

Évolution saisonnière de composés organiques dissous dans un écosystème eutrophe d'Europe occidentale (rade de Brest)

Écosystème eutrophe Estuaire Matière organique dissoute Urée Acides aminés Eutrophic ecosystem Estuary Dissolved organic matter Urea Amino acid

	S. Le Jehan, P. Tréguer Groupe Chimie des Écosystèmes Marins, Institut d'Études Marines, 29283 Brest Cedex, France.					
	Reçu le 16/3/83, révisé le 14/11/83, accepté le 8/12/84.					
RÉSUMÉ	La fertilisation d'un écosystème d'Europe occidentale (la rade de Brest, 180 km ² , profondeur moyenne 8 m) a été étudiée de 1979 à 1981. Ce milieu côtier semi-fermé reçoit des apports fluviaux riches en azote organique dissous. Ces apports, anthropiques ou naturels, se caractérisent par une grande variabilité saisonnière, et annuelle. Le phosphore organique dissous est d'origine principalement endogène. Les acides aminés libres dissous, l'azote et le phosphore organiques dissous interagissent avec la phase solide (adsorption/désorption). Le comportement non conservatif des matières organiques dissoutes est interprété en termes d'assimilation, d'excrétion et de régénération.					
	Oceanol. Acta, 1984, 7, 2, 181-190.					
ABSTRACT	Organic matter in estuaries. Seasonal evolution of dissolved organic matter in an eutrophic ecosystem of Western Europe (Bay of Brest)					
	The fertilization of an eutrophic coastal ecosystem of Western Europe (the Bay of Brest, 180 km^2) was observed from 1979 to 1981. Fluvial inputs rich in dissolved organic nitrogen flow into this partially isolated basin. Natural and waste water inputs are highly variable, both seasonally and annually. Dissolved organic phosphorus is mainly of natural origin. Dissolved free amino acids, dissolved organic nitrogen and phosphorus react with the solid state (adsorption/desorption). The non-conservative behaviour of dissolved organic matter is interpreted in terms of assimilation, excretion and regeneration.					
	Oceanol. Acta, 1984, 7, 2, 181-190.					

INTRODUCTION

Située à la pointe de l'Europe occidentale, la rade de Brest (180 km²) est un bassin côtier semi-fermé, peu profond (8 m en moyenne). Elle est fertilisée par les apports fluviaux, principalement de l'Aulne au sud-est et de l'Élorn au nord-est (fig. 1; débits moyens annuels 28 et 8 m³.s⁻¹, respectivement). Elle est soumise au brassage permanent des marées (jusqu'à 8 m de marnage), de cycles 12 h 45 et 14,7 jours. Le bassin nord reçoit d'importants rejets urbains et industriels, tandis que le bassin sud est le siège d'une forte activité agricole. Les apports fluviaux sont sujets à une grande variabilité aux échelles de temps diurne et saisonnière, liée en particulier aux phénomènes météorologiques et climatiques (fig. 2). Le renouvellement des eaux de la rade (1/35 à 1/25 du volume à pleine mer de la rade, à chaque cycle de marée) est assuré par l'eau du plateau continental (Iroise), en relation avec la Manche occidentale.

Une étude d'ensemble prenant en compte l'évolution saisonnière des apports estuariens, les échanges avec l'Iroise, tant sur les plans hydrologique que chimique et biologique, a été entreprise dans le cadre du programme Écorade de l'Institut d'Études Marines (Delmas, 1981; Le Jehan, 1982; Delmas *et al.*, 1983).



Figure 1

Localisation de la zone d'étude. Stations dans les estuaires et en rade de Brest. Sites de prélèvement de sédiment (\downarrow) .

General situation. Stations in the estuaries and in the Bay of Brest. Stations of the sediment samples (\downarrow) .

Nous nous intéressons ici à la répartition et au devenir des matières organiques dissoutes (MOD). Des substances telles que azote et phosphore organique dissous, urée, acides aminés libres dissous peuvent être assimilées par le phytoplancton (Mac Carthy, 1970; Antia et al., 1975; Jørgensen, 1982). Ces composés peuvent être produits par excrétion (phosphore organique dissous : Butler et al., 1970; azote organique dissous : Schell, 1974; urée: Mac Carthy, Whitledge, 1972; acides aminés : Johannes, Webb, 1965), par biodégradation des matières organiques particulaires (Grill, Richards, 1964; Walker, Forest, 1964) ou encore apportés par les fleuves (North, 1975; Gardner, Stephens, 1978; Le Jehan, Tréguer, 1979-1980) et les pré-salés (Gardner, Hanson, 1979; Teal, Valiela, 1978). Des remises en solution à partir du sédiment ont été observées (Nakas, Litchfield, 1977; Jocteur-Monrozier, 1979; Wollast, 1979).

Nous nous sommes attachés à déterminer la distribution des MOD — azote et phosphore organiques totaux dissous, urée, acides aminés libres dissous — leur impor-



Figure 2

Apports fluviaux dans la rade de Brest. Débits journaliers des fleuves Aulne et Élorn durant la période d'étude.

Fluvial inputs in the Bay of Brest. Daily flows of Aulne and Elorn rivers during the studied period.

tance quantitative, leurs origines, ainsi que leur évolution spatiale et temporelle. Les interprétations proposées prennent en compte des phénomènes physiques, chimiques et biologiques.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Méthodologie d'étude

Quatre campagnes saisonnières permettent de préciser les apports fluviaux à la rade de Brest : fin d'été, 5-8 septembre 1979; printemps, 14-17 avril 1980; début d'été, 1-3 juillet 1980; hiver, 28 janvier-7 février 1981.

Les prélèvements sont effectués à 1, 2 ou 3 profondeurs dans les estuaires de l'Aulne (stations A1 à A6), de l'Élorn (E1 à E5) et en rade (R1, R2, R3), toutes les deux heures sur un cycle de marée. La station R3 a fait l'objet de prélèvements à coefficient de marée constant (80). Des radiales effectuées en Iroise permettent de préciser les caractéristiques de l'eau marine entrant en rade (*cf.* Delmas, Tréguer, 1983).

L'eau, prélevée à l'aide de bouteilles Niskin, est immédiatement filtrée sur filtres Whatman GF/C. Les échantillons sont conservés au congélateur à -20° C.

