforts sont fournis depuis plusieurs années.

Les concentrations diffèrent selon les bassins versants. Les superficies des bassins versants ont été affranchies par les calculs de flux spécifiques. Néanmoins, les caractéristiques des réservoirs souterrains ainsi que les activités anthropiques présentes sur les territoires restent des facteurs déterminants dans les variations de concentrations selon les bassins versants.

Cependant, il est difficile de déterminer quels facteurs affectent les concentrations à une période donnée. Les temps de séjour des sels nutritifs peuvent être de l'ordre de plusieurs décennies : des temps de latence sont à considérer avant que les changements dans les pratiques agricoles se reflètent dans le suivi de la qualité d'eau ^[16]. Il serait donc intéressant d'approfondir le temps de réponse des bassins versants afin de quantifier plus précisément les flux.

Les concentrations et les flux de nutriments varient selon les saisons et les années. La quantification de la qualité de l'eau nécessite donc des mesures à haute fréquence et sur du long terme. L'approche pour atteindre cet objectif du long terme a consisté à impliquer des citoyens dans la collecte des échantillons. Il peut être intéressant de prélever après chaque épisode de pluie pour mieux comprendre l'évolution des concentrations en fonction de l'érosion ^[16].

La nécessité de suivre les teneurs en silice en parallèle des concentrations en nitrates et phosphates est confirmée pour évaluer les risques d'eutrophisation. Il est intéressant de calculer le rapport N:P:Si car il permet d'expliquer quels paramètres sont limitants ou en excès pour la chaîne trophique. La silice est un paramètre peu étudié et non réglementé concernant la qualité de l'eau. Le suivi de ces trois variables est une plus-value du réseau Ecoflux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

➤ Articles de périodiques

[1] Bardon E., Novince E., Duboulet A., Guiho M., Launay J., mai 2015. Concentration en nitrates dans les cours d'eau : méthode et analyse, Bretagne Environnement. p.5.

➤ Documents électroniques

[2] Aquaportail, mise à jour en 2016. [en ligne]

Disponible sur aquaportail.com [consulté le 25/04/18]

[3] Bretagne environnement, mise à jour en juin 2018. [en ligne]

Disponible sur bretagne-environnement.org [consulté le 31/05/18]

[4] Eduscol, mise à jour en 2018. [en ligne]

Disponible sur eduscol.education.fr [consulté le 8/05/18]

[5] HydroFrance, mise à jour en juin 2018. [en ligne]

Disponible sur hydroeaufrance.fr [consulté le 16/05/17]

[6] Institut Universitaire Européen de la Mer, site internet, mise à jour en 2018. [en ligne]

Disponible sur iuem.univ-brest.fr [consulté le 23/04/18]

[7] Observatoire de l'eau en Bretagne, mise à jour en février 2018. [en ligne]

Disponible sur observatoire-eau-bretagne.fr [consulté le 05/06/18]

[8] Observatoire des poissons migrateurs en Bretagne, mise à jour en 2016. [en ligne]

Disponible sur observatoire-poissons-migrateurs-bretagne.fr [consulté le 25/04/18]

[9] Office national de l'eau et des milieux aquatiques, mise à jour en 2012. [en ligne]

Disponible sur onema.fr [consulté le 14/05/18]

[10] Réseau Ecoflux, mise à jour en avril 2016. [en ligne]

Disponible sur iuem.univ-brest.fr/ecoflux [consulté le 23/04/18].

[11] Réseau Ecoflux, Rapport d'activités, mise à jour en 2013. [en ligne]

Disponible sur iuem.univ-brest.fr [consulté le 11/06/18]

[12] SANDRE, Processus d'acquisition des données physico-chimiques et microbiologiques des eaux superficielles continentales, mise à jour en 2014. [en ligne]

Disponible sur sandre.eaufrance.fr [consulté le 17/05/18]

[13] Service public d'information sur l'eau, mise à jour en 2018. [en ligne]

Disponible sur eaufrance.fr [consulté le 07/06/18]

➤ Ouvrages, chapitre d'un ouvrage collectif

[14] Aminot A., Kerouel R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins : paramètres et analyses, Édition IFREMER. p.336.

[15] Aminot A., Kerouel R., 2007. Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines, Édition IFREMER. p.187.

[16] W. Abbott B., Moatar F., Gauthier O., Fovet O., Antoine V., Ragueneau O., 2018. Trends and seasonality of river nutrients in agricultural catchments : 18 years of weekly citizen science in France, Science of the Total Environment. p.845–858.

➤ Thèses et rapports de stage

[17] Abot N., 2017. Suivis de trois sels nutritifs (nitrate, silicate, phosphate) dans huit rivières finistériennes et zoom sur le Quillimadec. p.32.

[18] Zhang K., 2016. Surveillance des sels nutritifs dans les rivières du Finistère. p.33

Annexe 1 : Protocole expérimental pour le dosage des orthophosphates

• Préparation des réactifs

➤ Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté

A la balance de précision, 30 g de heptamolybdate d'ammonium sont pesés puis introduit dans une fiole jaugée de 1L à l'aide d'un entonnoir à solide. Le volume est complété avec de l'eau ultra pure. Cette solution est stable indéfiniment si elle est conservée hors de la lumière.

➤ Acide sulfurique :

A l'aide d'une éprouvette graduée, 140 mL d'acide concentré sont prélevés puis introduits dans une fiole de grande taille. Cette solution est complétée par l'ajout de 900 mL d'eau distillée. Il s'agit d'une réaction exothermique à manipuler sous la hotte et à préparer dans une bassine contenant de la glace pillée.

➤ Acide ascorbique :

La masse d'acide ascorbique à peser et le volume d'eau ultra pure à verser diffèrent selon le nombre d'échantillons à analyser. Cette solution ne se conserve pas.

