

RAPPORT D'ÉTUDE
N°DRC-08-95308-16008A

15/12/2008

Convention ONEMA-INERIS 2008

Action N°18

**Évaluation du concept de charge critique pour
l'azote eutrophisant dans les eaux de surface**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

ACTION N°18

Évaluation des charges critiques pour le milieu aqueux

Unité Economie et Décision pour l'Environnement (EDEN)
Pôle Modélisation Environnementale et Décision
Direction des Risques Chroniques

Client : ONEMA

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Anne Christine LE GALL

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

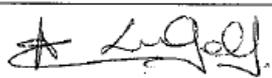
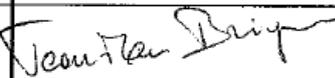
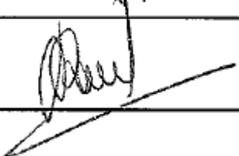
| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|---------|--|---|--|
| NOM | Anne-Christine LE GALL | Jean-Marc BRIGNON | Laurence ROUÏL |
| Qualité | Ingénieur de l'Unité EDEN Economie et Décision pour l'Environnement Direction des Risques Chroniques | Responsable de l'Unité EDEN Economie et Décision pour l'Environnement Direction des Risques Chroniques | Responsable du pôle DECI Modélisation Environnementale et Décision Direction des Risques Chroniques |
| Visa |  |  |  |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-----------|
| RESUME | 6 |
| SUMMARY | 7 |
| GLOSSAIRE | 8 |
| ACRONYMES | 9 |
| 1. INTRODUCTION | 10 |
| 2. LE CYCLE DE L'AZOTE | 13 |
| 2.1 Les sources d'azote | 14 |
| 2.2 Les puits d'azote pour les eaux de surface | 14 |
| 3. L'EUTROPHISATION DES EAUX | 15 |
| 4. DEFINITION DE LA CHARGE CRITIQUE | 19 |
| 5. CONTEXTE DU DEVELOPPEMENT DES CHARGES CRITIQUES | 21 |
| 6. CHARGES CRITIQUES POUR L'AZOTE DANS LES EAUX DE SURFACE | 23 |
| 6.1 Charges critiques empiriques pour les eaux douces..... | 23 |
| 6.2 Les charges critiques calculées | 24 |
| 6.2.1 Organismes cibles | 24 |
| 6.2.2 Relations de Dose-effets | 25 |
| 6.2.3 Charge critique pour les zones côtières..... | 27 |
| 6.2.4 Bases de données..... | 28 |
| 6.2.5 Calcul des charges critiques eutrophisantes | 29 |
| 7. PLAN DE DEVELOPPEMENT DU PROJET | 29 |
| 8. QUELQUES DIFFICULTES ATTENDUES | 31 |
| 9. CONCLUSIONS | 32 |
| 10. LISTE DES ANNEXES | 34 |

RESUME

Le concept de charge critique a été développé au sein de la communauté scientifique de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à partir des années 1980. Il a permis de construire des politiques de réduction d'émissions de substances acidifiantes basées sur une évaluation scientifique des effets de ces polluants sur les écosystèmes.

Actuellement, l'attention en matière de pollution atmosphérique se porte de plus en plus sur les effets des composés azotés réactifs (NO₃, NO₂, NO, N₂O, NH₃, NH₄, azote organique). Des cartes de charges critiques de l'azote eutrophisant ont été construites et publiées pour les écosystèmes terrestres. En revanche, la méthodologie de calcul de charges critiques de l'azote eutrophisant pour les écosystèmes aquatiques reste à élaborer. Nous décrivons ici les éléments nécessaires à la mise au point de la méthodologie de ce calcul.

La construction d'une carte de charge critique pourra s'appuyer sur des observations de terrain pour établir une approche empirique, ce qui nécessitera de compiler les données de terrain ad hoc.

Alternativement, nous proposons de construire une méthodologie pour le calcul des charges critiques pour l'azote eutrophisant dans les eaux de surface en reprenant les étapes des méthodologies déjà éprouvées pour l'évaluation de l'acidification dans les eaux et pour l'évaluation de l'eutrophication des écosystèmes terrestres :

- 1- Choix des organismes cibles du milieu aquatique sensibles aux apports d'azote en tant qu'élément nutritif ;
- 2- Détermination des relations de dose - effets entre variables chimiques et organismes cibles ; Transcription mathématique de ces relations ;
- 3- Construction des bases de données nécessaires pour calculer ces relations dans tous les écosystèmes aquatiques en France ;
- 4- Construction des applications informatiques qui permettront d'automatiser les calculs à grande échelle.

Cette méthodologie pourra être appliquée à différentes zones des bassins versants. En particulier des ajustements dans le choix des relations dose-effets sont attendus entre les zones uniquement soumises à des apports atmosphériques et les zones soumises à des apports locaux. D'autre part, pour une gestion intégrée des effets de l'azote sur les écosystèmes, il sera nécessaire d'intégrer dans le calcul les zones côtières, et leurs spécificités biogéochimiques.

La mise en œuvre d'un tel outil donnera aux gestionnaires de la qualité de l'eau une vision à long terme et sur l'ensemble des bassins versants de l'impact des politiques de réductions des émissions des substances azotées. Menés à l'INERIS en collaboration avec des groupes de recherche français et en concertation avec les groupes de travail de la Convention de Genève, ces travaux pourront conduire au développement d'un outil rapidement applicable en France et harmonisé avec une approche utilisée au niveau international. Ils sont financés par l'Office National de l'Eaux et des Milieux Aquatiques (ONEMA).

SUMMARY

The critical load concept has been developed within the scientific community of the Geneva Convention on Long Range Transboundary Atmospheric Pollution since the 1980s. It has contributed to the setting up of emission reductions policies for acidifying substances based on a scientific evaluation of their effects on ecosystems.

Nowadays, reactive nitrogen (NO₃, NO₂, NO, N₂O, NH₃, NH₄, organic nitrogen) is the main focus of attention with regard to atmospheric pollution. Critical loads maps for eutrophying nitrogen have been built and published for terrestrial ecosystems. However, the calculation method for eutrophying nitrogen in aquatic ecosystems does not yet exist. Here, the required steps to design this calculation methodology are described.

The construction of a critical load map may rely on field observations. Thus an “empirical” approach would be followed. It would require to compile large quantities of relevant monitoring data.

Alternatively, we suggest to develop a methodology following the steps already validated for the evaluation of acidification in fresh waters and for the evaluation of terrestrial ecosystems eutrophication. This requires:

To choose target aquatic organisms sensitive to the eutrophying effects of nitrogen.

To develop dose-effects relationships between chemical variables and target organisms and to write them into mathematical equations.

To build up databases required to calculate these relationships in all French aquatic ecosystems.

To build up of computerised systems that will allow to calculate the critical loads on large scales.

This method will be applied to different watershed areas. In particular, some tuning in the choice of the dose-effect relationships are expected in order to deal with areas where nitrogen has only atmospheric sources as well as areas where nitrogen inputs have also local sources. Moreover, in the aim of an integrated nitrogen management over all ecosystems, coastal zones will also have to be included, together with their own biochemical specificities.

With this tool, water quality managers will be able to develop a long term and a large scale view of the impact of nitrogen reduction emission policies. Conducted at the INERIS institute, in collaboration with various working groups of the Geneva Convention and French research groups, this work will provide a tool that can be used in France and that is harmonised with an internationally accepted approach. This work is funded by the National Office for Water and Aquatic Systems (ONEMA).

GLOSSAIRE

Acidification : Processus par lequel le taux d'acidité augmente (ou le pH diminue) dans un milieu sous l'effet d'un apport, généralement anormal, de polluants.

Azote réactif : Azote (symbole chimique N) sous forme réactive, c'est-à-dire disponible pour les êtres vivants. C'est donc l'azote sous forme organique (urée ou tissus végétaux ou animaux) ou sous les formes : NO, NO₂, NO₃, N₂O, NH₃, NH₄⁺. Par contraste l'azote non réactif est le diazote, N₂, qui compose près de 80% de l'atmosphère terrestre.

Biota : ensemble des organismes vivants.

Charge critique : Une estimation quantitative de l'exposition à un ou plusieurs polluants en dessous de laquelle des effets nocifs significatifs sur des éléments sensibles spécifiés de l'environnement n'apparaissent pas dans « l'état actuel des connaissances » (Nilsson et Grennfelt, 1988). La charge critique représente donc le dépôt, ou l'apport, de polluant que peut tolérer un écosystème sur le long terme.

Charge critique calculée : Charge critique déterminée à partir d'une relation de dose - effets entre une cible à protéger et un processus ou un état physico-chimique.

Charge critique empirique : Charge critique déterminée à partir d'observations sur le terrain. Les dépôts sont mesurés et comparés à des effets observés sur les milieux (dépérissement, modification de la biodiversité...).

Cible : Organisme vivant dont la présence est choisie comme indicateur de bonne qualité du milieu dans le calcul des charges critiques.

Cycle géochimique : Ensemble de réactions ayant lieu tour à tour dans l'environnement et susceptibles de modifier la forme chimique d'un élément. Ce cycle peut faire intervenir des formes chimiques présentes dans l'atmosphère, dans les sols, dans les eaux et dans le biota.

Dose-effets : Les relations de dose-effets expriment les relations entre les concentrations d'un polluant et ses effets sur un ou plusieurs organismes vivant dans un écosystème.

Eutrophisation : processus au cours duquel des végétaux (plantes ou algues) utilisent un excès de nutriments (azote, phosphore et silice pour l'essentiel) et se développent en surabondance. Dans les milieux aquatiques, à la mort de ces végétaux, leur décomposition entraîne une consommation de tout ou partie de l'oxygène dissout dans les eaux, entraînant une dégradation des conditions chimiques et une forte baisse de biodiversité. Dans les écosystèmes terrestres, l'eutrophisation entraîne un changement de végétation et un déséquilibre nutritif des plantes.

Nutriment : Composé chimique inorganique nécessaire à la croissance des plantes et des algues. Dans les eaux, les trois nutriments principaux (ou macronutriments) sont les composés azotés, les composés phosphorés et les composés silicatés.

ACRONYMES

| Acronyme | En clair |
|----------|--|
| AAE | Average accumulated exceedance |
| ADEME | Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie http://www.ademe.fr/ |
| DEB | Direction de l'eau et de la biodiversité du Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et du territoire |
| CCE | Centre de coordination sur les effets du PIC Cartographie et modélisation |
| CITEPA | Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique, http://www.citepa.org/ |
| EMEP | European Monitoring and Evaluation Program: Cooperative programme for monitoring and evaluation of the long range transport of air pollutants in Europe http://www.emep.int/ |
| ENA | European Nitrogen Assessment, en cours de réalisation par le Research Networking Programme 'Nitrogen in Europe' (NinE) de l'European Science Foundation |
| EUNIS | European Nature Information System, developed and managed by the European Topic Centre on Biological Diversity (ETC/BD in Paris) for the European Environment Agency (EEA) and the European Environmental Information Observation Network (Eionet). http://eunis.eea.europa.eu/introduction.jsp |
| ICEP | Indicator of Coastal Eutrophication Potential |
| IFEN | Institut français pour l'environnement (devenu en 2008 SOeS). |
| ONEMA | Office National de l'Eaux et des Milieux Aquatiques. http://www.onema.fr/ |
| PIC | Programme international concerté de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière (cf. Annexe 1) |
| SOeS | Service de l'observation et des statistiques du Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et du territoire |

1. INTRODUCTION

Le Monde du 17 août 2008 annonce en première page la menace d'asphyxie des eaux côtières. L'article, et l'éditorial du jour, se réfèrent à une étude américaine (Diaz et Rosenberg, 2008) qui a dénombré 405 zones côtières eutrophisées suite à des apports excessifs de nutriments. Ces nutriments sont le phosphore et surtout l'azote. Ils sont drainés depuis les zones agricoles, urbaines et industrielles vers les côtes et y perturbent les équilibres géochimiques, causant le processus d'eutrophisation des eaux.