Techniques de dosage

Les salinités des eaux marines (> $20^{\circ}/_{00}$) sont mesurées à l'aide d'un salinomètre Guildline Autosal 8400 à induction (précision $\pm 0,005^{\circ}/_{\circ 0}$). Dans les eaux estuariennes, la chlorosité est déterminée par la méthode chimique de Knudsen (Strickland, Parsons, 1968; précision ± 0.02 g.1⁻¹). L'oxygène dissous est dosé par la méthode de Winkler (Strickland, Parsons, 1968; précision $\pm 0,02$ ml.1⁻¹). Les sels nutritifs sont dosés sur Autoanalyzer II selon Tréguer, Le Corre (1975; précisions : nitrates $\pm 0,1 \mu$ M-N; nitrites \pm 0.01 µM-N; phosphates \pm 0.01 µM-P). L'ammonium est dosé selon Solorzano (1969; précision \pm 0,02 μ M). L'urée est dosée sur Autoanalyzer II selon Aminot, Kérouel (1982; précision $\pm 0.02 \mu$ M-N). Les acides aminés libres dissous (AALD) sont dosés de manière globale selon la méthode automatique mise au point par Coughenower, Curl (1974; précision \pm 0,5 μ M-N). Azote et phosphore organiques dissous (NOD, POD) sont oxydés, sous l'action d'un rayonnement ultra violet, en nitrates, nitrites et phosphates, dosés ensuite selon Tréguer, Le Corre (1975). Pour les eaux marines, les conditions d'irradiation sont celles définies par Amstrong et al. (1966). Dans les eaux de salinité inférieure à $30^{\circ}/_{00}$, les conditions de dosage du NOD sont modifiées selon Aminot, Kérouel (comm. pers.) : les échantillons sont dilués avec de l'eau déionisée de telle sorte que la teneur en nitrates soit ramenée à environ 10 µM-N. Le pH est ajusté à 8,3 par ajout de petites quantités de NaHCO₃. Les teneurs en NOD sont données une fois soustraites les teneurs en azote ammoniacal (précisions $\pm 0.2 \mu$ M-N-NOD; \pm 0,02 μ M-P-POD). Les matières en suspension (MES), recueillies sur filtres Whatman GF/C, sont lavées à l'eau distillée et pesées sur une balance électromagnétique CAHN (précision $+0.5 \text{ mg.l}^{-1}$).

Adsorption des MOD : méthodologie d'expérience

Le sédiment a été prélevé en basse mer de vives eaux à la surface des vasières situées près des stations E3 et A4. Le sédiment (naturel ou kaolinite HZA des Charentes) est pesé précisément puis introduit dans des flacons pyrex de 1 l, contenant l'eau marine ou estuarienne. Les flacons, thermostatés à 14°C, sont agités 36 heures à l'aide de barreaux aimantés recouverts de Téflon. En fin d'expérience, l'eau est filtrée sur filtres Whatman GF/C (préalablement grillés à 450°C), puis analysée.

RÉSULTATS

L'évolution des MOD dans le temps et l'espace présente des traits communs à tous les composés suivis.

Ainsi, dans les estuaires, où les apports principaux sont constitués par les eaux douces, l'évolution des composés azotés est globalement conservative; les concentrations en MOD sont plus fortes dans l'estuaire de l'Élorn (environ 30%) que dans celui de l'Aulne; l'évolution saisonnière des MOD est subordonnée à celle des apports fluviaux, eux-mêmes tributaires des conditions climatiques (fig. 2). Dans la rade, l'influence des phénomènes non conservatifs devient perceptible : apports ponctuels directs, phénomènes biologiques. L'évolution des teneurs en rade est plus directement liée à ces facteurs. Dans tous les cas, l'eau de mer de l'Iroise, siège de teneurs faibles en MOD, contribue par son mélange avec les eaux douces à abaisser les teneurs en rade.

Les teneurs moyennes en rade et dans les estuaires sont regroupées dans le tableau 1.

L'azote total dissous (nitrates + nitrites + ammonium +NOD)

Les teneurs mesurées vont de 10 µM-N en rade à 530 et 760 µM-N dans les eaux fluviales des stations A6 et E5 respectivement. Les teneurs en azote total dissous (NTD) sont corrélées linéairement à la chlorosité dans



Figure 3

Diagramme de mélange azote total dissous-chlorosité pour les estuaires de l'Aulne et de l'Élorn en été 1980.

Mixing diagram total dissolved nitrogen-chlorosity for the Aulne and Elorn estuaries during summer 1980.

Tableau 1

Variation saisonnière des concentrations moyennes en azote et phosphore dissous.

Seasonal variation of the average concentrations of dissolved nitrogen and phosphorus.

Camp: Statio	agne n	NTD μM-N	NOD µM-N	Urée µM-N	AALD µM-N	POD µM-P
Novembre 1979	E5 R1 A6 R2	358 15,8 167,5 10,5	9,0 8,4 32 5,4	3,16 0,64 1,30 0,53	 	0,10 0,15 0,02 0,17
Avril 1980	E5 R1 A6 R2	573 16,9 456 14,2	50 5,2 20 4,1	2,00 0,47 0,90 0,51	 	0,01 0,17 0,05 0,12
Juillet 1980	E5 E1 A6 A1	412 9,5 219 22,8	55 5,3 40 8,5	3,80 0,80 1,60 0,75	 	0,11 0,28 0,09 0,26
Janvier 1981	E5 R1 A6 R2	625 43,4 502 42,3	107 12,9 62 11,8	2,00 0,54 1,50 0,50	5,9 0,20 2,5 <0,2	<0,01 0,08 0,03 0,09

les estuaires en toutes saisons (fig. 3; situation d'été : r > 0.94, n > 20; p < 0.01). Les eaux douces constituent donc la source majoritaire de NTD. Au cours de l'automne 1980 et de l'hiver 1981, nous avons pu mettre en évidence en eau fluviale (station A6) une augmentation des teneurs en NTD avec le débit, caractéristique d'un apport par lessivage des bassins versants (r = 0.83; n = 19; p < 0.02; fig. 4).