➤ Antimoine oxytartrate et de potassium :

A la balance analytique, 0,34 g d'antimoine sont pesés puis introduit dans une fiole jaugée de 250 mL. Le volume est complété avec de l'eau ultra pure. La solution émétique est stable pendant plusieurs mois après sa réalisation.

Les volumes de chaque réactif à introduire dans le mélange réactif sont définis par le nombre d'échantillons à analyser. Pour 30 échantillons, il faut : 55 ml de molybdate d'ammonium, 137,5 ml d'acide sulfurique, 55 ml d'acide ascorbique et 27,5 ml de solution d'antimoine oxytartrate et de potassium.

• Préparation des échantillons

Les échantillons d'eau sont décongelés à température ambiante pendant une nuit. Il n'est pas nécessaire de réaliser des dilutions. 60 ml d'eau d'échantillon sont prélevés à l'aide d'une éprouvette graduée et 6 ml du mélange réactif sont ajoutés dans un flacon grâce à une dispensette. On laisse reposer pendant 15 à 20 minutes à l'obscurité.

• Préparation de la gamme étalon

Une gamme étalon est réalisée pour vérifier la linéarité de la réponse dans la gamme de travail. La solution mère de phosphate est à $500\mu\text{mol PO}_4^{3-}/\text{L}$. Les dilutions sont effectuées à l'aide de micropipettes dans un volume total de 250mL d'eau ultra-pure :

Concentration ($\mu\text{molP/L}$)	0	1	2	4	8
Volume de solution mère à prélever (μL)	0	500	1000	2000	4000

60 mL des solutions filles sont introduits dans des flacons numérotés et 6 mL du mixte réactif sont ajoutés. On laisse agir 15-20 minutes à l'obscurité jusqu'à une coloration bleue.

• Lecture au spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est réglé sur photométrie, c'est à dire sur une mesure de l'absorption à une longueur d'onde fixée (ici 885 nm). A 885 nm, la loi de Beer Lambert est valable jusqu'à $30\mu\text{mol/L}$ de phosphate. La plus faible concentration détectable pour un trajet optique de cinq centimètres est de $0,10\mu\text{molPO}_4^{3-}/\text{L}$. La gamme étalon est lue contre un blanc d'eau ultrapure. Si le coefficient de corrélation de la gamme est très proche de 1, les échantillons peuvent être analysés dans une cuve en quartz contre un échantillon brut sans réactifs afin d'éliminer l'influence de la turbidité naturelle des rivières, c'est le blanc de turbidité.

Annexe 2 : Protocole expérimental pour le dosage des silicates

• Préparation des réactifs

➤ Acide de molybdate

A l'aide d'une micropipette, 12 mL de solution d'acide sulfurique sont prélevés puis introduits dans une fiole de 500 mL. 120 mL de solution de molybdate d'ammonium sont mesurés à l'éprouvette graduée. Le volume est complété par de l'eau ultrapure.

➤ Acide oxalique et sulfurique

A l'aide d'une éprouvette graduée, 100 mL d'acide sulfurique concentré sont prélevés et 30 g d'acide oxalique sont pesés à l'aide d'une balance de précision. Le tout est introduit dans une fiole jaugée de 1L complétée avec de l'eau ultrapure. Il s'agit d'une réaction exothermique, à préparer dans une bassine contenant de la glace pilée et à manipuler sous la hotte.

➤ Acide ascorbique

A la balance de précision, 7,5 g d'acide ascorbique sont pesés et 0.5 mL de SDS sont prélevés puis introduits dans une fiole jaugée de 250 mL d'eau ultrapure.

• Préparation des échantillons

Les échantillons d'eau sont placés à température ambiante. Il est nécessaire de réaliser des dilutions par 20 sur nos échantillons. Pour ce faire, 0.5mL des échantillons, prélevés à l'aide d'une micropipette, sont placés dans des tubes de 10mL.

• Préparation de la gamme étalon

Une gamme étalon est réalisée pour vérifier la linéarité de la réponse dans la gamme de travail. La solution mère de silicates est à 5000 $\mu\text{mol SiO}_2/\text{L}$. Les dilutions sont effectuées à l'aide de micropipettes automatiques dans un volume total de 250 mL d'eau ultra-pure :