L'eutrophisation est un processus au cours duquel des végétaux (plantes ou algues) utilisent un excès de nutriments (azote, phosphore et silice pour l'essentiel) et se développent en surabondance. Dans les eaux douces ou marines, lorsque ces végétaux meurent, leur décomposition consomme une grande partie de l'oxygène dissous (et dans les cas extrêmes sa totalité), causant l'asphyxie des écosystèmes, à laquelle l'article du Monde fait référence. En conséquence, la biodiversité de ces milieux aquatiques est diminuée : d'une part les végétaux qui occupaient initialement l'écosystème ne peuvent plus se développer ne pouvant ni profiter des nutriments, ni avoir accès à la lumière. D'autre part, des espèces végétales et animales disparaissent (diminution de l'abondance et de la biodiversité) car l'environnement chimique créé leur est défavorable.

L'eutrophisation est également observée dans les écosystèmes terrestres. Elle y est caractérisée par un changement de végétation et un déséquilibre des éléments minéraux dans les tissus des plantes. Les espèces qui savent rapidement utiliser les ressources abondantes de nutriments dominant et empêchent le développement de la biodiversité naturelle. Les espèces dominantes en milieu eutrophisé sont généralement des espèces communes (Bobbink, 1991). Par ailleurs, parce que leurs tissus contiennent de l'azote en surabondance, ces plantes sont probablement plus susceptibles d'être la cible d'attaques de parasites.

L'eutrophisation est un processus bien connu des scientifiques et l'intérêt de l'article du Monde réside dans ce qu'il souligne l'ampleur du phénomène. 405 baies sont impactées à travers le monde (dont 20 en France) et ce chiffre sous-estime certainement les effets de l'eutrophisation puisqu'il n'y a pas ou peu d'études en Asie (Diaz and Rosenberg, 2008). L'eutrophisation est également constatée à grande échelle dans les cours d'eau et dans les écosystèmes terrestres : En 2006, elle était la cause de la mauvaise qualité de plus de 20% des cours d'eau français (IFEN, 2007). Les résultats des études de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière suggèrent que plus de 60% des écosystèmes terrestres européens sont soumis à des dépôts atmosphériques d'azote qui risquent de conduire à leur eutrophisation (Pédro, 2007).

À l'échelle globale, l'eutrophisation est un processus généré par les rejets des activités humaines (agriculture, industrie, production d'énergie, transport). Aujourd'hui, celles-ci produisent environ 10 fois plus d'azote réactif, disponibles pour les plantes, qu'il y a 100 ans. Seule une petite part de cet azote est retransformée en diazote non réactif. En conséquence, les quantités d'azote disponibles dans la biosphère ont doublé depuis le début de l'ère industrielle (Steffen et al., 2003; Galloway et al., 2004). L'agriculture, à travers l'emploi d'engrais et l'élevage, est citée comme la principale source de nutriments pour les sols et les rivières. Cependant, sans les fertilisants, il ne serait possible de nourrir que la moitié de la population mondiale (Smil, 2001). Les rejets urbains et industriels sont également à prendre en compte. Ils sont directement liés au fonctionnement de notre société et au confort que nous en attendons : sous forme de NOx, l'azote est émis par les processus de combustion (chauffage, production d'électricité, transport...). Tout en reconnaissant l'importance de ces activités pour le développement économique de nos sociétés, l'eutrophisation des eaux douces et des eaux côtières est également un aspect de notre développement largement répandu et préoccupant (Schindler et al., 2006).

Plusieurs réglementations nationales et internationales ont été mises en place pour limiter ces émissions. Parmi les plus importantes, on peut citer la Directive Nitrate (1991), la Directive-Cadre sur l'Eau (2000), la directive plafonds d'émission (2001), les protocoles de 1988 sur les émissions de NOx et de 1999 sur l'acidification, l'eutrophisation et l'ozone de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière (cf. Annexe 1 et 1988; 1999).

En France, les émissions anthropiques ont augmenté jusque dans les années 1980. Elles ont depuis baissé d'environ 25% (Source CITEPA). Cependant, les concentrations d'azote dans les cours d'eau non impactés par des sources locales de pollution ne suivent pas les baisses d'émission observées. Les réseaux d'observation mis en place en Europe ne détectent pas de tendance généralisée dans le temps ou dans l'espace (on observe des augmentations, des diminutions ou une stagnation des concentrations d'azote) (Skjelkvåle, 2008).

Dans ces conditions, les émissions de nutriments doivent être évaluées en fonction de leur impact potentiel : Existe-t-il des niveaux de rejets qui soient acceptables pour les milieux aquatiques ?

A la demande de l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques, nous proposons dans ce rapport de décrire des éléments d'appréciation pour répondre à cette question. Une description rapide du cycle de l'azote et des processus d'eutrophisation permettra d'évaluer les paramètres les plus importants dans ces processus. Ensuite, le concept des charges critiques et le contexte dans lequel elles ont été définies permettra de situer le projet dans le paysage international. Enfin, des propositions seront faites en vue de construire des charges critiques pour l'azote eutrophisant dans les cours d'eau.

Nous noterons en préambule que les méthodologies pour le calcul des charges critiques pour l'acidification des eaux et pour le calcul des charges critiques eutrophisantes pour les écosystèmes terrestres existent déjà (UBA, 1996). Elle nous donnera un cadre de référence pour construire une méthodologie pour le calcul des charges critiques eutrophisantes. Une fois que les deux types de charges critiques seront disponibles, leur comparaison permettra d'évaluer lequel des deux effets, acidification ou eutrophisation, est prépondérant dans une masse d'eau.

2. LE CYCLE DE L'AZOTE

A la surface de la terre l'azote se présente sous plusieurs formes : Le diazote N_2 et les formes dites réactives. Ces dernières sont relativement aisément transformées par des réactions chimiques (en particulier sous l'effet du rayonnement solaire et en présence d'autres substances chimiques telle que l'ozone) ou par des réactions biologiques.

Les différentes formes chimiques de l'azote

N_2 diazote (non réactif)

Formes dites réactives :

NO_3 nitrate

NO_2 dioxyde d'azote

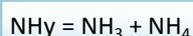
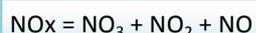
NO monoxyde d'azote

N_2O protoxyde d'azote

NH_3 ammoniac

NH_4 ammoniacque

azote organique : substances organiques contenant de l'azote (ex : urée,



Ces réactions ont lieu continuellement dans la biosphère, selon la présence d'organismes vivants et selon le contexte chimique et climatique dans lesquelles elles se trouvent. L'ensemble de ces réactions est appelé le cycle de l'azote et est schématisé sur la Figure 1.

Procédé Haber-Bosch : Ce procédé permet, dans des conditions de haute pression, de transformer le diazote de l'air en azote réactif (NH_3). Il a été développé par deux chimistes allemands (Fritz Haber et Carl Bosch) au début du 20^{ème} siècle. Il a été utilisé à grande échelle pour la fabrication d'engrais azotés à partir des années 1950.

Les activités humaines ont perturbé ce cycle en augmentant considérablement les processus de fixation de l'azote, d'abord en faisant pousser des légumineuses qui fixent naturellement le diazote de l'air, ensuite via le processus d'Haber-Bosch et les activités industrielles. En revanche, les processus de dénitrification, via lesquels les formes d'azote réactif sont transformées en diazote n'ont pas augmenté proportionnellement. En conséquence, les sols et les eaux ont vu leurs concentrations d'ammoniac, de NO_3 et d'azote organique augmenter tandis que l'atmosphère se chargeait progressivement en NO_x , N_2O et NH_y .

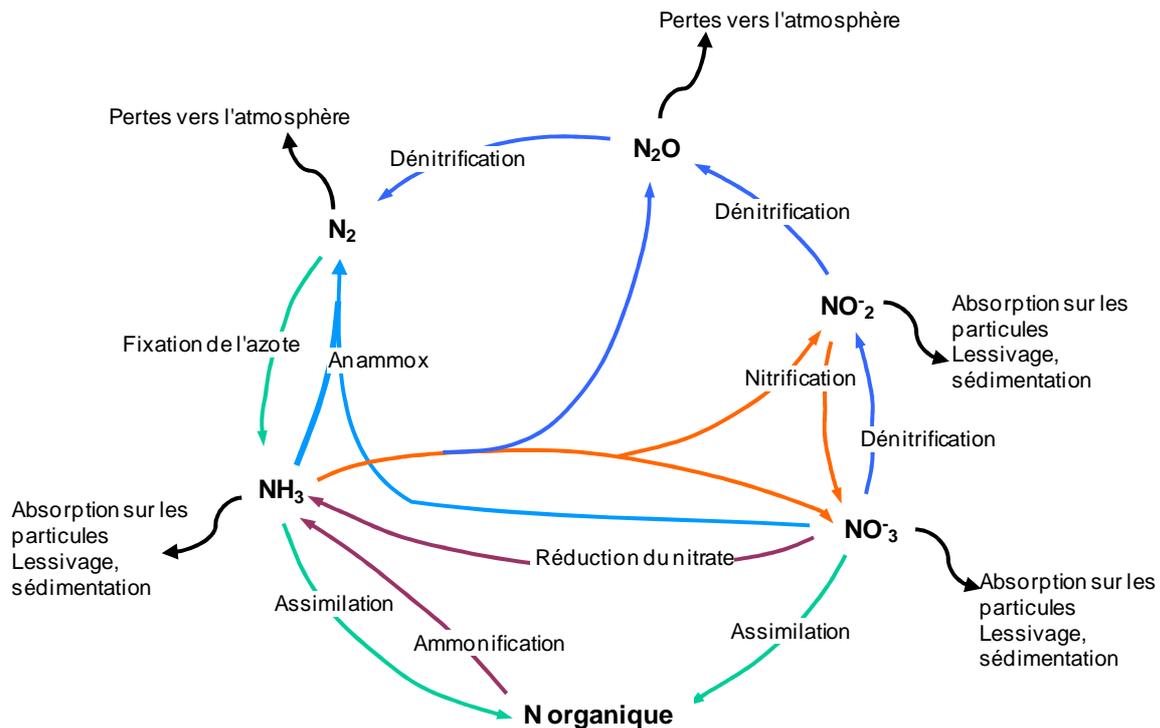


Figure 1 : Schéma du cycle de l'azote dans les écosystèmes terrestres et aquatiques (d'après Baretta-Bekker et al., 1998).

2.1 LES SOURCES D'AZOTE

Les sources d'azote pour un cours d'eau ou pour un lac sont :

- les sources agricoles, par essence, diffuses,
- les rejets d'eaux usées, urbaines ou industrielles,
- les dépôts atmosphériques (précipitation et particules) et le lessivage (subséquent) des sols,
- la fixation de diazote par les plantes aquatiques et le relargage de substances azotées lors de la décomposition des plantes,
- les apports des eaux souterraines,
- les relargages des sédiments (selon les situations).

2.2 LES PUIITS D'AZOTE POUR LES EAUX DE SURFACE

Les eaux de surface perdent de l'azote par les processus suivants :

- Émission vers l'atmosphère lors de processus de dénitrification,
- Adsorption par les sédiments,
- Consommation par les plantes,
- Export avec les flux d'eau.

3. L'EUTROPHISATION DES EAUX

En fonctionnement normal, la production dans les milieux aquatiques est limitée par les quantités de nutriments et de lumière disponibles. Pendant longtemps, le phosphore a été considéré comme l'élément limitant la croissance des végétaux dans les eaux douces de surface alors que l'effet limitant de l'azote était reconnu pour les eaux côtières.