La variation saisonnière des distributions de NTD peut être ainsi expliquée par la variabilité des facteurs météorologiques : teneurs maximales en période de crues (hiver), minimales dès que le débit décroît (du printemps à l'automne).

L'azote organique dissous

Les concentrations en azote organique dissous (NOD) sont comprises entre 2 et 180 µM-N.

Les teneurs les plus faibles sont mesurées en rade



Figure 4

Apports fluviaux en azote total dissous. Relation entre concentration et débit dans l'Aulne en automne 1980 et hiver 1981.

Total dissolved nitrogen inputs. Concentration and flow relation for Aulne river during autumn 1980 and winter 1981.



Figure 5

Diagramme de mélange azote organique dissous-chlorosité pour les estuaires de l'Aulne et de l'Élorn en hiver 1981.

Mixing diagram dissolved organic nitrogen-chlorosity for the Aulne and Elorn estuaries during winter 1981.

(> 14 Cl.1⁻¹; fig. 5) — de 2,3 à 40 μ M-N — et sont comparables à celles mesurées dans des eaux marines soumises aux apports fluviaux (Gardner, Stephens, 1978). Ces teneurs sont minimales au printemps — de 3,5 à 5,8 μ M-N — et inférieures à celles mesurées en Iroise. Le NOD constitue alors les 3/4 du NTD présent en rade. Lors des autres saisons, les teneurs en NOD sont sensiblement égales en rade (7 μ M-N) et supérieures aux teneurs mesurées simultanément en Iroise (5 μ M-N). Le rapport NOD/NTD est plus faible en période de crues (hiver), le NOD ne représentant pas plus de 30% du NTD.



Figure 6

Apports fluviaux en azote organique dissous. Relation entre concentration et débit dans l'Aulne en hiver 1981.

Dissolved organic nitrogen inputs. Concentration and flow relation for Aulne river during winter 1981.



Figure 7

Distributions de l'ammonium et de l'azote organique dissous en fonction de la chlorosité dans l'estuaire de l'Aulne en novembre 1979.

Ammonium and dissolved organic nitrogen distributions versus chlorosity in Aulne estuary during November 1979. Les eaux saumâtres et douces sont le siège de fortes teneurs en NOD, jusqu'à 80 μ M-N dans l'Aulne et 180 μ M-N dans l'Élorn, soit environ 20% du NTD. Des niveaux analogues sont mesurés par Wafar (1981), en rivière de Morlaix (Bretagne occidentale). De manière analogue au NTD, les teneurs en NOD augmentent significativement avec le débit fluvial dans l'Aulne, au cours de l'automne 1980 et de l'hiver 1981 (fig. 6; r = 0.64; n = 13; n < 0,02).

La distribution des teneurs en NOD présente une évolution saisonnière marquée. En hiver 1981, une régression linéaire NOD/chlorosité est significative (fig. 5; r = 0.98; n = 22; p < 0.01 dans l'Élorn; r = 0.80; n = 21; p < 0.01 dans l'Aulne), confirmant la dominance des apports par les eaux douces.

En novembre 1979, les teneurs en NOD présentent un maximum en zone estuarienne : 43 μ M-N dans l'Élorn, 26 μ M-N dans l'Aulne. En particulier, la distribution du NOD dans l'Aulne (fig. 7) présente une analogie avec celle relevée simultanément pour l'ammonium (Delmas, Tréguer, 1983). Elle est explicable par un apport permanent dans l'estuaire, dont l'origine est sans doute liée à la régénération à partir des sédiments (Knox *et al.*, 1981). En juillet 1980, des apports polluants localisés, d'origine anthropique, sont détectés en zone estuarienne (stations E3 à E5); des anomalies positives de POD, d'urée, de nitrites et d'ammonium sont observées simultanément.

L'urée

Les teneurs vont de 0,1 à 4,7 µM-N (soit 5% du NOD au maximum). La distribution des teneurs en urée est analogue à celle des teneurs en NOD : les valeurs les plus élevées sont rencontrées en eau douce, les plus basses en eau marine. L'Iroise présente des concentrations homogènes et variant peu dans le temps $(0,4 \mu$ M-N). En rade, les teneurs moyennes $(0,5 \mu$ M-N) ne varient pas significativement d'une saison à l'autre. Dans les estuaires, de fortes variations saisonnières sont observées. Aux stations E5 et A6 les teneurs en urée varient de 1,7 à 3,8 et 0,6 à 1,8 µM-N respectivement. Il est toutefois difficile de relier cette variabilité aux conditions hydrologiques et climatiques. L'évolution le long des estuaires est caractéristique d'un mélange binaire : dans l'Élorn les teneurs sont significativement corrélées à la chlorosité au printemps, en été (fig. 8) et en hiver (r > 0.75; n > 34; p < 0.01). Cette tendance se retrouve dans l'estuaire de l'Aulne mais la dispersion des teneurs en urée est plus importante.

La situation d'automne est particulière; malgré une grande dispersion, la distribution de l'urée dans les estuaires est analogue à celle observée pour le NOD; elle met en évidence un apport permanent dans la partie aval des estuaires. L'analogie est la plus marquée dans l'estuaire de l'Aulne (fig. 7 et 9).

Des apports localisés d'urée ont été mis en évidence dans l'estuaire de l'Élorn en juillet 1980 (fig. 10). De tels apports ont été signalés précédemment en NOD.

Figure 8

Diagramme de mélange urée-chlorosité dans l'estuaire de l'Élorn en été 1980.

Mixing diagram urea-chlorosity in Elorn estuary during summer 1980.





Distribution de l'urée en fonction de la chlorosité dans l'estuaire de l'Aulne en novembre 1979.

Urea distribution versus chlorosity in Aulne estuary in November 1979.

Les acides aminés libres dissous

Nous disposons de mesures d'acides aminés libres dissous (AALD) pour les sorties de l'hiver 1981 où les AALD sont présents à des teneurs du même ordre que celles de l'urée : de 0,2 à 6 μ M-N. En rade, les concentrations sont comprises entre le seuil de détection de la méthode et 0,5 μ M-N. En Iroise, elles sont à peine détectables (< 0,2 μ M-N).