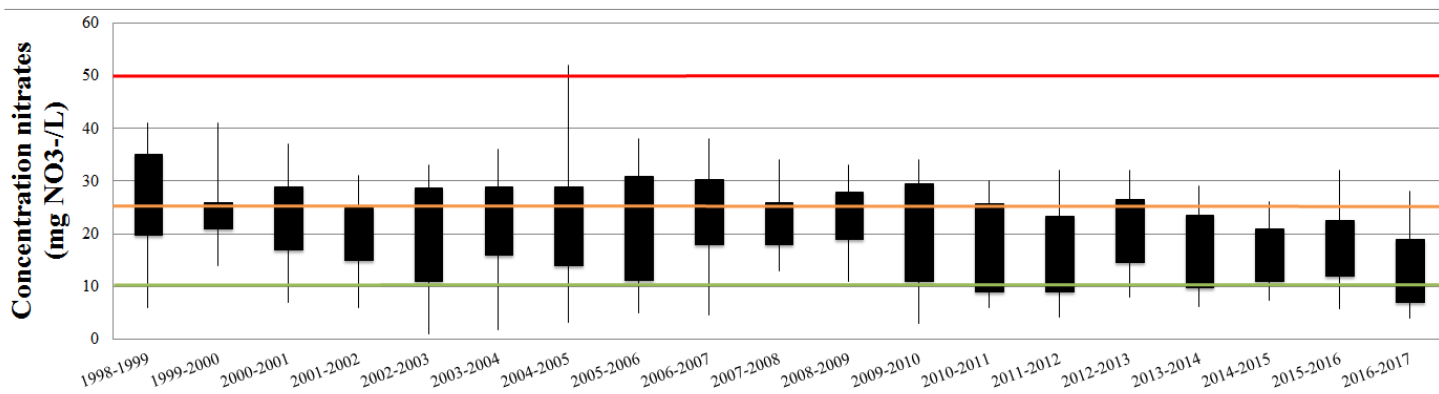
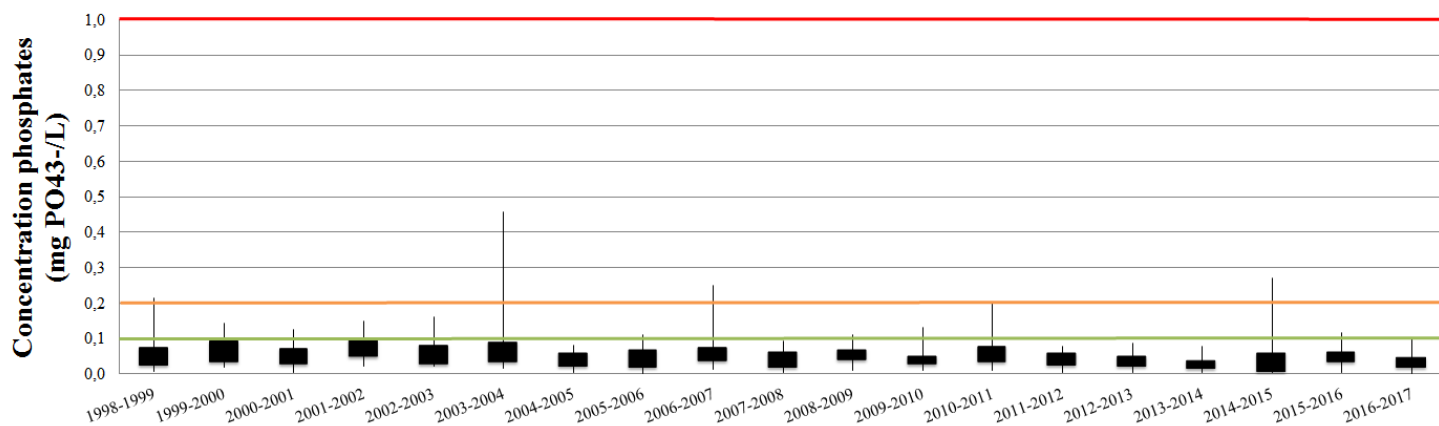
Concentration ($\mu\text{molSi/L}$)	0	1	2.5	5	10	15	20
Volume de solution mère à prélever (μL)	0	50	125	250	500	750	1000

• Lecture à l'autoanalyseur

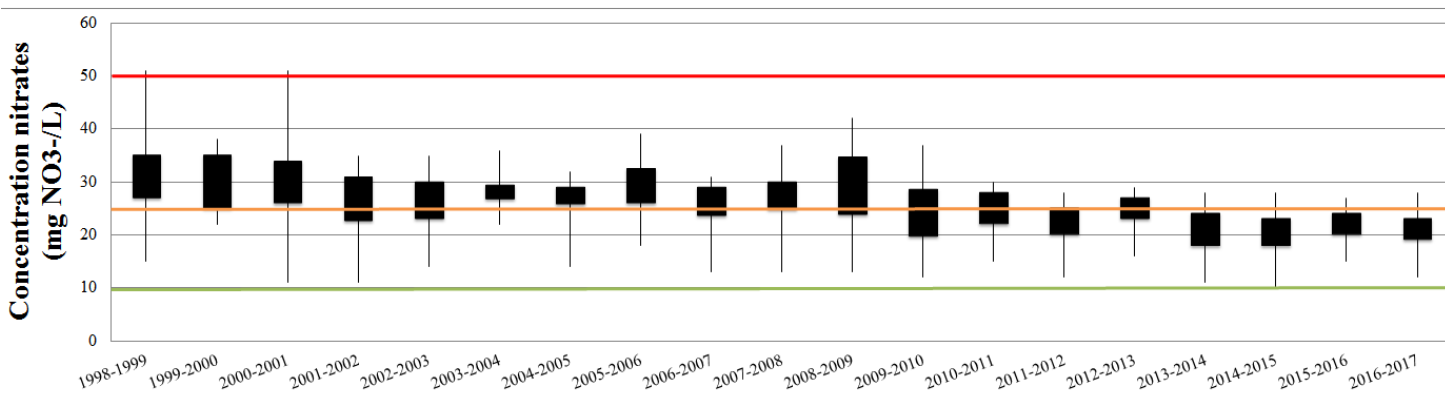
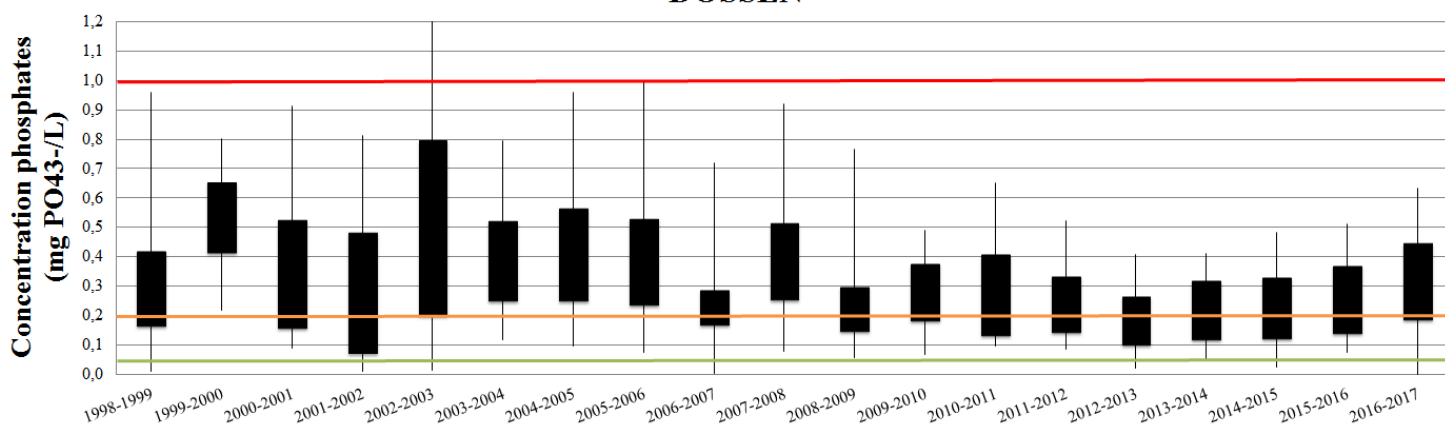
Le circuit est mis en route en allumant les modules dans l'ordre suivant : le passeur, les pompes, les deux colorimètres et l'ordinateur. Les cannes de réactif sont placées dans l'agent mouillant SDS pour lubrifier le circuit. Le système est amorcé avec les réactifs pour atteindre une stabilisation. Les flux sont en "fast" les premières minutes puis repassent en vitesse "normale" pendant vingt minutes. Le flacon de lavage et de la ligne de base sont remplis avec l'eau ultrapure fraîchement soutirée. Lorsque le bon fonctionnement hydraulique du circuit est vérifié (bullage régulier, bulles de mêmes tailles, pas de saccade), le logiciel AACE est configuré. La ligne de base, c'est à dire la hauteur du pic minimale quand aucune substance n'est présente, est réglée à 8% avec de l'eau ultra-pure : c'est le "base auto". La ligne de gain, c'est à dire la hauteur maximale de la fenêtre de mesure, est réglée à 88% avec l'étalon le plus fort : c'est le "gain auto". La mesure se fait à la longueur d'onde de 820nm. A 820 nm, la loi de Beer Lambert est valable jusqu'à 200 $\mu\text{mol/L}$ de silicate. La plus faible concentration détectable pour un trajet optique d'un centimètre est de l'ordre de 0,04 $\mu\text{mol/L}$. Régulièrement entre le passage de séries d'échantillons, il faut repasser l'étalon le plus fort pour vérifier si son pic ne varie pas et de l'eau ultra-pure pour vérifier la dérive de sensibilité. Finalement, le circuit est lavé avec de l'eau ultra-pure pendant 30 minutes avant d'éteindre l'auto-analyseur.