Cependant, des études récentes suggèrent que l'azote a été le nutriment limitant des eaux douces dans de nombreux cas quand les apports atmosphériques étaient faibles (inférieurs à environ 4 kg N/ha/an) au dessus des bassins versants. Cette situation est illustrée par la

Figure 2 construite à partir d'observations sur des lacs de faible productivité en Europe et aux USA (Bergström and Jansson, 2006). La chlorophylle a (Chl a) y est utilisée comme indicateur de la productivité des eaux. Pour construire la Figure 2, Bergström et Jansson l'ont normalisé par la concentration de phosphore pour s'affranchir des variations de ce paramètre entre les masses d'eau étudiées. La relation entre les dépôts d'azote, pris comme indicateur de la quantité d'azote disponible, et la chlorophylle a montre que :

- À dépôts inférieurs à 4 kg N ha⁻¹ an⁻¹, la productivité est positivement corrélée à l'azote disponible. Cela implique que l'azote est l'élément limitant la croissance des plantes.
- À dépôts supérieurs à 6 kg N ha⁻¹ an⁻¹, la productivité est indépendante des quantités d'azote disponibles. L'azote n'est plus l'élément limitant. La figure ne le montre pas, mais on sait par ailleurs que le phosphore est alors l'élément limitant la croissance des plantes.

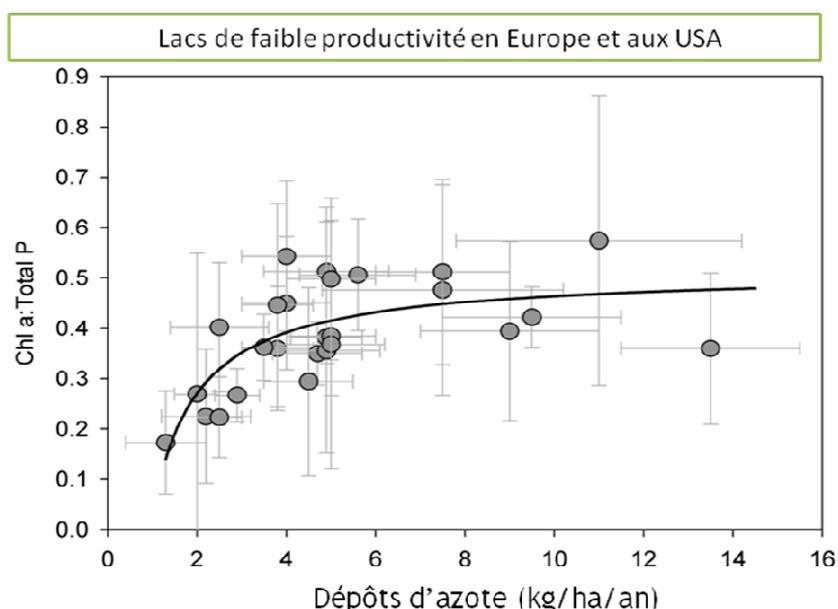


Figure 2 : Relation entre la productivité de lacs en Europe et aux USA et les dépôts d'azote sur leur bassin versant (d'après Bergström and Jansson, 2006)

Ces observations impliquent que le phosphore est limitant dans de nombreux lacs et rivières éloignés de sources locales de pollution uniquement parce qu'il existe depuis plusieurs dizaines d'années un apport anthropique d'azote via le transport puis les dépôts atmosphériques.

D'autres paramètres contrôlent les efflorescences algales. Par exemple, Maberly et al. (2003) ont trouvé des corrélations entre le couvert végétal d'un bassin versant, la pente des bassins versants et les concentrations en nutriments. Pour ces auteurs, ces corrélations pourraient être exploitées pour évaluer les concentrations de phosphore et d'azote dans les lacs non soumis à des impacts anthropiques directs.

C'est en règle générale la fraction dissoute de l'azote qui est étudiée dans les cours d'eau, car elle est majoritaire (plus de 70% de l'azote présent dans les cours d'eau est sous forme de nitrate (Crouzet et al., 2002)). L'azote existe cependant également sous forme particulaire (excrétion, petits morceaux de tissus d'organismes morts...). Une étude bibliographique pourra être réalisée en 2009 pour évaluer les flux et les équilibres entre azote particulaire et différentes formes d'azote dissous et leur importance relative dans les différentes zones des cours d'eau. Elle fera probablement apparaître des lacunes dans les connaissances : Selon Chapman et al (1998), l'azote organique dissout peut représenter une fraction significative de l'azote total présent dans les cours d'eau et est potentiellement une source importante, mais non quantifiée, d'azote pour la végétation. Cependant il y a relativement peu d'informations sur le rôle de l'azote organique dissout dans les cours d'eau et les lacs.

En France, l'eutrophisation des eaux est un problème répandu et préoccupant. La Figure 3 montre l'évolution de la qualité des eaux douces vis-à-vis des nitrates. Ces données des Agences de l'Eau, reprises par l'IFEN, indiquent une détérioration des eaux importante jusque vers les années 1990, puis une stabilisation de leur qualité. De fortes variations interannuelles, causées en partie par des variations climatiques, rendent difficiles une évaluation plus fine des tendances sur les dix dernières années.

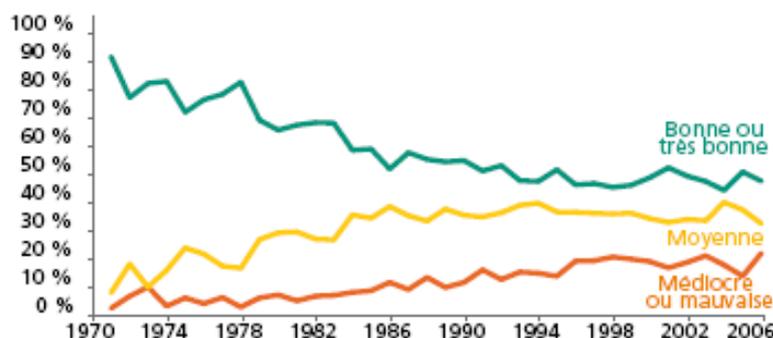


Figure 3 : Proportion de points de mesure par classe de qualité de l'eau vis-à-vis des nitrates selon trois classes: très bonne : $[NO_3] < 2 \text{ mg l}^{-1}$; moyenne : $2 \text{ mg l}^{-1} < [NO_3] < 10 \text{ mg l}^{-1}$; médiocre ou mauvaise $[NO_3] > 25 \text{ mg l}^{-1}$.

Source : Agences de l'Eau, repris par l'IFEN (2007).

Une évaluation complète des effets des éléments nutritifs transportés par une rivière comprend leurs effets sur le littoral. La rivière délivre à son embouchure une large part des nutriments qu'elle a collecté depuis sa source. Lorsque l'azote et/ou le phosphore sont en excès par rapport à la silice, des efflorescences d'algues ou de phytoplancton indésirables apparaissent dans des quantités excessives entraînant des phénomènes d'eutrophisation dans les eaux côtières.

Des travaux sont en cours en Europe pour établir une base de données des flux de nutriments dans les rivières. En France, ces travaux sont coordonnés par l'UMR Sisyphe du CNRS (Jussieu).

Le cas de l'eutrophisation des zones littorales françaises

*Gilles Billen et Marie Silvestre
UMR Sisyphe, UPMC/CNRS*

Les données rassemblées jusqu'ici (déc. 2008) dans le cadre de l'ENA, bien qu'encore incomplètes, permettent une estimation des flux de nutriments annuels moyens à la mer des fleuves français. Le tableau 1 résume les valeurs disponibles, regroupées par grandes zones marines côtières. Nous distinguons parmi celles-ci :

- ⇒ Le continuum formé par les zones côtières françaises, belges et néerlandaises de la Manche et de la Mer du Nord, particulièrement touchée par l'eutrophisation. Y contribuent en France les bassins versants des fleuves côtiers Normands, de la Seine et de la Somme, ainsi que la partie française des bassins de l'Escaut, de la Meuse et du Rhin.
- ⇒ Les côtes bretonnes
- ⇒ Le Golfe de Gascogne, avec entre autres les bassins de la Loire, de la Charente, de la Garonne, de la Dordogne et de l'Adour.
- ⇒ La côte française méditerranéenne.

Tableau 1 : Estimation des apports de nutriments des bassins versants français aux zones côtières européennes. Le flux « spécifique » est celui de chaque rivière citée, la moyenne pondérée est la moyenne des valeurs de flux spécifiques de chaque rivière de la zone, pondérées par les surfaces des bassins versants de chacune de ces rivières.

| | Bassin km ² | Fleuves km ² | Flux spécifique | | | Moyenne pondérée | | Apport total | | % documenté |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|--|--|--|--|-------------------------|-------------------------|----|-------------|
| | | | kg N km ⁻² an ⁻¹ | kg P km ⁻² an ⁻¹ | kg N km ⁻² an ⁻¹ | kg P km ⁻² an ⁻¹ | kton N an ⁻¹ | kton P an ⁻¹ | | |
| Manche / Mer du Nord | | | | | | | | | | |
| Seine - Escaut | 115 978 | Somme | 6 223 | 1 431 | 46 | | | | | |
| | | Escaut | 6 822 | 2 311 | 104 | 1 987 | 91 | 231 | 11 | 77 |
| | | Seine | 75 985 | 2 004 | 94 | | | | | |
| Rhin | 33 006 | Rhin | 24 033 | 2 791 | 242 | 2 791 | 242 | 92 | 8 | |
| Océan Atlantique | | | | | | | | | | |
| Bretagne | 34 356 | Vilaine | 10 490 | 1 573 | | 3 167 | 21 | 109 | 1 | 88 |
| | | Bretagne | 30 000 | 3 167 | 21 | | | | | |
| Golfe de Gascogne | 248 545 | Cantabrian | 19 000 | 961 | 140 | | | | | |
| | | Loire | 116 981 | 1094 | 69 | 1156 | 72 | 287 | 18 | 55 |
| | | Garonne | 55 703 | 1352 | 54 | | | | | |
| Méditerranée | | | | | | | | | | |
| Golfe du Lion | 120 379 | Aude | 5 226 | 583 | 65 | | | | | |
| | | Rhône | 96 619 | 1038 | 78 | 1 001 | 76 | 120 | 9 | 87 |
| | | Hérault | 2625 | 453 | 27 | | | | | |
| Total | 552 264 | | | | | | 839 | 46 | | |

Au total la France exporte à la mer environ 840 000 tonnes d'azote total et 46 000 tonnes de phosphore total.

Une note de l'IFEN (Crouzet et al. 2002) présentait une estimation similaire des flux moyens à la mer des fleuves français, sur base de l'analyse des données (1990-2000) relatives à 90 rivières débouchant en mer ou transfrontalières.

Tableau 2. Flux d'azote et de phosphore par façade maritime, selon l'IFEN, 2002.

| | bassin km ² | apport total | |
|------------------------------|---------------------------|--------------|-----------|
| | | ktonN/an | ktonP/an |
| Mer du Nord française | 91 277 | 8 | 0.5 |
| Manche | 107 417 | 179 | 12 |
| Atlantique | 250 075 | 267 | 17 |
| Méditerranée | 120 379 | 153 | 12 |
| Total | 569 148 | 607 | 42 |

Bien que basés sur une démarche légèrement différente, les chiffres obtenus sont assez comparables. Il est à noter cependant une progression significative des flux d'azote.

Référence :

Crouzet, P, G. Le Gall & M. Meybeck (2002). Flux à la mer : trop d'azote, mais moins de phosphore. IFEN, Les Données de l'Environnement, n° 72, janv.-févr. 2002.