Dans les estuaires, les teneurs sont très variables (de 1 à 4 μ M-N) et nous ne pouvons établir de relation simple entre teneurs en AALD et chlorosité. Aucun apport localisé n'a pu être mise en évidence.

Le phosphore organique dissous

Des teneurs allant de 0,01 à 1,25 μ M-P sont mesurées, la moyenne étant de 0,2 μ M-P (voir fig. 11).

En rade (> 14 Cl.1⁻¹), les concentrations sont comprises entre 0,05 et 0,17 μ M-P. L'évolution saisonnière y est peu marquée : la teneur moyenne la plus faible est mesurée en hiver 1981 (0,10 μ M-P), elle atteint 0,17 μ M-P en novembre 1979.

De façon générale, l'évolution du POD le long des estuaires n'est pas liée simplement à la chlorosité. Au printemps et en été 1980 ainsi qu'en hiver 1981, les teneurs les plus faibles sont relevées dans les eaux douces (de 0,01 à 0,1 μ M-P), les plus fortes aux débouchés des estuaires (> 0,2 μ M-P pour environ 14 Cl.1⁻¹) (observations analogues à celles de Wafar, 1981, en baie de Morlaix). Des apports polluants sont observés en avril et juillet 1980 dans l'estuaire de l'Élorn, y induisant des teneurs atteignant 1,25 μ M-P.

DISCUSSION

La rade de Brest est profondément influencée par le phénomène de marée qui gouverne la répartition des masses d'eau marine et fluviale. Les apports fluviaux à forte variabilité représentent l'élément fertilisant (ou polluant) principal de l'écosystème. A ces processus s'ajoutent les interactions avec les matières en suspension, les flux de diffusion à partir du sédiment (en cours d'étude), et les phénomènes biologiques (dus aux bactéries dont l'action affecte la phase organique particulaire, et au plancton en période productive).

Les interactions MOD, MES

L'intense brassage dû aux courants de marée a pour effet de mettre en suspension de grandes quantités de sédiment. Ce phénomène est le plus marqué au niveau des stations E4 et A4-A5, donnant lieu au phénomène du « bouchon vaseux » (Bassoulet, 1979). Les teneurs en MES peuvent atteindre 1,5 g.l⁻¹ dans l'Élorn et plus de 2 g.l⁻¹ dans l'Aulne en période hivernale (Delmas, 1981). Ainsi les processus physicochimiques (adsorption-désorption) pouvant avoir lieu entre MES et matières dissoutes sont susceptibles d'être plus sensibles en cette saison. De tels phénomènes ont été mis en évidence pour les phosphates (Delmas, Tréguer, 1983) et pour l'ammonium (Knox *et al.*, 1981).



Figure 10

Distribution des teneurs en urée dans l'estuaire de l'Élorn en été 1980. Des apports localisés sont observés au niveau de la station E4. Distribution of urea concentrations in Elorn estuary during summer 1980. Local inputs are observed near station E4.



Figure 11

Distribution du phosphore organique dissous en fonction de la chlorosité dans l'estuaire de l'Aulne en été 1980.

Dissolved organic phosphorus distribution versus chlorosity in Aulne estuary during summer 1980.



Figure 12

Diagramme de mélange acides aminés libres dissous-chlorosité dans l'estuaire de l'Élorn en hiver 1981. La droite de mélange théorique a été représentée. (*) teneur moyenne dans l'eau marine de l'Iroise. Mixing diagram dissolved free amino acids-chlorosity in Elorn estuary during winter 1981. The theorical mixing droite is pointed out. (*) mean concentration in marine water of Iroise.







Diagram dissolved free amino acids-suspended solid matter in Elorn estuary during winter 1981.

Interactions AALD/MES

— La distribution des AALD dans l'estuaire de l'Élorn en février 1980 n'est pas reliée simplement à la chlorosité (fig. 12) : les teneurs sont au-dessous de la droite de dilution joignant les eaux douces (2,8 μ M-N) aux eaux de l'Iroise (0,2 μ M-N). Les anomalies calculées par rapport à cette droite sont corrélées aux teneurs en MES (fig. 13; r = 0,74; n = 35; p < 0,02). Ceci suggère une interaction AALD/MES.

— Nous avons vérifié cette hypothèse par une série d'expériences. Les sédiments des estuaires de l'Aulne et de l'Élorn étant essentiellement des argiles (Bassoulet, 1979) de surface spécifique moyenne $11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, nous avons utilisé de la kaolinite pure de surface spécifique comparable ($18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La solution d'AALD utilisée pour enrichir en contact avec le sédiment représente une moyenne des teneurs des principaux acides aminés présents dans les eaux d'estuaire : glycine 4/12, acide glutamique 2/12, acide aspartique 2/12, sérine 2/12, alanine 1/12, leucine 1/12 (en équivalents N). Cette composition a été confirmée par des travaux récents (Managau, comm. pers.).

Dans une première série d'expériences la concentration initiale en AALD (D) est constante (D = 7,6 μ M.-N), la masse de kaolinite (m) varie de 20 à 5000 mg.l⁻¹. Dans une deuxième série, la masse de kaolinite est fixée à 1000 mg.l⁻¹, la concentration initiale (D) allant de 0,4 à 10,4 μ M-N. L'eau de mer utilisée a été prélevée à la station I1 en mars 1981 et ramenée par dilution avec de l'eau déionisée à une chlorosité de 11 Cl.1⁻¹.

La quantité de AALD adsorbée sur la kaolinite (x/m)est liée à la teneur à l'équilibre en AALD (D) et à la masse de sédiment présente (m) par une équation du type isotherme de Freundlich (r = 0,99; n = 4; p = 0,02):

 $\log x/m = (0.54 \pm 0.06)\log D + (0.16 \pm 0.03).$

La loi établie par Dussauze (1982) pour les interactions pétrole/sédiment est également vérifiée pour les interactions AALD/MES :

$$x/m = (0.7 + 0.2)m^{(-1.04 \pm 0.05)} D^{(0.89 \pm 0.14)}$$

Cette loi permet de prévoir l'état du système à l'équilibre, connaissant les conditions initiales en soluté (D) et sédiment (m).