Annexe 3 : Évolution des concentrations en phosphates et nitrates dans l'Aulne et le Dossen depuis 1998

AULNE

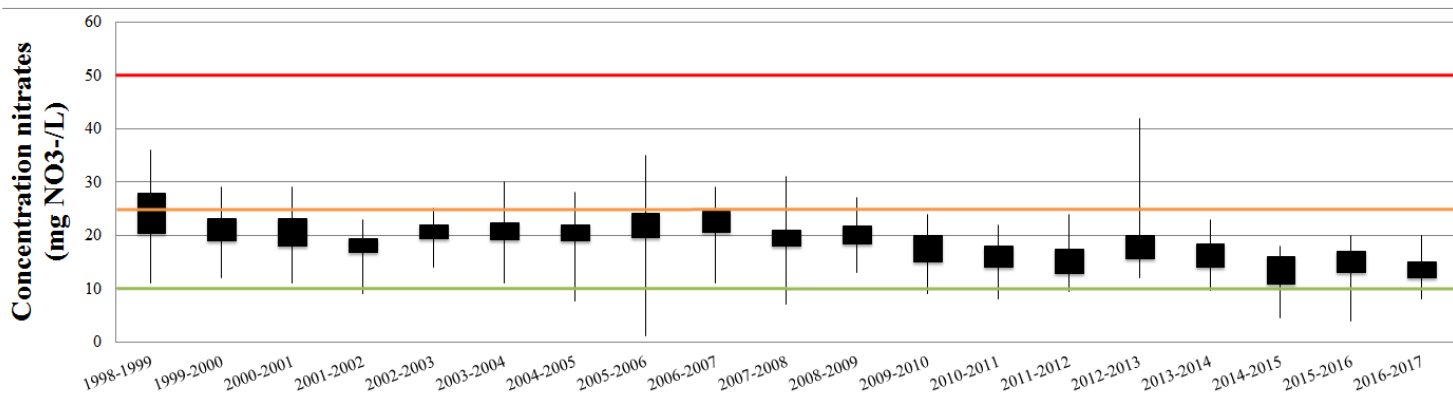
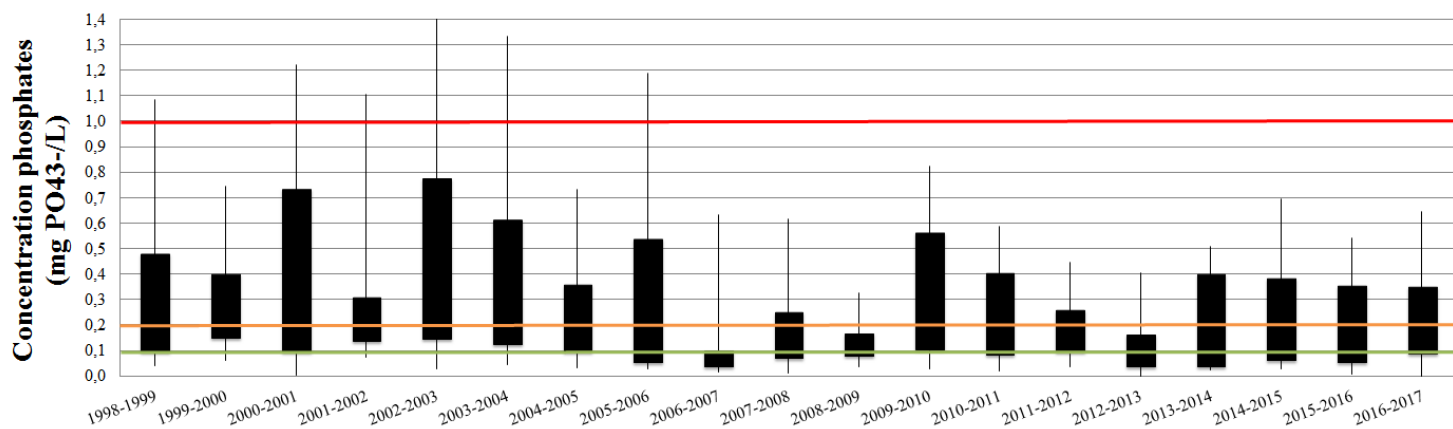


