



Eutrophisation et dynamique du phosphore et de l'azote en Seine : un nouveau contexte suite à l'amélioration du traitement des eaux usées

Najla Aissa Grouz Jerbi

► To cite this version:

Najla Aissa Grouz Jerbi. Eutrophisation et dynamique du phosphore et de l'azote en Seine : un nouveau contexte suite à l'amélioration du traitement des eaux usées. Biochimie, Biologie Moléculaire. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066266 . tel-01241278

HAL Id: tel-01241278

<https://theses.hal.science/tel-01241278>

Submitted on 10 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 398 : Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

UMR METIS 7619

Eutrophisation et dynamique du phosphore et de l'azote en Seine

Un nouveau contexte suite à l'amélioration du traitement des eaux usées

Par Najla Aissa Grouz

Thèse de doctorat en Biogéochimie

Présentée et soutenue publiquement le 4 septembre 2015

Devant un jury composé de :

M. Gilles BILLEN	Directeur de Recherche, CNRS UPMC	Co-directeur de thèse
Mme Josette GARNIER	Directeur de Recherche, CNRS UPMC	Co-directeur de thèse
Mme Anniet LAVERMAN	Chargée de Recherche, Université de Rennes	Rapporteur
Mme Florentina MOATAR	Professeur, Université de Tours	Rapporteur
M. Nicolas FLIPO	Professeur, MINES Paris Tech	Examineur
Mme Zohra Lili CHABAANE	Professeur, INAT & Université de Carthage	Examineur
M. Julien NEMERY	Maître de Conférences, Université de Grenoble	Examineur
M. Vincent ROCHER	Expert scientifique en assainissement, SIAAP	Invité



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Gilles Billen et Josette Garnier pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de cette thèse. J'ai pu compter en permanence sur leur soutien et leur aide lors des moments difficiles, et ce depuis le début. Merci d'avoir accepté avec un grand sourire ma grossesse et ma condition de maman durant ces deux dernières années. J'ai beaucoup apprécié votre encadrement : Vous étiez disponibles, j'ai toujours trouvé votre porte ouverte à chaque fois que j'ai eu des doutes ou des questionnements. J'espère retrouver lors de mes prochaines expériences des relations professionnelles d'aussi bonne qualité, même si j'en doute ! Vous représentez pour moi l'incarnation de l'encadrement idéal tant sur le plan scientifique et humain.

Je remercie les membres du jury d'avoir évalué mon travail et pour leur expertise.

Merci aux financeurs de cette thèse : Tout d'abord au DIM R2DS (Région Ile de France) qui m'a permis de réaliser cette thèse et de me procurer de l'équipement, je remercie Mme Arancha Sanchez pour m'avoir suivie tout le long de mon parcours depuis le début du financement. Merci à la région pour son investissement pour la réalisation de projets issus des problématiques des chercheurs et des idées porteuses des étudiants. Merci également au Programme PIREN-Seine pour les collaborations qui ont été indispensables à l'avancement de ce travail. Les discussions phosphore avec Lauriane Vilmin ont été accélératrices et motivantes dans l'avancement de ce travail. Notre collaboration, m'a été non seulement bénéfique scientifiquement mais j'ai gagné à connaître une fille en or ! Merci à l'Agence de l'eau Seine Normandie pour les données fournies non moindre dans l'accomplissement de ce travail.

Merci à tous les chercheurs qui m'ont prodigué des conseils précieux, qui m'ont aidée et avec lesquels j'ai collaboré, discuté et surtout rigolé : Pierre Ribstein, Jean Marie Mouchel, Michel Meybeck, Hocine Benjoudi, Céline Amsaleg, Mathieu Guimberteau... Merci à Mme Sophie Ayrault qui nous a procuré des échantillons précieux quand on en avait besoin !

Merci à toute notre équipe C-Nuts, qui a toujours été présente et prête surtout lors des moments les plus critiques. Merci à toi Benjamin Mercier (Ben) pour m'avoir formée au Laboratoire, accompagnée sur le terrain, aidée pour mes manipulations, encouragée en fin de thèse, remonté le moral et cadré quand il le fallait... Merci pour cette amitié grandissante, au début j'ai commencé sur le terrain avec un Benjamin bizarre, râleur, trop speed, gentil, le stéréotype du

Parisien quoi ! Tu m'épateras toujours avec ta culture cinématographique et musicale ! Tu nous tueras avec ton addiction à ZELDA et ta collection de jeux-vidéo. Eh oui ! On en a écouté du rock et du Brigitte La... ! Sacré Ben ! On n'oubliera pas Simo la femme de ta vie fashion victime et maternelle en même temps ! Merci à Anun Martinez Notre responsable hygiène et sécurité (Alias Mme propre !) Le symbole de l'autorité et de la droiture ! Merci à Olivier Tronquart notre grand jongleur et à Abdel Azougui un homme timide au grand cœur, Laurence Millot pour nos discussions labo, voitures et sport. Et la dernière recrue, Bébé Cyril Gisbert avec ses discussions sport, stylisme, son fromage et son florilège d'expressions : « imotep, oui m'dam, c'est excessivement énervant », ses remarques « ne pas citer de marques », tu nous a tous fais sentir qu'on a vieilli d'un coup. Merci pour votre aide à Abdel, Ben et toi pour les derniers prélèvements avec nos presque 300L d'eau, et ton aide pour mes dernières manipulations !