Interactions NOD-POD/MES

- L'adsorption du NOD et du POD est mise en évidence par une deuxième série d'expériences effectuées avec de la kaolinite. Nous avons utilisé un échantillon d'eau estuarienne riche en NOD et POD (D = 29,8 μ M-N et 0,35 μ M-P) dans les conditions suivantes : $m = 5000 \text{ mg/l}, t = 14^{\circ}\text{C},$ chlorosité = 11 Cl.1⁻¹.

L'adsorption du NOD est décrite par une équation de type Freundlich (r = 0.99; n = 5, p < 0.01):

 $\log x/m = (12, 1 \pm 0, 9) \log C - (9, 7 \pm 0, 8).$

Le POD est très fortement adsorbé sur la kaolinite, dans des proportions de 31 % pour 20 mg/l et 60 % pour des masses de kaolinite supérieures à 1 g/l (fig. 14). Ces résultats sont à relier à ceux obtenus par Delmas, Tréguer (1983) concernant l'adsorption des phosphates. Une partie des substances composant le POD contenant le radical phosphate, l'adsorption du POD sur kaolinite pourrait se faire par l'intermédiaire de ce radical.

- La désorption des MOD à partir de sédiment naturel est étudiée sur du matériau prélevé dans l'Aulne.



Figure 14

Adsorption du phosphore organique dissous sur la kaolinite. Relation entre concentration à l'équilibre (C) et matière en suspension (m).

Adsorption of dissolved organic phosphorus on kaolinite. Relation equilibrium concentration (C) versus suspended solid matter (m).





Figure 15

Désorption d'azote organique dissous par le sédiment de l'Aulne. Variation de la quantité désorbée (x) avec la chlorosité. Desorption of dissolved organic nitrogen by sediment of Aulne estuary. Variation of desorbed fraction versus chlorosity.

C'est ainsi que, mis à désorber dans 1 l d'eau douce, 1 g du sédiment de l'Aulne peut fournir 8 μ M-N-NOD au milieu. Cette désorption, maximale dans les eaux douces, diminue fortement (0,9 μ M-N) dans les eaux saumâtres (fig. 15).

Les phénomènes d'interaction MES/MOD sont donc à prendre en compte. En période d'activité biologique réduite (hiver), ils peuvent agir de manière sensible sur les teneurs en MOD, du fait des fortes teneurs en MES.

Phénomènes biologiques

Alors qu'en période de forts débits fluviaux (hiver) les teneurs en NOD, urée et NTD peuvent être corrélées linéairement à la chlorosité (fig. 5), en période de débits moyens ou d'étiage, la distribution de ces éléments est différente (fig. 7 et 9). Il nous faut envisager d'autres phénomènes agissant sur les MOD : apports internes ou externes de durée limitée, perte de NOD par l'élément liquide. Ces phénomènes seront d'autant plus perceptibles sur la distribution des MOD que les apports fluviaux seront faibles et le renouvellement des eaux réduit. Ainsi, en automne, des « sources » supplémentaires de NOD et d'urée sont à envisager dans la partie aval des estuaires (fig. 7 et 9). La distribution du POD semble indiquer un apport au débouché des estuaires en toutes saisons (fig. 11). Nous ne pouvons estimer l'importance de ces sources à partir des seuls diagrammes de mélange composé dissous/chlorosité. La connaissance des flux entrant et sortant de chaque estuaire nous permettra de quantifier ces « sources » supplémentaires par rapport aux apports fluviaux.

Pour cela, nous avons utilisé un procédé de calcul mis au point par Delmas, Tréguer (1983).

L'eau d'un estuaire résulte d'un mélange binaire entre eau fluviale et eau de l'Iroise, et la distribution théorique des paramètres chimiques est décrite par une droite de mélange (Liss, 1976). Les points s'écartant de cette droite de mélange théorique seront traités comme des anomalies imputables à des phénomènes non conservatifs. La concentration en composé dissous en un point de l'estuaire s'exprime par l'équation suivante :

$$C = C_F X + C_1 (1 - X) + A,$$

où X est le pourcentage d'eau fluviale entrant dans le mélange, C_F la concentration en soluté dans l'eau fluviale, C_I la concentration en soluté dans l'eau marine de l'Iroise, A le terme de non-conservativité. La concentration C_I de l'eau de l'Iroise étant invariante au cours du mélange (Delmas, Tréguer, 1983), les écarts à la droite de dilution affecteront le terme C_F qui devient C_O :

$$C_{o} = \frac{C - (1 - X) C_{I}}{X}$$
 (2)

Nous supposons que l'estuaire est en équilibre hydrodynamique : le flux d'eau douce est constant le long des estuaires. Connaissant le débit fluvial Q, le flux de matière dissoute φ_{MD} en tout point de l'estuaire est :

$$\varphi_{\rm MD} = C_0 Q. \tag{3}$$

En pratique, les flux entrant dans les estuaires de l'Aulne et de l'Élorn sont calculés à partir des teneurs en MOD dans l'eau fluviale des stations A6 et E5 respectivement, et les flux sortant correspondant à partir des teneurs C_0 aux stations A1 et E1 (moyenne sur un cycle de marée).

Situation automnale

Les flux journaliers calculés en novembre 1979 sont consignés dans le tableau 2. Un excès de matières nutritives et organiques dissoutes est observé à la sortie des estuaires.

Son origine peut être due à des apports polluants ou être le résultat d'une activité biologique. Les quantités de phosphate et d'ammonium rejetés par l'aggloméra-

Tableau 2

Flux d'azote et de phosphore dissous entrant et sortant des estuaires de l'Aulne et de l'Élorn (tonnes d'azote et de phosphore par jour). Flux of dissolved nitrogen and phosphorus at the river mouths and at the Aulne and Elorn estuary outlets (metric tons of nitrogen and phosphorus per day).