DOSSÉN

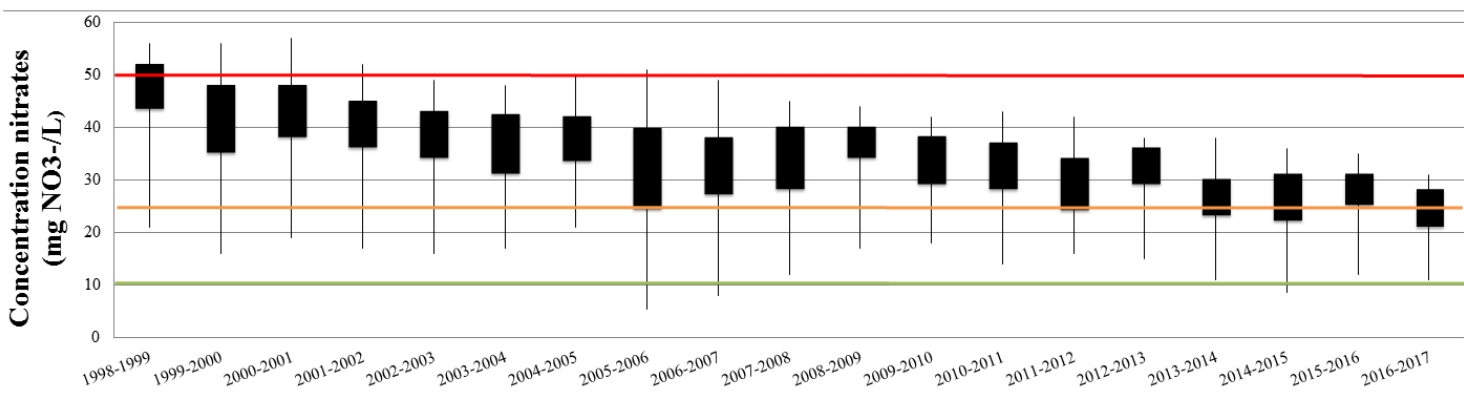
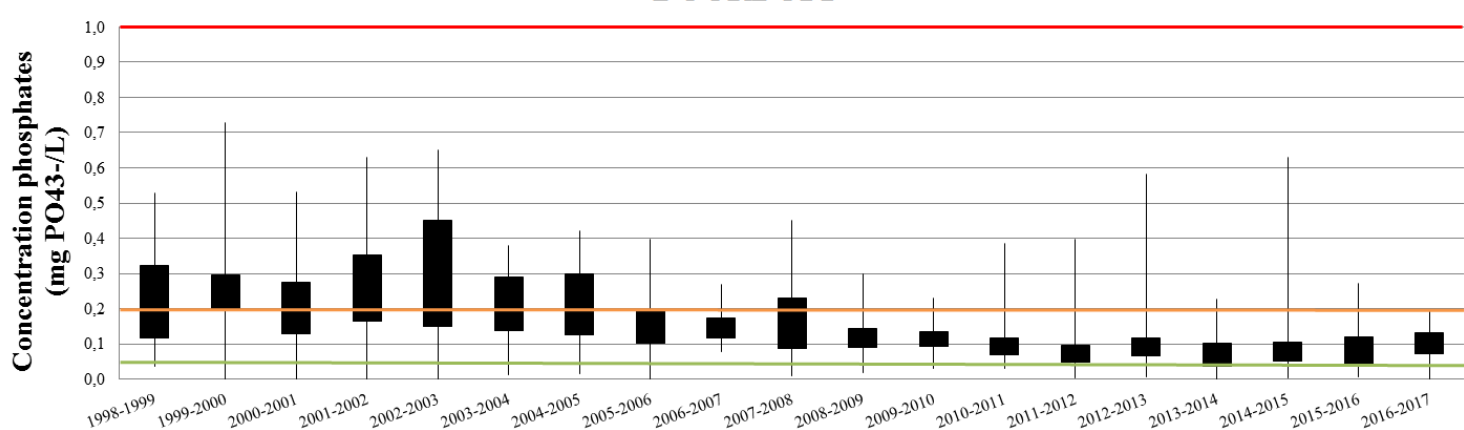


Annexe 4 : Évolution des concentrations en phosphates et nitrates dans la Douffine et le Dourduff depuis 1998