4. DEFINITION DE LA CHARGE CRITIQUE

La charge critique est définie comme étant « une estimation quantitative de l'exposition à un ou plusieurs polluants en dessous de laquelle des effets nocifs significatifs sur des éléments sensibles spécifiés de l'environnement n'apparaissent pas, dans l'état actuel des connaissances » (Nilsson and Grennfelt, 1988). La charge critique représente donc le dépôt, ou l'apport, de polluant que peut tolérer un écosystème sur le long terme.

Cette tolérance s'apprécie par rapport à une cible qui doit être protégée des polluants. Cette cible est au cœur du modèle conceptuel de l'approche « charges critiques ». Ce modèle représente les processus qui amènent le polluant jusqu'à la cible (dépôt sur les sols, lessivage,...) et ceux qui retiennent le polluant loin de la cible (rétention par le sol, absorption sur les particules, réactions chimiques,...). Il permet d'identifier les processus déterminants. Il permet également de déterminer la concentration critique de polluant, celle à partir de laquelle la cible va être affectée et qui est induite dans le milieu par la charge critique.

Une fois le modèle conceptuel établi, deux approches sont possibles, que l'on peut distinguer comme suit :

- 1- Les charges critiques calculées sont obtenues à partir des caractéristiques physico-chimiques des écosystèmes et d'une modélisation mathématique représentant la cible à protéger et les processus conduisant au calcul de concentration du polluant dans le milieu. Les relations entre les différentes étapes de ces calculs sont schématisées sur la Figure 4. L'avantage de cette approche est qu'une charge critique peut être calculée pour chaque écosystème dès lors que des bases de données suffisamment précises sont disponibles. Pour les écosystèmes terrestres, celles-ci doivent contenir des informations sur la nature des sols, les conditions climatiques, l'occupation des sols... Actuellement, en France ces bases ont été rassemblées par le laboratoire ECOLAB de l'Université de Toulouse, essentiellement grâce à des financements de l'ADEME.
- 2- Les charges critiques empiriques sont elles évaluées à partir d'observations de terrain (changements qualitatifs ou quantitatifs des espèces et de leurs distribution dans des écosystèmes) et de leur comparaison avec les dépôts de polluants (dépôts actuels ou ajouts artificiels). Ces observations permettent d'évaluer les dépôts en dessous desquels aucune modification de l'écosystème n'est observée. L'avantage de cette approche est qu'elle décrit des réalités de terrain et que le résultat obtenu est une synthèse de tous les processus en jeu. L'évaluation des charges critiques empiriques nécessite des systèmes expérimentaux mis en œuvre sur de longues périodes (au moins supérieures à 2 ou 3 années) et qui permettent d'attribuer les modifications observées sur les organismes cibles aux apports de polluants azotés mesurés ou calculés.

Pour réaliser des évaluations à grande échelle, des charges critiques doivent être de la sorte calculées ou évaluées pour chaque écosystème. Il en résulte des cartes de charges critiques (exemple Figure 5).

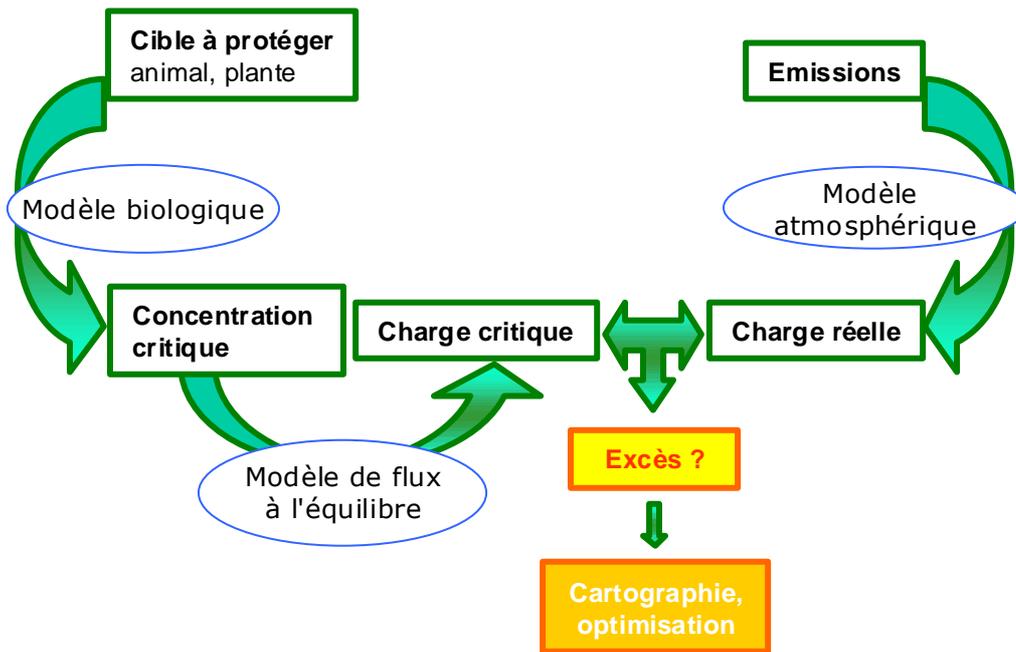


Figure 4 : Schéma représentant les relations entre les concepts de concentrations et de charges critiques, les écosystèmes à protéger, les émissions de polluants et leurs dépôts. Les cases jaunes schématisent l'utilisation des charges critiques comme outils d'aide à la décision.

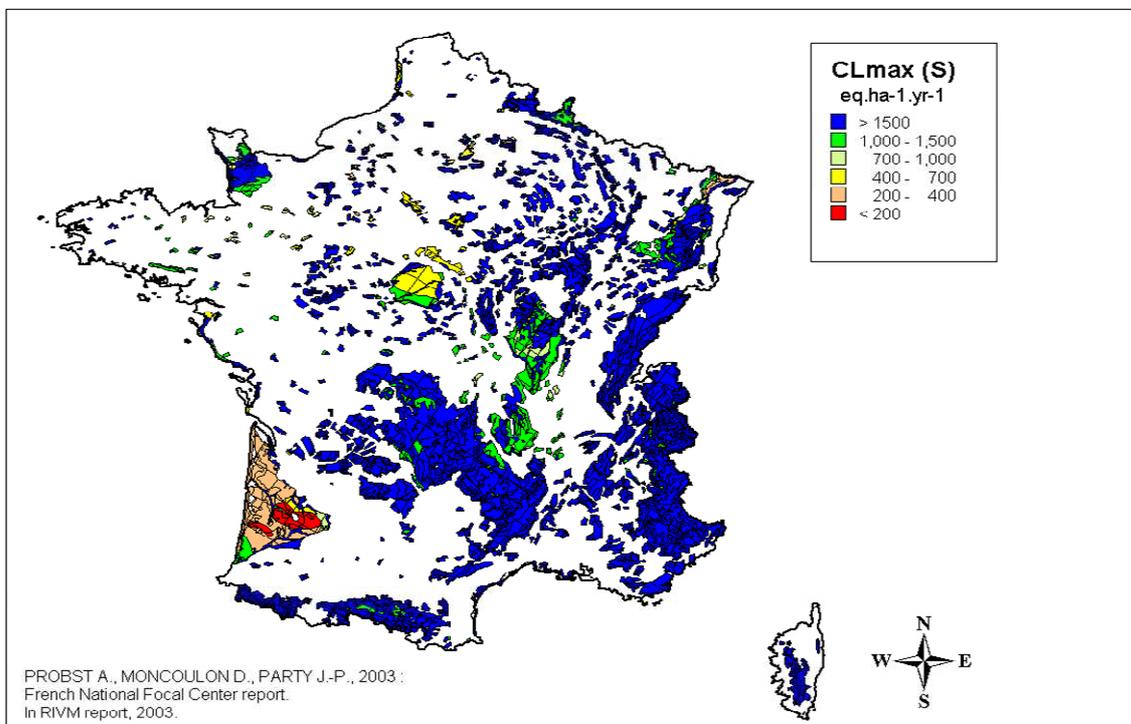


Figure 5 : Exemple de carte de charge critique pour les écosystèmes terrestres vis-à-vis de l'acidification (Probst et al., 2003). Les zones blanches sont des zones agricoles ou urbaines.

Dans le cadre de la pollution atmosphérique, une fois que la carte de charges critiques a été construite, elle est superposée avec une carte de dépôts de polluants, mesurés ou calculés par des modèles de dispersion atmosphérique. Si le dépôt est supérieur à la charge critique, il y a excès : un risque de dégradation de l'écosystème est déclaré. Si le dépôt est inférieur à la charge critique, le risque est déclaré nul sur le long terme.

Dans le cadre de la Convention de Genève, les charges critiques sont calculées par chaque pays pour tous ses écosystèmes naturels ou semi-naturels. Ces calculs sont pondérés et moyennés sur les cellules de la grille utilisée par le modèle atmosphérique EMEP (50 x 50 km). La moyenne pondérée par la surface des écosystèmes considérés, appelée l'AAE (« average accumulated exceedance ») est comparée aux dépôts calculés par le modèle atmosphérique. Ces excès ou absences d'excès sont alors représentés à l'échelle de l'Europe. Un exemple est donné pour les excès d'azote sur les écosystèmes terrestres par la Figure 6.

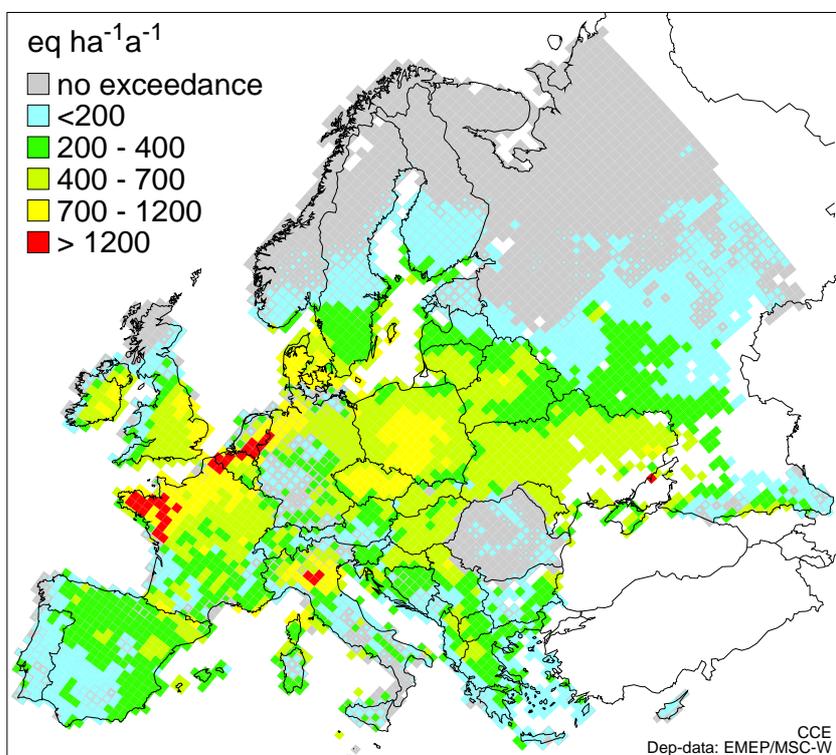


Figure 6 : Excès de charges critiques pour l'azote eutrophisant calculé pour les cellules de la grille EMEP pour les écosystèmes terrestres.

5. CONTEXTE DU DEVELOPPEMENT DES CHARGES CRITIQUES

Les charges critiques ont été développées dans le contexte international des pluies acides. Les premières mentions des pluies acides remontent au 19^{ème} siècle (Smith, 1872). Les effets de l'acidification sur les écosystèmes des rivières ont été notés au début du 20^{ème} siècle (Dahl, 1927). A partir de la fin des années 1960, la nature transfrontière de la pollution atmosphérique commence à être perçue. Il faut encore attendre une dizaine d'années pour que les premiers accords internationaux concernant la pollution atmosphérique transfrontalière

soient signés. En 1979, la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière est signée par plus de trente états.