		Aulne		Élorn	
		Flux entrant	Flux sortant	Flux entrant	Flux sortant
Automne 79	Nitrates NOD Phosphates POD	0,9 0,2 5 10 ⁻² 0,4 10 ⁻²	1,7 0,8 16 10 ⁻² 1,6 10 ⁻²	1,70,046 10-20,2 10-2	2,0 1,0 23 10 ⁻² 2,3 10 ⁻²
Hiver 81	* Nitrates NOD * Phosphates POD	11 2,6 8 10 ⁻² 0,2 10 ⁻²	12 6,9 7 10 ⁻² 8,7 10 ⁻²	6,3 1,2 8 10 ⁻² 0,06 10 ⁻²	6,3 6,1 17 10 ⁻² 3,1 10 ⁻²
Printemps 80	Nitrates NOD Phosphates POD	$ \begin{array}{c} 10,0\\ 0,5\\ 3\ 10^{-2}\\ 0,3\ 10^{-2} \end{array} $	5,2 0,1 9 10 ⁻² 2,4 10 ⁻²	5,8 0,6 2,6 10 ⁻² 0,02 10 ⁻²	2,3 0,1 10 10 ⁻² 3,9 10 ⁻²
Été 80	 Nitrates NOD Phosphates POD Delmas (1981) 	$ \begin{array}{c} 1,5\\ 0,3\\ 3\ 10^{-2}\\ 0,1\ 10^{-2} \end{array} \\) $	0,9 0,5 5 10 ⁻² 3,0 10 ⁻²	•3,0 0,3 5 10 ⁻² 0,4 10 ⁻²	1,2 0,7 14 10 ⁻² 5,3 10 ⁻²

(1)



Figure 16

Évolution des concentrations en azote dissous (a) et phosphore dissous (b) à la station 11, à basse mer (coefficient de marée 80), du 14 avril au 3 juillet 1980.

Evolution of dissolved nitrogen concentrations (a) and dissolved phosphorus concentrations (b) at station 11, at low tide (tidal coefficient 80), from April 14 to July 3 1980.

tion brestoise à cette saison représentent 0,8 et 0,7 fois les apports fluviaux (SAUM, 1980); des teneurs en urée de 2,5 µM-N ont été relevées près des émissaires (Aminot, communication personnelle). Toutefois ces apports restent localisés au bassin nord. Ils n'expliquent pas l'évolution similaire du bassin sud où les sources de pollution urbaine sont faibles. Parallèlement à celui des MOD, un accroissement des flux de nitrites et d'ammonium est observé à la sortie des estuaires. Il est attribué à la dégradation bactérienne de la matière organique synthétisée les mois précédents (Delmas, 1981) en accord avec Wafar (1981). Goulder (1976), Kholdebarin, Oertli (1977) ont signalé la présence de nombreuses bactéries sur les MES des eaux estuariennes turbides, en quantités supérieures à celle des bactéries libres; selon ces auteurs, la dégradation de la matière organique particulaire est le fait principal des bactéries fixées.

L'origine bactériologique de l'accroissement de MOD observé nous paraît probable, d'autant que 20% des cellules bactériennes sont actives en automne dans l'eau de la rade de Brest (Jacq, 1982).

Situation hivernale

Les débits fluviaux étant particulièrement importants en hiver (crues), les flux de matières dissoutes apportés par les fleuves sont très supérieurs à ceux calculés pour les autres saisons (tableau 2). Alors que les flux de nitrates sont constants, les flux de NOD et POD sortant des estuaires sont très supérieurs aux flux entrant. Les apports polluants urbains ne sont pas plus importants en hiver qu'en été. D'autre part, les apports latéraux par ruissellement sur les pentes des bassins versants contribuent à l'augmentation des flux de matières dissoutes, dans le rapport des bassins versants impliqués, soit moins de 10% (SAUM, 1980).

Si les phénomènes de dégradation bactérienne sont très ralentis en hiver (moins de 5% des cellules bactériennes sont en phase de croissance dans l'eau de la rade : Jacq, 1982), ils restent assez importants pour induire des sous-saturations en oxygène dissous dans les estuaires (95 et 91% en A1 et E1, respectivement), malgré un brassage des eaux efficace à cette saison. La production primaire se poursuivant tout l'été (Quéguiner, 1982) et faiblement en hiver (Delmas, 1981), il y a toujours présence de matériau organique particulaire dans la rade et les estuaires. Les processus de minéralisation de la MOD étant très lents (Duursma, 1963; cf. flux de nitrates constants), il est probable que l'activité bactérienne soit à l'origine des flux de MOD observés.

Situation printanière et estivale

A partir d'avril la rade est le siège d'une production primaire importante, sous la forme d'une série de blooms successifs (Delmas *et al.*, 1983). Corrélativement, les teneurs en sels nutritifs chutent rapidement, en rade et dans les estuaires (Delmas, Tréguer, 1983). L'évolution des MOD a été suivie parallèlement à celle des sels nutritifs à la sortie de la rade (station I1) du 14 avril au 2 juillet 1980, soit immédiatement après le pic de croissance phytoplanctonique (fig. 16). Plusieurs traits communs aux MOD se dégagent : les teneurs en NOD, POD et urée croissent parallèlement du 19 avril au 3 mai 1980. Puis, tandis que la chlorophylle *a* monte, les MOD décroissent lentement jusqu'à retrouver au début juin leurs teneurs initiales.

Parmi d'autres auteurs, Banoub et William (1973), Rao et Rao (1975), Wafar (1981) ont observé une telle augmentation des MOD après un bloom phytoplanctonique. Ils en attribuent la cause majeure à la dégradation du matériau organique particulaire. Si ce processus peut être retenu dans le cas présent, l'excrétion des niveaux trophiques supérieurs peut constituer également une source de NOD. En effet, l'augmentation du NOD est due pour 30% à celle de l'urée, ce composé étant principalement un produit de l'excrétion animale (Mac Carthy, Whitledge, 1972) et particulièrement du zooplancton (Pommeroy et al., 1963; Johannes, 1964; Butler et al., 1970). Or, selon Quéguiner (1982), les maxima de biomasse zooplanctonique s'observent 2 à 3 semaines après ceux de chlorophylle a, ce qui s'accorde avec l'évolution des MOD.

La montée des teneurs en POD après un bloom phytoplanctonique a été observée par Duursma (1961), Solorzano, Erlich (1977), Solorzano (1978), Butler et al. (1979). Ce phénomène est en général attribué à l'excrétion du zooplancton et du phytoplancton ainsi qu'à la biodégradation des cellules du phytoplancton mort. En rade, l'évolution semblable du POD et du NOD nous conduit à envisager les mêmes types de processus : excrétion par les niveaux trophiques supérieurs et en particulier le zooplancton, biodégradation du matériau organique détritique.