DOUFFINE

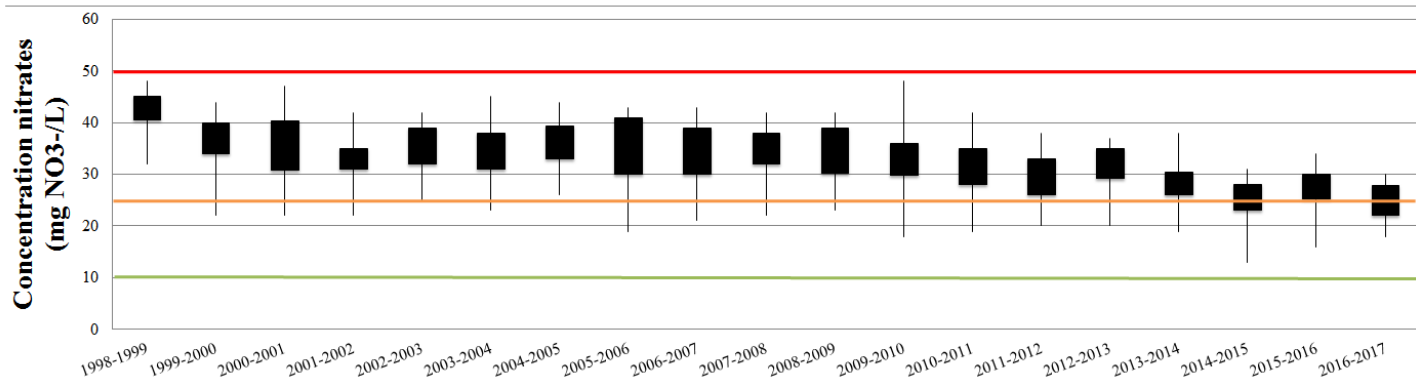
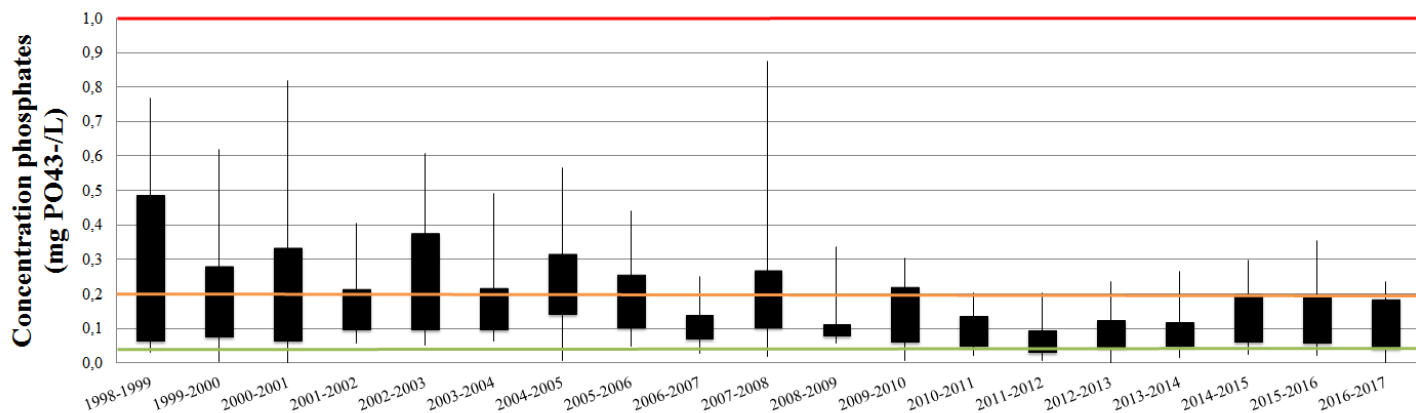


DOURDUFF

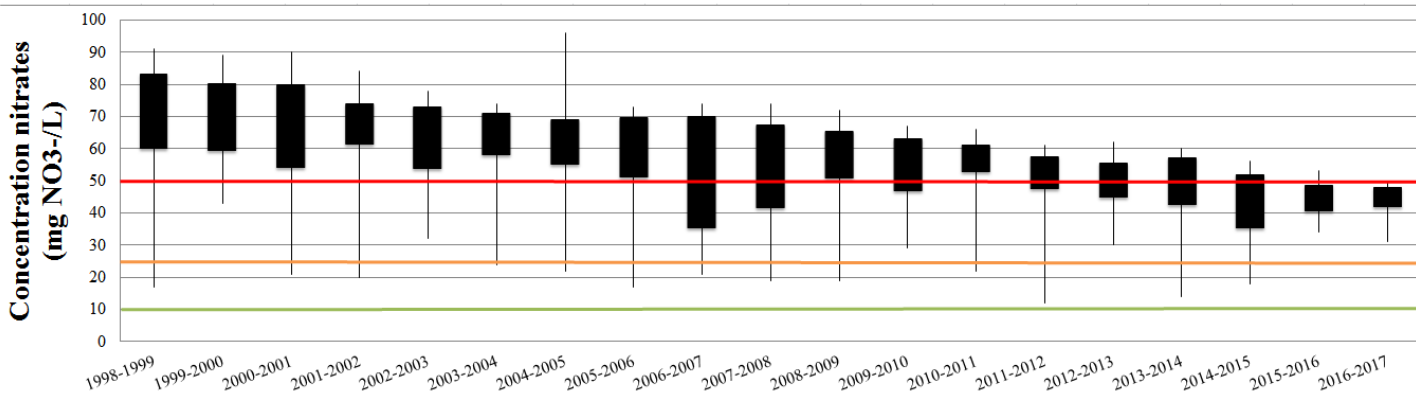
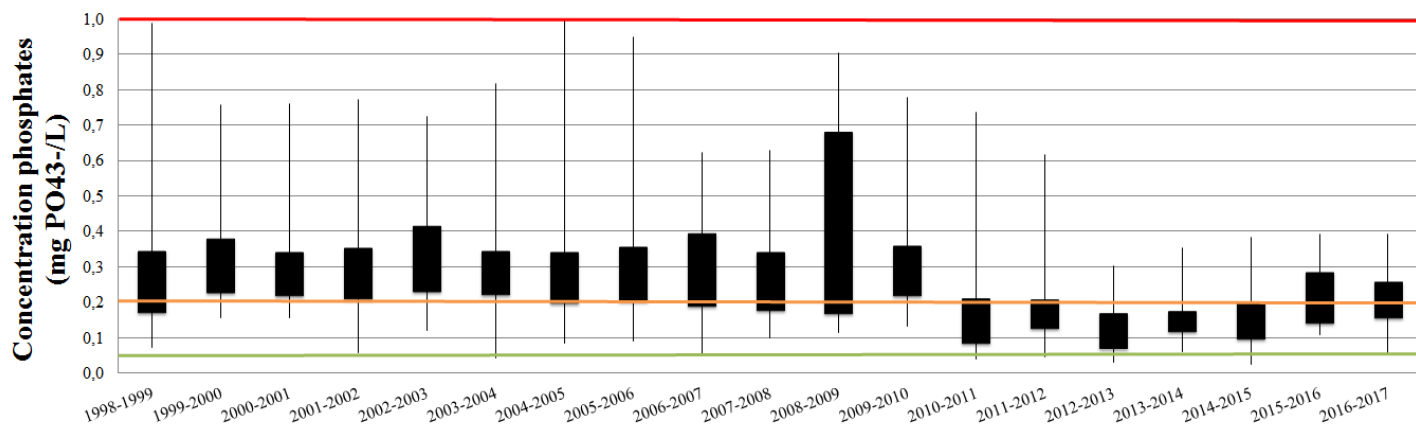