Dans les années 80 et 90, les avancées scientifiques et politiques se précisent et 8 protocoles sont signés dans le cadre de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière¹. Le concept de charges critiques est décrit par (Nilsson and Grennfelt, 1988) et est appliqué pour évaluer l'acidification des écosystèmes. Les calculs de charges critiques du soufre sont utilisés lors des négociations pour le protocole d'Oslo sur les réductions d'émission de soufre en 1994. Les baisses d'émission sont alors liées aux effets sur les écosystèmes prévus par les modèles. Pour le protocole de Göteborg multi-polluants - multi-effets, les limites d'émission que les états signataires doivent atteindre sont évaluées, entre autre à travers les charges critiques acidifiantes et leurs excès en prenant en compte le rôle du soufre et celui de l'azote ainsi qu'à travers les charges critiques eutrophisantes pour les écosystèmes terrestres (Hettelingh et al., 2001).

Au sein de la Convention de Genève, les méthodologies pour le calcul des charges critiques dans les milieux sont discutées par les différents PIC (programmes internationaux concertés) et sont compilées par le PIC modélisation et cartographie et son centre de coordination sur les effets (CCE 2004). Des mises à jour du manuel de calcul sont proposées en fonction des avancées des recherches. En particulier, le PIC eaux est le lieu de discussion de tous les effets sur les écosystèmes aquatiques (Skjelkvåle, 2003).

Les travaux sur les charges critiques en France ont été essentiellement réalisés par des équipes de chercheurs travaillant dans les Vosges (dans les années 90) puis par l'équipe d'Anne Probst à l'Université de Toulouse (Probst et al., 1995; Février et al., 1999; Probst and Party, 1999; Probst et al., 1999; Probst et al., 2002; Probst et al., 2007). Les travaux sur la caractérisation des sols et eaux sensibles à l'acidification ont été poursuivis à Nancy et à Metz (Dupouey et al., 1998; Dambrine et al., 1999; Nedeltcheva et al., 2006; Thiebaut et al., 2006; Baldy et al., 2007). Selon les besoins et l'évolution de leurs recherches, ces équipes seront sollicitées lors du développement de la méthodologie des charges critiques pour l'azote eutrophisant dans les eaux de surface.

Le concept de charge critique est de plus en plus utilisé en Amérique du Nord (US et Canada) comme l'indique un nombre croissant d'études suivant la méthodologie des charges critiques (Snucins et al., 2001; Henriksen et al., 2002; Dupont et al., 2005; Whitfield et al., 2006; Clair et al., 2007) et les publications visant à encourager l'utilisation du concept par les décideurs (Burns et al., 2008).

En 2008, le CCE a produit des cartes de charges critiques pour l'acidification et pour les métaux lourds (cadmium, plomb et mercure) impactant les écosystèmes terrestres et aquatiques et des cartes de charges critiques pour l'azote eutrophisant pour les écosystèmes terrestres (cf. <http://www.mnp.nl/cce/>). Le PIC Eaux a pour sa part commencé un inventaire des concentrations et des processus contrôlant l'azote dans les cours d'eau et les lacs (<http://www.icp-waters.no/>).

¹ <http://www.unece.org/env/lrtap/welcome.html>. Un organigramme de cette convention est donné en Annexe 1.

Le développement du concept des charges critiques dans les eaux est donc lancé et en phase avec les travaux menés actuellement au niveau de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière.

6. CHARGES CRITIQUES POUR L'AZOTE DANS LES EAUX DE SURFACE

Les travaux sur lesquels il est préférable de se baser pour développer le concept de charge critique dans les eaux de surface sont d'abord ceux qui ont été menés au sein de la Convention de Genève. Nous verrons ensuite certaines approches présentées dans la littérature scientifique qui peuvent s'avérer utiles.

6.1 CHARGES CRITIQUES EMPIRIQUES POUR LES EAUX DOUCES

Les charges critiques pour l'azote eutrophisant ont été l'objet d'études moins abouties que les charges critiques pour l'acidification par les composés azotés et soufrés. Il existe néanmoins quelques travaux sur le sujet résumés dans Achermann et Bobbink (2003). Cette publication rassemble les charges critiques empiriques pour tous les écosystèmes retenues lors d'un workshop international qui s'est tenu en novembre 2002.

Pour les eaux de surface, seules deux valeurs ont été citées relatives à l'eutrophisation (Tableau 1). Les charges critiques proposées dans ce tableau correspondent aux dépôts sur la superficie des bassins versants des masses d'eau considérées. Les charges critiques empiriques pour l'azote eutrophisant pour les écosystèmes terrestres sont du même ordre de grandeur. Par exemple la gamme de valeurs donnée pour les forêts tempérées est 10 – 20 Kg N ha⁻¹an⁻¹.

Tableau 1 : Charges critiques pour l'azote eutrophisant dans les eaux (Achermann and Bobbink, 2003).

| Type d'écosystèmes | Code EUNIS ² | Charge critique kg N ha ⁻¹ an ⁻¹ | Confiance | Preuve d'excès |
|---|-------------------------|--|-----------|---|
| Lacs d'eau douce (eaux oligotrophiques) | C1.1 | 5-10 | ## | Espèces d'isoetides ³ affectées négativement |
| Dépressions humides intradunales (eaux oligotrophiques) | C1.16 | 10-20 | (#) | Augmentation de la biomasse et des taux de succession |

La colonne « Confiance » du Tableau 1 est le fruit de discussions entre experts rapportées dans Achermann et Bobbink (2003). Toutes les valeurs de charge critique sont associées à un degré de confiance attribué par les participants au workshop de novembre 2002. Les données ont été jugées fiables (##) si elles sont issues de plusieurs études aux résultats comparables, assez fiables (#) si elles sont issues de quelques études avec des résultats comparables et elles ont valeur

² EUNIS (European Nature Information System) est une base de données européenne contenant des informations sur les espèces, les habitats et les sites Natura 2000. <http://eunis.eea.europa.eu/introduction.jsp>.

³ Isoetides : Terme désignant de petites espèces de plantes aquatiques et vivaces. Elles dominent les littoraux pauvres en carbonates et en nutriments.

de jugement d'experts ((#)) si elles sont basées uniquement sur les connaissances des experts présents.

Le manuel indique qu'aucune charge critique pour les eaux côtières n'a été définie, faute de modèle adéquat.

Ces informations sont clairement insuffisantes pour établir des cartes de charges critiques pour l'azote eutrophisant pour l'ensemble des masses d'eau françaises et européennes. Il sera cependant souhaitable d'envisager, sur le long terme, de compléter cette base d'information.

6.2 LES CHARGES CRITIQUES CALCULEES

Nous proposons ici de décrire notre stratégie d'élaboration d'une méthodologie pour le calcul des charges critiques eutrophisantes dans les eaux de surface. Pour assurer une cohérence dans les travaux des charges critiques, cette méthodologie sera calquée sur les méthodologies existantes et enrichies des spécificités relatives aux cours d'eau. Pour suivre le schéma présenté ci-dessus (Figure 4), il s'agira donc :

- 1- De choisir des organismes ou des paramètres cibles du milieu aquatique sensibles aux apports d'azote en tant qu'élément nutritif ;
- 2- De déterminer les relations de dose - effets entre variables chimiques et organismes cibles ;
- 3- De construire, ou d'adapter, et de mettre en œuvre les bases de données et les modèles de dispersion nécessaires pour calculer ces relations dans tous les écosystèmes aquatiques en France ;
- 4- De construire les applications informatiques qui permettront d'automatiser les calculs à grande échelle.

Les apports d'azote considérés ici comprendront non seulement les dépôts atmosphériques mais également les sources ponctuelles et diffuses présentes tout au long des cours d'eau.

6.2.1 ORGANISMES CIBLES

L'eutrophisation des milieux aquatiques se caractérise par une efflorescence algale importante, puis par une baisse des niveaux d'oxygène dissout lorsque les algues meurent et se décomposent. Ces deux phénomènes conduisent notamment à une perte de biodiversité.

Cependant, des études récentes (Baldy et al., 2007; Smith et al., 2007) suggèrent qu'avant même que les efflorescences algales apparaissent une augmentation de la concentration d'azote entraîne une modification des assemblages d'espèces et de leur comportement dans les milieux.

Une étude bibliographique approfondie sera réalisée pour évaluer l'importance relative de ces processus et les connaissances précises disponibles sur chacun. Parmi les cibles potentielles, nous évaluerons la possibilité d'utiliser :

- Les assemblages d'espèces de phytoplancton : Ce type d'indicateur a été proposé pour définir la qualité des eaux pour les besoins de la directive Cadre sur l'Eau (Tison et al., 2005).

- les invertébrés et leurs assemblages : Un tel indicateur serait très sensible mais les données risquent d'être rares et difficiles à obtenir
- les poissons : Les truites et les saumons sont déjà utilisés comme indicateurs pour l'acidification des eaux. La sensibilité de ces organismes à la présence de l'azote est à vérifier.
- la chlorophylle a : La présence de larges quantités de chlorophylle a indique une perturbation plus poussée qu'une modification des assemblages des invertébrés mais les données sont davantage disponibles.

Le choix de la cible à protéger sera de préférence un choix politique basé sur des informations scientifiques et pris en concertation avec des décideurs et gestionnaires de l'environnement (DEB, ONEMA, Agence de l'eau). Il pourra être relié à des critères de qualité des eaux requis par la Directive Cadre sur l'Eau. Ce choix sera fait au cours de la prochaine étape de l'étude (étape 1 du plan de développement du projet, cf. section 0).

6.2.2 RELATIONS DE DOSE-EFFETS

Pour évaluer sur l'ensemble du milieu aquatique les effets des apports excessifs en azote, il sera envisagé de découper les cours d'eau et les lacs soit en masses d'eau définies par la Directive Cadre sur l'eau, soit, au minimum, en trois classes :

- Les zones sans apports anthropiques locaux mais potentiellement soumises à des apports via le transport sur de longues distances ;
- Les zones impactées localement par des apports de substances azotées et le cas échéant phosphorées ;
- Les zones côtières.

Ce découpage pourra permettre de prendre en compte des caractéristiques et des processus différents dans chacune de ces zones. La possibilité d'utiliser les hydro-éco-régions définies par Wasson et al (2002) sera envisagée.

Le choix du réseau hydrologique test sur lequel les premiers travaux seront réalisés nécessite comme préalable l'étude approfondie des aspects décrits ci-dessus. Il sera donc fait au cours de la prochaine étape de l'étude (étape 1 du plan de développement du projet, cf. section 0).

Lorsque seules les concentrations d'azote sont considérées, des niveaux de l'ordre de 0,5 – 2.0 mg N_{tot}.l⁻¹ sont souvent recommandés pour protéger la biodiversité des eaux douces. Pour les eaux marines, une concentration de l'ordre de 0,6 mg N_{tot}.l⁻¹ est généralement conseillée (Pierzynski et al., 2005; Van Grinsven et al., 2006).

Pour compléter ces informations, une étude bibliographique sera réalisée pour faire un bilan des relations de dose-effets disponibles pour chacune des zones définies ci-dessus. On considèrera les relations dans lesquelles seuls les composés azotés interviennent mais aussi celles dans lesquelles les relations phosphore : azote sont prises en compte.

Il sera envisagé de calculer les charges critiques pour l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques en prenant en compte à la fois les concentrations de phosphore et celles de l'azote, comme cela est fait pour l'acidification avec le soufre et l'azote (voir encadré). Les relations entre les rapports de concentrations

P/N et les effets (changement de composition des espèces végétales ou animales présentes) seront évaluées. Les relations dose – effet utilisées dans les indicateurs ou les modèles mécanistes existant, et en particulier ceux utilisés par les Agences de l'Eau, tels que les modèles Sénèque et Pégase seront considérées (Stoddard, 1994; Even et al., 1998; Wade et al., 2001; Kondratyev et al., 2005; Even et al., 2007; Ruelland et al., 2007; Dauvin et al., 2008). Il s'agira alors d'évaluer quelles relations dose-effets, parmi celles qui sont disponibles, sont exploitables dans l'approche charges critiques.