La décroissance des teneurs en MOD au cours du mois de mai peut résulter de plusieurs phénomènes : diminution des apports fluviaux, évacuation par les eaux côtières, diminution de la production endogène, assimilation, minéralisation. Effectivement, du 14 avril au 18 juin, le débit de l'Élorn diminue de 9,4 à $5,2 \text{ m}^3/\text{s}^{-1}$, celui de l'Aulne de 22,5 à 6,2 m $^3/\text{s}^{-1}$, les apports azotés sont réduits dans la même proportion, ce qui peut expliquer la baisse des teneurs en NOD. En baie de Morlaix (système présentant des analogies avec la rade de Brest), Wafar (1981) n'interprète l'évolution du NOD qu'en termes d'assimilation phytoplanctonique. Butler (1979) travaillant en Manche occidentale retient également cette hypothèse. L'existence des teneurs en NOD inférieures en rade (4,7 µM) aux concentrations mesurées en Iroise $(5.8 \,\mu M/N)$ — où l'activité phytoplanctonique est en retard par rapport à celle de la rade - va dans ce sens. Un autre indice convergent est le déficit des flux de NOD entrant et sortant des estuaires en avril 1980 (tab. 2). Diminution des apports fluviaux et assimilation phytoplanctonique contribuent à l'évolution de la MOD dans les eaux côtières au printemps.

Un modèle d'évolution des eaux de la rade au printemps, prenant en compte les apports des rivières et le renouvellement par l'eau marine, permet de différencier la part due aux phénomènes physiques de celle due à des processus non conservatifs. Il met en évidence l'excrétion d'urée en période productive, le déficit en NOD et POD dans les premiers jours qui suivent une poussée phytoplanctonique, puis la libération de ces composés dans le milieu les semaines suivantes (Delmas *et al.*, en prép.).

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de préciser l'évolution de matières organiques dissoutes dans un écosystème eutro-

RÉFÉRENCES

Aminot A., Kérouel R., 1982. Dosage automatique de l'urée dans l'eau de mer : une méthode très sensible à la diacétylmonoxime, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 39, 174-183.

Amstrong F. A. J., Williams P. M., Strickland J. D. H., 1966. Photooxydation of organic matter in seawater by ultraviolet radiation and other applications, *Nature*, 211, 481-483.

Antia N. J., Berland B. R., Bonin D. J., Maestrini S. Y., 1975. Comparative evaluation of certain organic and inorganic sources of nitrogen for phototrophic growth of marine microalgae, J. Mar. Biol. Assoc. UK, 55, 519-539.

Banoub M., William P. J. LeB., 1973. Seasonal change in the organic forms of carbon, nitrogen and phosphorus in seawater at E1 in the English Channel during 1968, J. Mar. Biol. Assoc. UK, 53, 695-703.

Bassoulet P., 1979. Étude de la dynamique des sédiments en suspension dans l'estuaire de l'Aulne (rade de Brest), Thèse Spéc., Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 136 p.

Butler E. I., 1979. Nutrient balance in the Western English Channel, *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 8, 195-197.

Butler E. I., Corner E. D. S., Marshall S. M., 1970. On the nutrition and metabolism of zooplancton. VII. Seasonal survey of nitrogen and phosphorus excretion by Calanus in the clyde sea-area, J. Mar. Biol. Assoc. UK, 50, 525-560. phe (la rade de Brest et ses estuaires) et de dégager l'importance quantitative de ces composés, leur origine et leur devenir dans le milieu.

La rade de Brest est un milieu particulièrement riche en matières organiques dissoutes. Ainsi le NOD, essentiellement d'origine fluviale, peut représenter 75% de l'azote total dissous présent en rade, tandis que le POD d'origine principalement endogène, ne constitue pas plus de 10% du phosphore.

Nous avons montré l'interaction de la phase solide avec les MOD, sous forme globale (NOD, POD) et sous forme spécifique (AALD). La phase solide (MES, sédiment), responsable de ces processus physicochimiques, est également le lieu privilégié de phénomènes bactériens.

L'effet de ces actions bactériennes est sensible : au printemps, par libération à partir des matières organiques particulaires produites durant une poussée planctonique; en automne et en hiver, à partir des matériaux synthétisés les mois précédents et ayant sédimenté.

Les processus dus à l'action du plancton influent également sur l'évolution des MOD : excrétion d'urée, d'origine vraisemblablement animale en période productive, assimilation de NOD et POD en période de relative oligotrophie.

Remerciements

Ce travail a été financé par l'Établissement Public Régional de Bretagne. Nous tenons à exprimer notre gratitude aux équipages des N.O. Gwalarn et Pluteus 2 (CNRS), Sainte-Anne du Portzic et Thalia (CNEXO), et nos plus vifs remerciements, à R. Delmas, M. Hafsaoui, A. Masson et B. Quéguiner, qui ont collaboré à cette étude.

Butler E. I., Knox S., Liddicoat M. J., 1979. The relationship between inorganic and organic nutrients in seawater, J. Mar. Biol. Assoc. UK, 59, 239-250.

Coughenower D. D., Curl H. C., 1974. An automated technique for total dissolved free amino acids in seawater, *Limnol. Oceanogr.*, 20, 1, 128-131.

Delmas R., 1981. Étude de l'évolution saisonnière des sels nutritifs dans la rade de Brest en fonction des apports fluviaux et des échanges avec l'Iroise, *Thèse Spéc.*, *Univ. Bretagne Occidentale*, *Brest*, 163 p.

Delmas R., Tréguer P., 1983. Évolution saisonnière des matières nutritives dissoutes dans un écosystème eutrophe d'Europe occidentale, Oceanol. Acta, 6, 4, 345-356.

Delmas R., Hafsaoui M., Le Jehan S., Quéguiner B., Tréguer P., 1983. Évolution du phytoplancton et productivité d'un écosystème eutrophe à forte variabilité saisonnière et interannuelle. Perturbations naturelles et anthropiques, Oceanol. Acta, Actes 17^e Symp. Eur. Biol. Mar., Brest, 27 septembre-1^{er} octobre 1982, sous presse.