Annexe 5 : Évolution des concentrations en phosphates et nitrates dans l'Elorn et La Flèche depuis 1998

ELORN

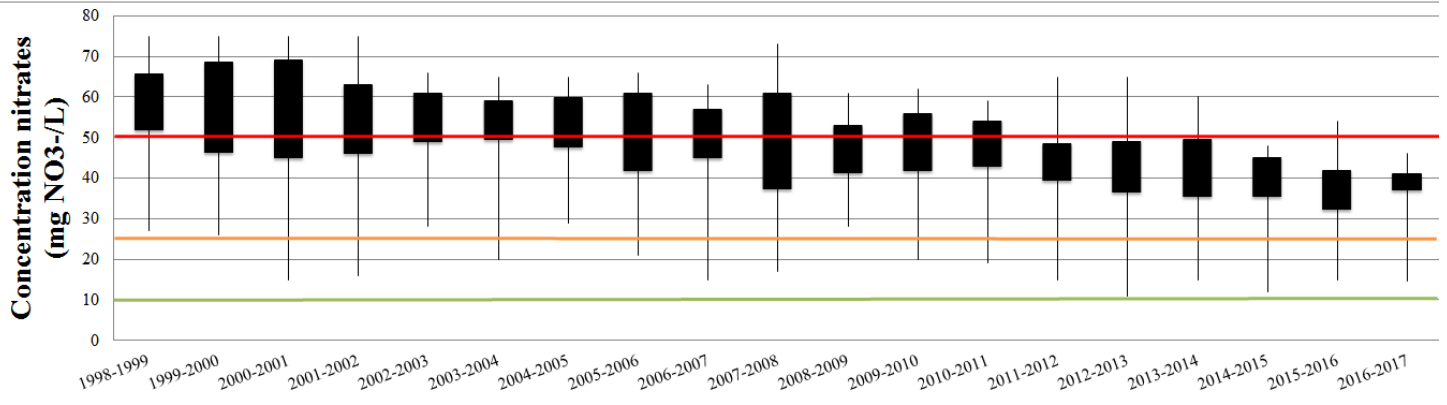
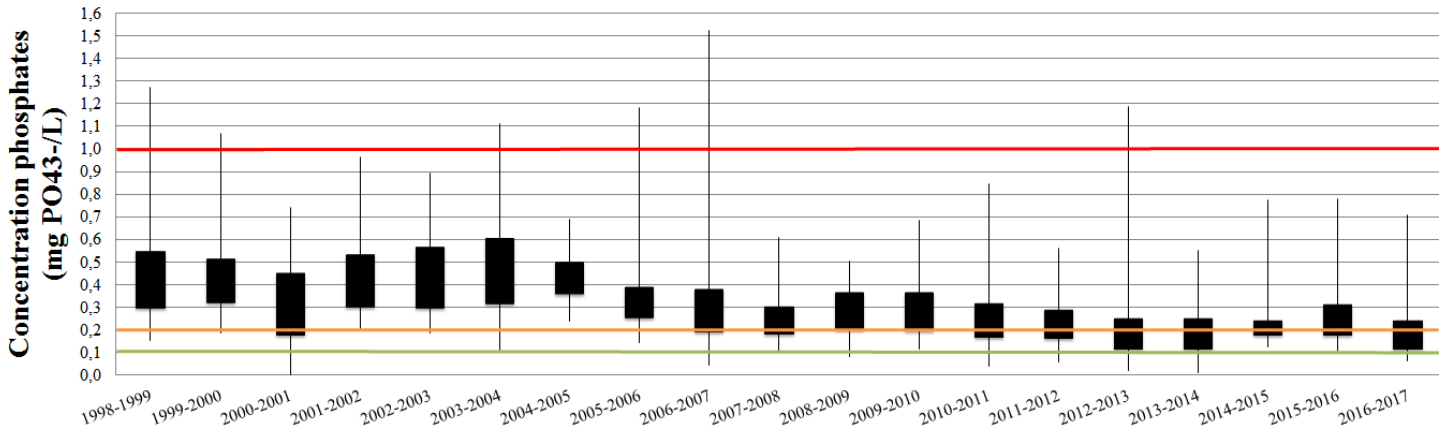