Les fonctions de transferts de l'azote vers les eaux existent déjà pour le calcul des charges critiques acidifiantes. Autant que possible ces calculs seront réutilisés pour le calcul des charges critiques eutrophisantes. Ces fonctions de transfert prennent en compte l'hydrologie (le transport de l'eau sous le sol ou dans le sol) et les interactions entre les roches et l'eau. Elles permettent de calculer le lessivage et l'érosion des minéraux et les flux à travers la roche.

Les relations de dose - effets seront choisies en fonction de leur pertinence à représenter les impacts sur le milieu mais aussi en fonction de la disponibilité des données nécessitées pour leur calcul.

La fonction charges critiques acidifiantes :

La charge critique acidifiante correspond au dépôt de substances acidifiantes (azotées, NO_x et NH_y) et soufrées) nécessaires pour :

- Conduire à un excès d'azote dans le milieu, une fois pris en compte les processus naturels de dénitrification (transformation de l'azote en N₂O et N₂ et émission de ces gaz vers l'atmosphère) : sur la Figure 7, c'est la distance entre l'origine et CC_{min}N.
- neutraliser les substances basiques du sol. Sur la Figure 7, c'est la distance entre l'origine et CC_{max}S (égale à la distance entre CC_{min}N et CC_{max}N).

Il existe donc une fonction de charge critique, représentée par la ligne verte sur la Figure 7. Les couples de valeurs de dépôts de soufre et d'azote qui définissent des points situés en dessous de la courbe (zone hachurée) correspondent à des dépôts non acidifiants. Tous les couples (dont l'étoile) représentés par des points au-dessus de la courbe correspondent à des dépôts acidifiants.

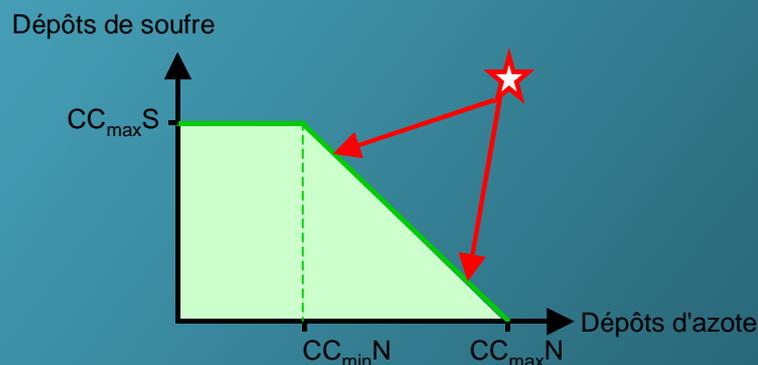


Figure 7 : Fonction de charge critique (CC) pour le soufre (S) et l'azote acidifiant (N). L'étoile représente une situation où les charges critiques sont dépassées, les flèches indiquent deux choix possibles de réduction des émissions.

A une situation d'excès donnée (représentée par l'étoile sur la figure), correspond donc une infinité de scénarios de réduction des émissions d'azote et de soufre (dont deux sont représentés par les flèches). Chaque solution peut être choisie selon qu'il est plus avantageux ou plus aisé de réduire les émissions de soufre ou d'azote.

6.2.3 CHARGE CRITIQUE POUR LES ZONES COTIERES

A notre connaissance, le seul exemple de calcul de charge critique pour une rivière a été réalisé sur le Rhin (Laane, 2005). La charge critique n'est cependant calculée que pour la zone côtière et estuarienne.

Une des difficultés rencontrées lors de cette étude est la variabilité des objectifs fixés réglementairement pour décrire la bonne qualité des eaux entre conventions internationales ou entre états. La charge critique varie en conséquence.

La charge critique a été simplement calculée en multipliant le débit moyen annuel et la concentration moyenne en azote souhaitée en fonction des objectifs fixés. Les processus réduisant les concentrations d'azote livrées par la rivière à la zone côtière qui ont été considérés dans l'étude sont la rétention de l'azote dans l'estuaire et la dénitrification. La relation empirique de Volenweider a été utilisée pour calculer l'objectif de concentration de chlorophylle a dans la zone côtière fixée à partir des objectifs de concentrations de phosphore et d'azote.

Billen et Garnier (2007) ont récemment proposé un indicateur du potentiel d'eutrophisation des zones côtières, l'ICEP (Indicator of Coastal Eutrophication Potential). Cet indicateur représente l'excès de biomasse carbonée (= la masse de phytoplancton) potentiellement produite dans des eaux côtières qui reçoivent, via une rivière, un flux d'azote ou de phosphore en excès par rapport au flux de silice. Cet excès est évalué par rapport à la relation de Redfield selon laquelle, en l'absence de perturbation anthropique, les rapports de nutriments dans l'eau de mer sont constants et égaux à C : N : P : Si = 106 : 16 : 1 : 20 (Redfield et al., 1963). L'ICEP exprime le potentiel d'une production « nouvelle » de phytoplancton non silicaté causé par les apports de la rivière. L'ICEP est donc un indicateur du potentiel d'eutrophisation des eaux marines. Il se calcule selon deux relations simples :

$$\text{ICEP} = [\text{NFlx} / (14 \cdot 16) - \text{SiFlx} / (28 \cdot 20)] \cdot 106 \cdot 12 \quad \text{Si N/P} < 16 \text{ (N limitant)}$$

$$\text{ICEP} = [\text{PFlx} / 31 - \text{SiFlx} / (28 \cdot 20)] \cdot 106 \cdot 12 \quad \text{Si N/P} > 16 \text{ (P limitant)}$$

où NFlx, SiFlx et PFlx sont les flux moyens d'azote total, de silice dissoute et de phosphore total à l'embouchure de la rivière et où N/P est le rapport des concentrations d'azote et de phosphore dans les eaux. Dans le but de pouvoir comparer cet indicateur calculé pour différentes rivières, l'ICEP est exprimé par unité de surface du bassin versant, soit en $\text{kg C km}^{-2} \text{ jour}^{-1}$. De même, les flux de nutriments sont exprimés en $\text{kg N km}^{-2} \text{ jour}^{-1}$, $\text{kg Si km}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ et $\text{kg P km}^{-2} \text{ jour}^{-1}$.

Une valeur négative de cet indicateur indique que la silice est en excès par rapport à l'azote ou au phosphore et qu'il n'y a donc pas de risque d'eutrophisation (les diatomées silicatées, c'est-à-dire le « bon » phytoplancton peut alors se développer sans être limité par des concentrations de silice basses). En revanche, une valeur positive exprime un excès d'azote ou de phosphore par rapport au potentiel de croissance des diatomées silicatées et donc des conditions susceptibles de favoriser le développement d'algues indésirables.

Cet indicateur, qui représente un potentiel d'eutrophisation, pourrait être évalué comme base de calcul des charges critiques pour les zones côtières.

6.2.4 BASES DE DONNEES

Tout calcul de charges critiques repose sur une base de données décrivant les paramètres biologiques, physico-chimiques et climatiques des écosystèmes considérés.

On peut anticiper qu'il sera nécessaire de rassembler des données :

- Sur l'hydrologie des cours d'eau et des lacs. Ces données sont présentes dans la BD Carthage.
- Sur l'occupation des sols. La base Corinne Land Cover sera considérée.
- Sur le transfert des nutriments entre sols et systèmes hydrographiques.
- Sur le paramétrage nécessaire pour le calcul des relations dose-effets.

Le travail de construction de ces bases peut être long. En fonction de la compatibilité des approches charges critiques terrestres et charges critiques aquatiques, nous proposerons une collaboration avec un ou plusieurs laboratoires français. Ils seront choisis en fonction de leur expertise (ECOLAB de l'Université de Toulouse pour son expertise sur le calcul des charges critiques, Sisyphe du CNRS pour l'indicateur ICEP, le CEMAGREF pour la BD Carthage...).

6.2.5 CALCUL DES CHARGES CRITIQUES EUTROPHISANTES

Au cours de l'élaboration de cette méthodologie à l'INERIS, des discussions seront menées avec les membres du PIC Eaux et ceux du PIC modélisation et cartographie et de son centre de coordination sur les effets (CCE). Ces discussions sont indispensables pour assurer la cohérence de l'approche avec les calculs réalisés jusqu'à présent. Cela permettra également d'assurer l'adhésion de la communauté internationale à l'approche proposée.

L'azote peut dégrader la qualité des masses d'eau en les eutrophisant mais aussi en les acidifiant. Il sera donc nécessaire de comparer les charges critiques de l'azote eutrophisant aux charges critiques de l'azote acidifiant. Cela permettra de vérifier si l'azote impacte les eaux de surface, et le cas échéant, par quel processus.

Les charges critiques seront calculées à l'équilibre, c'est-à-dire que les charges critiques calculées seront celles qui conduiront à augmenter ou à réduire les concentrations jusqu'au niveau critique dans un futur indéterminé. Le temps nécessaire pour atteindre ce niveau critique ne peut être calculé que par un modèle dynamique, dont le développement pourra logiquement être envisagé une fois les travaux décrits ici réalisés.

7. PLAN DE DEVELOPPEMENT DU PROJET

Le développement de ce projet est envisagé sur 3 ans, selon les trois grandes étapes successives décrites ci-dessous :

- Étape 1, année 1 : Définition de la charge critique eutrophisante
 - ⇒ Étude bibliographique pour
 - ☆ Déterminer les types de masse d'eau
 - ☆ Déterminer les cibles
 - ☆ Choix d'un bassin versant test
 - ⇒ Choix des relations mathématiques dose – effet.

- ⇒ Rapport et présentation au PIC eaux et au PIC modélisation et cartographie.
- Étape 2, année 2 : Calcul de la charge critique eutrophisante pour un bassin versant type
 - ⇒ Développement de la méthode de calcul pour chacune des masses d'eau considérées.
 - ☆ Détermination des étapes de calcul de l'apport de l'azote et du phosphore vers les eaux.
 - ☆ Évaluation des outils disponibles pour le calcul de l'azote et du phosphore vers les eaux. Choix d'un outil ou d'une approche.
 - ⇒ Recensement des données nécessaires à ce calcul et construction d'une base de données.
 - ⇒ Rapport intermédiaire et présentation au PIC eaux et au PIC modélisation et cartographie.
- Étape 3, année 3 : Calcul des charges critiques eutrophisantes pour l'ensemble du pays
 - ⇒ Consolidation et renseignement de la base de données.
 - ⇒ Construction d'un outil informatisé pour automatiser le calcul.
 - ⇒ Construction d'une cartographie des charges critiques eutrophisantes pour les eaux à l'échelle de la France.
 - ⇒ Rapport final et présentation au PIC eaux et au PIC modélisation et cartographie.