Dussauze J., 1982. Contribution à l'étude des interactions pétrolesédiment dans les Abers-Benoît et Wrac'h (Finistère) pollués par le naufrage de l'« Amoco-Cadiz ». Essais de simulation de l'adsorption, Thèse Spéc., Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 157 p.

Duursma E. K., 1961. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the sea, Neth. J. Sea Res., 1, 1-148.

Duursma E. K., 1963. Indications of the chemical nature and age of dissolved organic substances, Neth. J. Sea Res., 2, 74-78.

Gardner W.S., Stephens J.A., 1978. Stability and composition of terrestrially derived dissolved organic nitrogen in continental shelf surface waters, Mar. Chem., 6, 335-342.

Gardner W.S., Hanson R.B., 1979. Dissolved free aminoacids in interstitial waters of Georgia salt marsh soils, *Estuaries*, 2, 2, 113-118. Goulder R., 1976. Relationships between suspended solids and standing crops and activities et bacteria in an estuary during a neap-spring tidal cycle, *Oecologia*, 24, 83-90.

Grill E. V., Richards F. A., 1964. Nutrient regeneration from phytoplancton decomposing in seawater, J. Mar. Res., 22, 1, 51-69.

Jacq E., 1982. Étude bactérienne quantitative en rade de Brest, Mém. DEA, Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 27 p.

Jocteur-Monrozier L., 1979. Azote organique. Nature et évolution dans les sédiments récents. Relations avec l'origine du matériau organique, Colloq. Int. CNRS, 293, 167-171.

Johannes R. E., 1964. Uptake and release of dissolved organic phosphorus by representatives of a coastal marine ecosystem, *Limnol. Oceanogr.*, 9, 224-234.

Johannes R. E., Webb K. L., 1965. Release of dissolved amino acids by marine zooplancton, *Science*, 150, 76-77.

Jørgensen S., 1982. Heterocyclic assimilation and occurrence of DFAA in a shallow estuary, Mar. Ecol. Progr. Ser., 8, 145-159.

Kholdebarin B., Oertli J. J., 1977. Effect of suspended particles and their sizes on nitrification in surface water, J. WPCF, 49, 1693-1697.

Knox S., Turner D. R., Dickson A. G., Liddicoat M. I., Whitfield M., Butler E. I., 1981. Statistical analysis of estuarine profiles: application to manganese and ammonium in the Tamar estuary, *Estuarine Coas*tal Shelf. Sci., 13, 357-371.

Le Jehan S., 1982. Contribution à l'étude des matières organiques et nutritives dissoutes dans deux écosystèmes eutrophes : cycle de l'azote, du phosphore et du silicium, *Thèse Spéc.*, Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 236 p.

Le Jehan S., Tréguer P., 1979-1980. Évolution de la concentration en urée dans les eaux de la rade de Brest et de la Manche occidentale, Océanis, hors sér., 5, 627-635.

Liss P.S., 1976. Conservative and non conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing, in: *Estuarine chemistry*, edited by J. D. Burton and P.S. Liss, Academic Press, Londres, 185-218.

Mac Carthy J.J., 1970. A urease method for urea in seawater, Limnol. Oceanogr., 15, 309-313.

Mac Carthy J.J., Whitledge T.E., 1972. Nitrogen excretion by anchovy (Engraulis mordax and E. ringens) and jack mackerel (Trachurus symmetricus), Fish. Bull. US, 70, 395-401. Nakas J. P., Litchfield C. D., 1977. Application of the diacetyl-monoxime thio-semicarbazide method to the analysis of urea in estuarine sediments, *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 5, 143-150.

North B. B., 1975. Primary amines in California coastal waters: utilization by phytoplancton, *Limnol. Oceanogr.*, 20, 1, 20-27.

Pommeroy L. R., Mathews H. M., Hong Shik Min, 1963. Excretion of phosphate and soluble organic phosphorus compounds by zooplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 8, 1, 50-55.

Quéguiner B., 1982. Variations qualitatives et quantitatives du phytoplancton dans un écosystème eutrophe fortement soumis aux effets des marées : la rade de Brest, *Thèse Spéc.*, Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 123 p.

Rao V. C., Rao T. S. S., 1975. Distribution of particulate organic matter in the Bay of Bengal, J. Mar. Biol. Assoc. India, 17, 40-55.

SAUM de la rade de Brest, 1980. Schéma d'aptitude et d'utilisation de la mer. Rade de Brest, Rapport final, Ministère de l'Environnement/Ministère des Transports/D.D.E., Brest, 197 p.

Schell D. M., 1974. Uptake and regeneration of free amino acids in marine waters of Southeast Alaska, *Limnol. Oceanogr.*, 19, 2, 260-270.

Solorzano L., 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenol-hypochlorite method, *Limnol. Oceanogr.*, 14, 799-801.

Solorzano L., 1978. Soluble fractions of phosphorus compounds and alkaline phosphatase activity in Loch Creran and Loch Etive, Scotland, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 34, 227-232.

Solorzano L., Ehrlich B., 1977. Chemical investigations of Loch Etive, Scotland. II. Dissolved organic compounds, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 29, 65-79.

Strickland J. D. H., Parsons T. R., 1968. A practical handbook of seawater analysis, Fish. Res. Board Canada Bull., 167, 310.

Teal J. M., Valiela I., 1978. Nitrogen budget of a coastal marine ecosystem, Rapp. PV Réun. Cons. Int. Explor. Mer., 173, 101-105.

Tréguer P., Le Corre P., 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. Utilisation de l'Autoanalyzer II Technicon, Lab. Océanogr. Chim., Univ. Bretagne Occidentale, 2^e édition, Brest, 1975, 110 p.

Wafar M. V. M., 1981. Nutrients, primary production and dissolved and particulate organic matter in well-mixed temperature coastal waters (Bay of Morlaix - Western English Channel), *Thèse Spéc.*, *Univ. Paris*, 226 p.

Walker D. F., Forest W. W., 1964. Anaerobic endogenous metabolism in Streptococus faecalis, J. Bacteriol., 87, 2.

Wollast R., 1979. Degradation mechanism of organic nitrogen in superficial sediments and its mathematical modelling, *Colloq. Int. CNRS*, 293, 155-166.