FLECHE

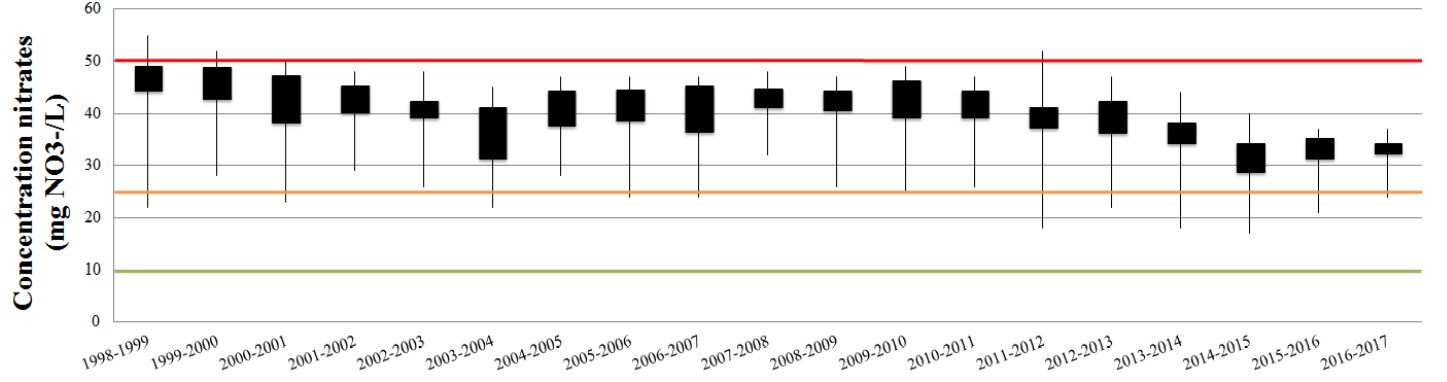
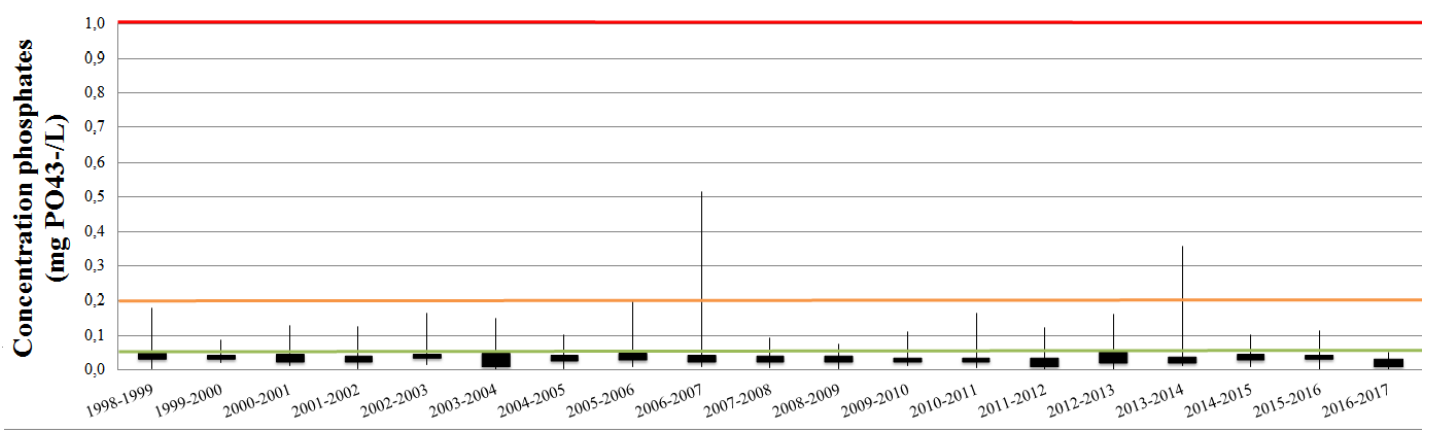


Annexe 6 : Évolution des concentrations en phosphates et nitrates dans le Quillimadec et le Saint Laurent depuis 1998

QUILLIMADEC



SAINT LAURENT



RÉSUMÉ

Lors de ce stage de 10 semaines au sein du réseau Ecoflux à Plouzané, j'ai étudié trois éléments nutritifs : nitrate, phosphate et silicates présents dans huit rivières Finistériennes. Les méthodes d'analyses chimiques des différents sels nutritifs s'appuient sur les méthodes de dosage précises, fiables et sensibles de Aminot et Kérouel. Les concentrations obtenues ont permis de mettre à jour la base de données Ecoflux et d'observer les variations en éléments nutritifs depuis 1998. Tout au long du suivi, les concentrations en nitrates et en phosphates diminuent, plus ou moins selon les rivières, même si les teneurs restent élevées par rapport au seuil de la Directive Cadre sur l'Eau. Trois rivières sont en bon état écologique concernant le paramètre nitrate et cinq rivières concernant le paramètre phosphate. Les concentrations en silicates sont stables au cours du temps. De plus, j'ai participé à des collectes d'échantillons et à des réunions concernant le réseau Ecoflux.

During this 10-week internship within the Ecoflux network in Plouzané, I have studied three river nutrients : nitrate, phosphate and dissolved silica present in 8 catchments in western France. Chemical analysis methods of the different nutrients are based on precise, reliable and sensitive assay methods of Aminot and Kérouel. Concentrations allowed to update the Ecoflux database and to observe nutrient variations since 1998. Throughout the monitoring, concentrations of nitrates and phosphates decreased, more or less according to the rivers. Despite decreases, nutrient concentrations in almost all catchments remained well above eutrophication thresholds. Three catchments are in good ecological status for nitrates and five rivers for phosphates. Silicate concentrations are quite stable over time. In addition, I participated to sample collections and meetings concerning the Ecoflux network.