Le calendrier approximatif de ce développement est décrit dans le tableau ci-dessous. Les réunions du PIC Eaux ont lieu une fois par an en octobre. Celles du PIC cartographie et modélisation ont lieu en avril ou mai. Les présentations des travaux de l'année N au PIC Cartographie et modélisation se feront donc nécessairement au cours de l'année N+1. Les résultats seront présentés à l'ONEMA au moins une fois par an lors de la finalisation de chaque étape.

| Mois | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | M6 | M7 | M8 | M9 | M10 | M11 | M12 |
|---------|--|----|----|--------------------------|---|----------------------------------|----|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------|---------|
| Année 1 | Détermination des masses d'eau et des organismes cibles | | | | | relations doses -effet | | | | | Rapport | |
| | | | | | choix d'un BV test présentation PIC MM (Avril - mai N+1) | | | | | présentation PIC Eaux (Oct N) | | |
| Année 2 | Développement de la méthode de calcul de l'apport de l'azote vers les eaux | | | | | Recensement des données requises | | | Calculs pour un bassin versant type | | | Rapport |
| | | | | | présentation PIC MM (Avril - mai N+2) | | | | | présentation PIC Eaux (Oct N+1) | | |
| Année 3 | Renseignements de la base de données pour l'ensemble du pays | | | Automatisation du calcul | | | | Cartographie des résultats | | | | Rapport |
| | | | | | | | | | | présentation PIC Eaux (Oct N+2) | | |

8. QUELQUES DIFFICULTES ATTENDUES

Certaines difficultés devront être dépassées pour développer les charges critiques pour l'azote eutrophisant. En particulier :

- le temps de rétention de l'azote dans les sols : Ce paramètre est mal connu, dépend de la nature du sol, du couvert végétal, de l'historique de son utilisation... Ce paramètre est utilisé pour les charges critiques acidifiantes mais on sait que son évaluation comporte de grosses incertitudes. Il est essentiel car bien que la cible à protéger se trouve dans les eaux, dans les zones non impactée par des apports locaux, l'azote se dépose principalement sur les sols et est ensuite lessivé vers les cours d'eau et les lacs (Curtis et al., 2005)
- Les caractéristiques du bassin versant. Selon une étude de Kamenik et al (2001), les caractéristiques du bassin versants expliqueraient 45% des variations de la chimie des eaux.
- Le recyclage de l'azote par la biosphère (effet tampon de la biosphère). Il est à prendre en compte pour connaître les quantités d'azote susceptible d'être lessivé vers les eaux.
- Le rôle de l'azote organique dissout (DON, dissolved organic nitrogen) : Cette forme d'azote fait partie intégrante du cycle de l'azote mais son rôle et ses quantités dans les milieux est moins bien documentée que ceux de l'azote inorganique (nitrate, nitrite, ammoniacque...).
- L'influence des effets des évènements climatiques sur les relations dose – effets et sur la cible.

9. CONCLUSIONS

Les charges critiques pour l'azote eutrophisant n'ont, jusqu'à présent, pas été définies. La méthodologie pour les calculer n'existe pas au sein des groupes de travail de la Convention de Genève. Le calcul de ces charges critiques sera néanmoins pertinent car :

- L'azote est une substance associée à de différents types de pollutions (acidification et eutrophisation) dans les milieux aquatiques, atmosphériques et terrestres.
- La gestion de l'azote comme polluant est une priorité grandissante au niveau international et européen.
- Le concept de charge critique est accepté au niveau international pour établir des politiques de réduction des émissions basées sur les effets des polluants sur les écosystèmes. Son approche est relativement simple et s'applique à l'ensemble des eaux de surface du territoire.
- Les charges critiques pour l'azote eutrophisant des milieux terrestres existent et sont calculées. En l'absence de charges critiques pour l'eau, il n'est pas possible de savoir si les charges critiques pour les sols « protègent » les eaux. Des politiques de réduction des émissions pourraient être établies sur des informations insuffisantes.
- Les eaux superficielles réagissent plus vite que les écosystèmes terrestres. Ce sont donc des indicateurs utiles pour évaluer les effets des politiques de gestion de l'azote et de ses émissions vers l'environnement.
- Les charges critiques sont utilisées au niveau européen pour calculer les quotas d'émissions attribuées à chaque pays à travers une modélisation intégrée réalisée à l'échelle de la zone EMEP (de l'Oural à l'Atlantique). Elles sont aussi utilisées pour évaluer les effets des différents scénarios de réduction d'émission envisagés lors des négociations internationales sur les quotas d'émission.

Nous proposons de développer un tel outil dès 2009. Ce développement réalisé à l'INERIS en concertation avec les groupes de travail de la Convention de Genève permettrait de disposer en France d'un outil d'évaluation des effets de l'azote sur les eaux superficielles qui soit harmonisé avec une approche européenne et internationale. Ce serait également une contribution importante aux travaux à venir de la Convention.

L'élaboration des charges critiques devra prendre en compte un certain nombre de contraintes. Nous proposons de réaliser les calculs en plusieurs phases :

1. Construction d'un modèle conceptuel de transfert de l'azote vers les eaux. Ce modèle devra déterminer :
 - les paramètres à prendre en compte pour évaluer les effets de l'azote eutrophisant : Comment prendre en compte les rapports entre les nutriments qui contrôlent les efflorescences algales en rivière et en mer ? Comment quantifier et sommer les sources diffuses et ponctuelles ? Ce faisant, il sera nécessaire de maintenir une cohérence avec les calculs réalisés pour évaluer l'acidification des masses d'eau douces.

- les calculs à effectuer en fonction des différentes zones des bassins versants, des sources non anthropisées aux zones côtières.
2. Construction d'une base de données pour le calcul des charges critiques.
 3. Calcul des charges critiques pour un bassin versant, puis pour l'ensemble des bassins versants nationaux.
 4. Évaluation des zones où les charges critiques sont dépassées et les zones où les écosystèmes ne sont pas menacés d'eutrophisation.
 5. Comparaison entre charges critiques de l'azote acidifiant et charges critiques de l'azote eutrophisant.
 6. Comparaison entre dépassements de charges critiques pour les sols et dépassements de charges critiques pour les eaux à l'échelle des bassins versants français.
 7. Conséquence de la prise en compte des dépassements de charges critiques sur les scénarios de réduction des émissions.

Le calcul des charges critiques proposé ici s'appuiera sur les travaux réalisés dans le cadre de la Convention de Genève sur les charges critiques acidifiantes dans les eaux et les charges critiques eutrophisantes des milieux terrestres. Des collaborations seront recherchées avec différents organismes, dont le CCE et les membres du PIC Eaux, pour capitaliser sur les expériences du passé et sur les travaux en cours. Ces travaux s'appuieront également sur les expertises développées en France sur la modélisation des nutriments dans les cours d'eau, sur la connaissance des milieux et sur le calcul des charges critiques à l'échelle nationale.

Les phases de travail ci-dessus devront se dérouler sur plusieurs années pour assurer une concertation efficace avec les différents groupes de travail concernés au niveau international. En 2009, nous proposons de réaliser l'étape 1 ci-dessus et les étapes 2 et 3 pour un bassin versant pilote.

10. LISTE DES ANNEXES

| Repère | Désignation | Nombre de pages |
|---------------|--|------------------------|
| ANNEXE 1 | Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière | 1 |
| ANNEXE 2 | Bibliographie | 5 |

10.1 ANNEXE 1 : CONVENTION DE GENEVE SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE TRANSFRONTALIERE.

<http://www.unece.org/env/lrtap/welcome.html>



Since 1979 the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution has addressed some of the major environmental problems of the UNECE region through scientific collaboration and policy negotiation. The Convention has been extended by eight protocols that identify specific measures to be taken by Parties to cut their emissions of air pollutants.

The Convention, which now has 51 Parties identifies the Executive Secretary of UNECE as its secretariat. Its organization is shown on Figure 8.

The aim of the Convention is that Parties shall endeavour to limit and, as far as possible, gradually reduce and prevent air pollution including long-range transboundary air pollution. Parties develop policies and strategies to combat the discharge of air pollutants through exchanges of information, consultation, research and monitoring.

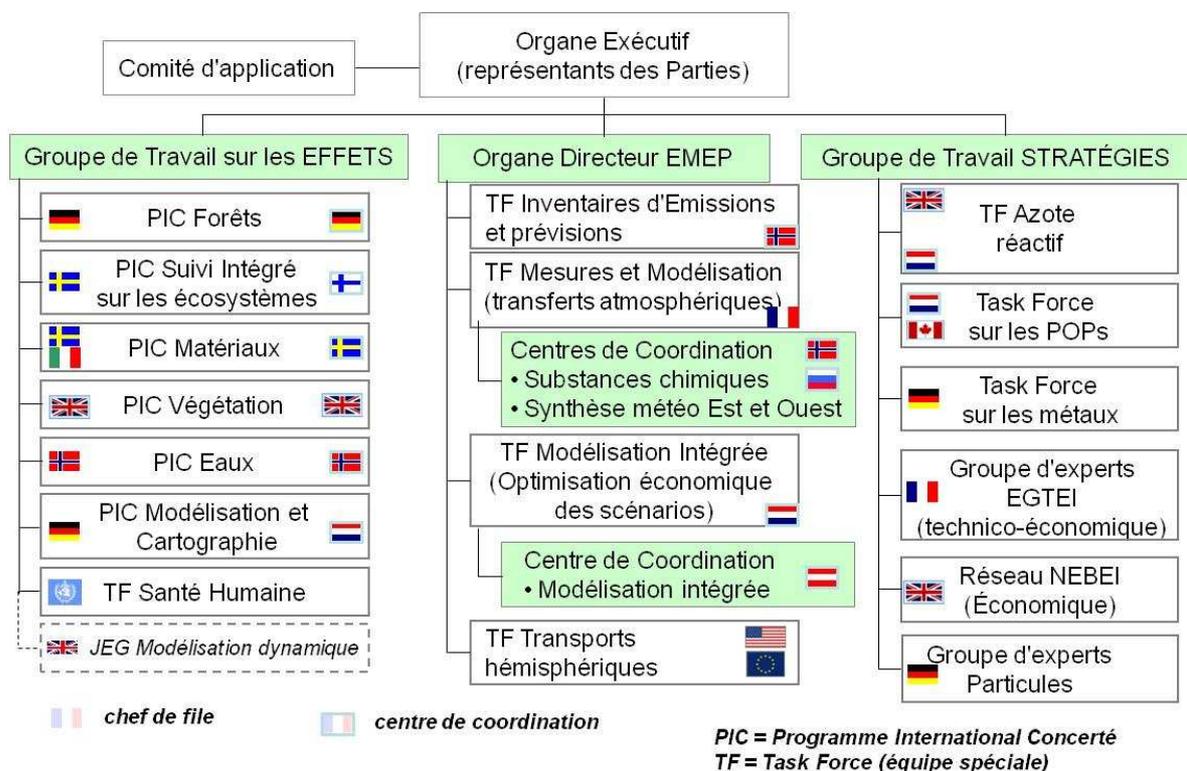


Figure 8 : Organigramme de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière.

10.2 ANNEXE 2 : BIBLIOGRAPHIE

- (1988) *Protocole relatif à la lutte contre les émissions d'oxydes d'azote ou leurs flux transfrontières*, Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de 1979,
- (1991) *Directive du Conseil n° 91/676/CEE du 12 décembre 1991 concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles*, Union Européenne, Journal officiel de la Communauté Européenne.
- (1999) *Protocole à la convention de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique*, Geneva Convention on Long Range transboundary air pollution,
- (2000) *Directive 2000/60/CE du parlement Européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau*, Journal officiel des Communautés européennes.
- (2001) *Directive n° 2001/81/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2001 fixant des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques (JOCE du 27 novembre 2001)*, Communauté Européenne, Journal officiel des Communautés Européennes.
- (2004) *Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends*. ICP Mapping and modelling, pp 251.
- Achermann B, Bobbink R (2003) *Empirical critical loads for nitrogen, expert workshop, Berne, 11-13 November 2002*. Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL), Berne, Switzerland, pp 327.
- Baldy V, Gobert V, Guerold F, Chauvet E, Lambrigot D, Charcosset JY (2007) *Leaf litter breakdown budgets in streams of various trophic status: effects of dissolved inorganic nutrients on microorganisms and invertebrates*. *Freshwater Biology* 52: 1322-1335.
- Baretta-Bekker JG, Duursma EK, Kuipers BR (1998) *Encyclopedia of marine sciences*. Springer-Verlag
- Bergström A-K, Jansson M (2006) *Atmospheric nitrogen deposition has caused nitrogen enrichment and eutrophication of lakes in the northern hemisphere*. *Global Change Biology* 12: 635-643.
- Billen G, Garnier J (2007) *River basin nutrient delivery to the coastal sea: Assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae*. *Marine Chemistry* 106: 148-160.
- Bobbink R (1991) *Effects of Nutrient Enrichment in Dutch Chalk Grassland*. *Journal of Applied Ecology* 28: 28-41.
- Burns DA, Blett T, Haeuber R, Pardo LH (2008) *Critical loads as a policy tool for protecting ecosystems from the effects of air pollutants*. *Frontiers in Ecology and the Environment* 6: 156-159.
- Chapman PJ, Edwards AC, Reynolds B, Cresser MS, Neal C (1998) *The nitrogen content of rivers in upland Britain: the significance of organic nitrogen*. *Hydrology, Water Resources and Ecology in Headwaters*. Int Assoc Hydrological Sciences, Wallingford, pp 443-450.

- Clair TA, Dennis IF, Scruton DA, Gilliss M (2007) *Freshwater acidification research in Atlantic Canada: a review of results and predictions for the future*. Environmental Reviews 15: 153-167.
- Crouzet P, Le Gall G, Meybeck M (2002) *Flux à la mer : trop d'azote, mais moins de phosphore*. les données de l'environnement de l'IFEN 72: 1-4.
- Curtis CJ, Evans CD, Helliwell RC, Monteith DT (2005) *Nitrate leaching as a confounding factor in chemical recovery from acidification in UK upland waters*. Environmental Pollution 137: 73-82.
- Dahl K (1927) *The effects of acid waters on trout fly*. Salmon and trout magazine 46: 35-43.
- Dambrine E, Party J-P, Pollier B, Nicolaï M, Probst A, Rozin C, Duc M (1999) *Acidification des eaux de source et saturnisme dans le massif vosgien*. Revue Forestière Française 51: 173-183.
- Dauvin JC, Fission C, Garnier J, Lafite R, Ruellet T, Billen G, Deloffre J, Verney R (2008) *A report card and quality indicators for the Seine estuary: From scientific approach to operational tool*. Marine Pollution Bulletin 57: 187-201.
- Diaz RJ, Rosenberg R (2008) *Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems*. Science 321: 926-929.
- Dupont J, Clair TA, Gagnon C, Jeffries DS, Kahl JS, Nelson SJ, Peckenham JM (2005) *Estimation of critical loads of acidity for lakes in northeastern United States and Eastern Canada*. Environmental Monitoring and Assessment 109: 275-291.
- Dupouey J-L, Thimonier A, Lefèvre Y, Le Tacon F, Bonneau M, Dambrine E, Poszwa A, Landmann G (1998) *Acidification et enrichissement en azote des sols forestiers du nord est de la France au cours des dernières décennies*. Revue Forestière Française 5: 391-402.
- Even S, Billen G, Bacq N, They S, Ruelland D, Garnier J, Cugier P, Poulin M, Blanc S, Lamy F, Paffoni C (2007) *New tools for modelling water quality of hydrosystems: An application in the Seine River basin in the frame of the Water Framework Directive*. Science of the Total Environment 375: 274-291.
- Even S, Poulin M, Garnier J, Billen G, Servais P, Chesterikoff A, Coste M (1998) *River ecosystem modelling: application of the PROSE model to the Seine river (France)*. Hydrobiologia 374: 27-45.
- Février C, Party J-P, Probst A (1999) *Surface water acidification and critical loads for the French Ardennes Massif*. Comptes rendus de l'académie des sciences. Série II. Fascicule a-Sciences de la terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences 328: 29-35.
- Galloway JN, Dentener FJ, Capone DG, Boyer EW, Howarth RW, Seitzinger SP, Asner GP, Cleveland CC, Green PA, Holland EA, Karl DM, Michaels AF, Porter JH, Townsend AR, Vorosmarty CJ (2004) *Nitrogen cycles: past, present, and future*. Biogeochemistry 70: 153-226.
- Henriksen A, Dillon PJ, Aherne J (2002) *Critical loads of acidity for surface waters in south-central Ontario, Canada: regional application of the Steady-State Water Chemistry (SSWC) model*. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 59: 1287-1295.

- Hettelingh JP, Posch M, De Smet PAM (2001) *Multi-effect critical loads used in multi-pollutant reduction agreements in Europe*. Water Air and Soil Pollution 130: 1133-1138.
- IFEN (2007) *Les synthèses de l'IFEN: 10 indicateurs clés de l'environnement*. Institut Français de l'Environnement, Orléans, France, pp 2.
- Kamenik C, Schmidt R, Kum G, Psenner R (2001) *The influence of catchment characteristics on the water chemistry of mountain lakes*. Arctic Antarctic and Alpine Research 33: 404-409.
- Kondratyev S, Ignatyeva N, Gronskaya T, Alyabina G, Efremova L (2005) *Indicators of the state of urban water bodies*. International Association for hydrological Sciences 293: 2793-2279.
- Laane RWPM (2005) *Applying the critical load concept to the nitrogen load of the river Rhine to the Dutch coastal zone*. Estuarine, Coastal and Shelf Science The European contribution to global coastal zone research: An ELOISE (European Land-Ocean Interaction Studies) project 62: 487-493.
- Maberly SC, King L, Gibson CE, May L, Jones RI, Dent MM, Jordan C (2003) *Linking nutrient limitation and water chemistry in upland lakes to catchment characteristics*. Hydrobiologia 506: 83-91.
- Nedeltcheva T, Piedallu C, Gegout JC, Boudot JP, Angeli N, Dambrine E (2006) *Environmental factors influencing streamwater composition on sandstone (Vosges Mountains)*. Annals of Forest Science 63: 369-376.
- Nilsson J, Grennfelt P (1988) *Critical loads for sulfur and nitrogen*. Nordic council of Ministers, pp 418.
- Pédro G (2007) *Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux*. Académie des sciences de l'institut de France, Les Ulis, France, pp 427.
- Pierzynski GM, Sims JT, Vance GF (2005) *Soils and environmental quality*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp 569.
- Probst A, Leguédou S, Party J-P (2007) *French National Focal Centre report*. In: Posch M, Slootweg J, Hettelingh JP (eds) European Critical Loads and Dynamic Modelling, Status Report 2007. Coordination Center for Effects (CCE), Bilthoven, Pays Bas, pp 139-143.
- Probst A, Moncoulon D, Goddérés Y, Hernández L, Party J-P (2002) *Mapping critical loads for lead in France: first results on forest soils. Comparative investigation on transfert fonctions and weathering fluxes* Workshop on Metals, Berlin, Germany
- Probst A, Moncoulon D, Goddérés Y, Party J-P (2003) *National focal centre reports: France*. In: Posch M, Hettelingh JP, Slootweg J, Downing RJ (eds) Modelling and mapping critical thresholds in Europe: CCE status report 2003. RIVM, Bilthoven, The Netherlands, pp 73-80.
- Probst A, Party J-P (1999) *France: National Focal Center report*. In: Posch M, De Smet PAM, Hettelingh JP, Downing RJ (eds) Calculation and mapping of critical thresholds in Europe. Status report 1999. Coordination Center for Effects Report, Working group on effects of the Convention on long range transboundary air pollution, RIVM, Bilthoven, the Netherlands, pp 86-90.
- Probst A, Party J-P, Février C, Dambrine E, Thomas A-L, Stussi JM (1999) *Evidence of springwater acidification in the Vosges mountains (North East*

- of France): *Influence of bedrock buffering capacity*. Water Air and Soil Pollution 114: 395-411.
- Probst A, Probst J-L, Massabuau JC, Fritz B (1995) *Surface water acidification in the Vosges mountains : relation to bedrock and vegetation cover*. In: Landmann G, Bonneau M (eds) *Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains*. Springer - Verlag, Berlin, Germany, pp 371 - 386.
- Redfield AC, Ketchum BH, Richards FA (1963) *The influence of organisms on the composition of sea-water*. In: Hill MN (ed) *The sea*. John Wiley & Sons Ltd, New York, pp 12-37.
- Ruelland D, Billen G, Brunstein D, Garnier J (2007) *SENEQUE: A multi-scaling GIS interface to the Riverstrahler model of the biogeochemical functioning of river systems*. Science of The Total Environment 375: 257-273.
- Schindler DW, Dillon PJ, Schreier H (2006) *A review of anthropogenic sources of nitrogen and their effects on Canadian aquatic ecosystems*. Biogeochemistry 79: 25-44.
- Skjelkvåle BL (2003) *The 15 year report: Assessment and monitoring of surface waters in Europe and North America; Acidification and recovery, dynamic modelling and heavy metals*. Norwegian Institute for Water Research, NIWA, Oslo, Norway, pp 113.
- Skjelkvåle BL (2008) *ICP Waters: Monitoring effects of long-range transboundary air pollution on surface waters in Europe and North-America since 1985*. Norwegian Institute for Water Research, NIVA, Oslo, Norway,
- Smil V (2001) *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*. MIT Press, Cambridge, Massachussets, pp 338.
- Smith AJ, Bode RW, Kleppel GS (2007) *A nutrient biotic index (NBI) for use with benthic macroinvertebrate communities*. Ecological Indicators 7: 371-386.
- Smith RA (1872) *Air and Acid Rain : the Beginnings of a chemical climatology*
- Snucins E, Gunn J, Keller B, Dixit S, Hindar A, Henriksen A (2001) *Effects of regional reductions in sulphur deposition on the chemical and biological recovery of lakes within Killarney Park, Ontario, Canada*. Environmental Monitoring and Assessment 67: 179-194.
- Steffen W, Sanderson A, Tyson PD (2003) *Global change and the earth system: A planet under pressure* Springer, Berlin, Heidelberg, pp 332.
- Stoddard JL (1994) *Long-Term Changes in Watershed Retention of Nitrogen - Its Causes and Aquatic Consequences* Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs. Amer Chemical Soc, Washington, pp 223-284.
- Thiebaut G, Tixier G, Guerold F, Muller S (2006) *Comparison of different biological indices for the assessment of river quality: application to the upper river Moselle (France)*. Hydrobiologia 570: 159-164.
- Tison J, Park YS, Coste M, Wasson JG, Ector L, Rimet F, Delmas F (2005) *Typology of diatom communities and the influence of hydro-ecoregions: A study on the French hydrosystem scale*. Water Research 39: 3177-3188.
- UBA (1996) *Manual on methodologies and criteria for mapping critical levels / loads and geographical areas where they are exceeded*. Federal Environment Agency, Text 71/96, Berlin, Germany,

- Van Grinsven HJM, Ward MH, Benjamin N, de Kok TM (2006) *Does the evidence about health risks associated with nitrate ingestion warrant an increase of the nitrate standard for drinking water?* . Environmental Health: A global access science source: 5-26.
- Wade AJ, Soulsby C, Langan SJ, Whitehead PG, Edwards AC, Butterfield D, Smart RP, Cook Y, Owen RP (2001) *Modelling instream nitrogen variability in the Dee catchment, NE Scotland*. Science of the Total Environment 265: 229-252.
- Wasson JG, Chandesris A, Pella H, Blanc L (2002) *Les hydro-écorégions de France métropolitaine. Approche régionale de la typologie des eaux courantes et éléments pour la définition des peuplements de référence d'invertébrés*. CEMAGREF, 2001 06 9 084 U, Lyon, France, pp 190.
- Whitfield CJ, Aherne J, Watmough SA, Dillon PJ, Clair TA (2006) *Recovery from acidification in Nova Scotia: temporal trends and critical loads for 20 headwater lakes*. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 63: 1504-1514.