Merci à tous les stagiaires qui m'ont aidée par moment quand ils en avaient le temps, merci Célia Carpentier, Laura Culoma, Claire Driencourt vous avez ramené une joie de vivre incontournable au labo. Bravo Célia la prof, je ne te verrais plus de la même manière ! Merci à Arnaud Blanchouin, Fanny Hilaire ma stagiaire préférée avec nos manipes radioactivité, tes pauses déjeuner Picard et tes conseils ! Et merci aux étudiants que j'ai encadré Théophile Deboom, Mathilde De la Haye, Suzanne Jaouen, Claire Ritaly et Agathe Pernot (même si tu ne te rappelles pas de moi).

Merci bien sûr à tous les membres du laboratoire Metis ex Sisyphe pour leur bonne humeur quotidienne ! Merci à Nora Roger, Nadine Bost, Valérie Girard, Dominique Daloz et Lisette pour avoir toujours été au top quand j'avais besoin d'elles dans mes démarches administratives ! A Rose, Cendrine Serre-Dagnat, à Rosario et notre défunte Maya Sitruk ...

Je pense tout particulièrement aux moments mémorables passés avec chacun et chacune des doctorants : aux bons moments partagés avec les doctorants du 3^{ième} : Sihem Louati, Asal Sarhan, Mohamed Amine Bechkit, Amine Dhemaïd et Amine Khalaf. Aux fous rires, à la bonne humeur quotidienne ! Je pense évidemment à mes co-bureaux du « GIS office » à mes débuts : Julie Callens, Marie Silvestre dont j'ai adoré la compagnie avec nos discussions, leurs conseils et leur aide précieuse. Elles m'ont rapidement adoptée !, Farès Kessasra alias le mytho ! Ce bureau que j'ai quitté et qui a vu arriver Sylvain Théry et Antsiva Ramarson, qui m'ont été d'une grande aide aussi ! Merci beaucoup et surtout toi Antsiva pour le temps que tu m'as fait gagner, ton sourire et tes encouragements ma belle ! Mes mythiques co-bureaux du 410, principal port d'attache des doctorants du couloir 55-56. A Claire et Juliette, le duo de réalisatrices, merci pour votre aide sur Excel, nos discussions de filles et nos délires partagés. Claire, finalement je m'étais trompée sur la prochaine à avoir un bébé après moi !

Juliette alias le petit robot, pour tes robes, tes encouragements à aller chez Joséphine pour faire du sport ensemble. Toujours disponible, tu m'as convertie à Zotero.

Je remercie également Amadou notre grand chef sage et humble, Adrien, notre incontournable Spielberg du Laboratoire, mangeur de pâtes, avec ses idées farfelues et chorégraphies de gym suédoises, ses spams à répétitions, sa gentillesse et son courage ! Tu nous as mis une ambiance de fous ! Paul celui qui m'a cédé sa place après plus de 3 ans d'attachement au 410. Raphaël, notre arc-ange ! Notre faiseur de pâtisseries : gâteau au nutella, tiramisu, baguettes viennoises ! Raphael alias mon seul co-bureau aux cheveux dorés, monsieur qui a réponse à tout, notre Pierre Hermé à nous merci pour tes dépêches, ta loi de Murphy, ta conserve de ratatouille, ton chocolat viennois, tes discussions très constructives. Notre dernière arrivée Ana alias Mme geek, ma GRANDE Ana ! Do brasil ! Une fille pleine de surprises ! Tu m'as non seulement beaucoup aidée mais tu as aussi été à mon écoute et pour ça déjà je te remercie infiniment ! Merci aussi pour tes gâteaux !

A tous les autres doctorants que j'ai côtoyé avec plaisir, ma Bernadette adorée merci pour tes bracelets, nos fous rires, nos nuits passées ensemble à Vienne ! Cyrielle la pointe de poivre ou la touche pétillante, le monstre mi handballeuse mi bioemco. On en a partagé de bons moments ! Tu m'as conseillée, fais confiance et veillé à ce que je ne dérives pas pour ma thèse ! Une vraie maman ! Marie B., notre diamant d'innocence, ma copine de sport, ma confidente, ma psy ! Merci pour tes conseils, pour ton sourire, ta relation privilégiée avec les légumes qui a alimenté ma frénésie et a changé ma perception envers les carottes, les lentilles, les haricots verts, sans oublier le riz ! Bahar la touche exotique et fofolle du labo, avec ses conseils déjantés, ses paris, sa bonne humeur, son « fuck ! » son aide, tu as bien pris soin de moi et pour ça je te remercie beaucoup ! Merci de nous avoir fait découvrir les spécialités iraniennes. Thibaut, notre superpapa avec son apparence de teenager, blagueur et très sérieux en même temps ! Alexia notre timide du 401.

Je remercie tous les doctorants qui étaient là et qui sont partis quand j'étais en cours de thèse : Khawla ma copine nous étions inséparables, Chen, Pierre, Ugo avec ses « Jalouse ! », Sarah, Wilfried, Alex, Pierre-Stéphane, Camille et tant d'autres...

Et les nouveaux arrivants Tatiana, Philippe.

Ma copine et complice préférée du labo Stéphanie alias Jennifer ou schtroumpfette, avec tes conseils de chimiste, ta présence, nos pauses café après le déjeuner, nos confidences, tu m'en a appris des choses, et tu m'étonneras toujours avec ta culture générale. Un caractère de Xéna la guerrière dans un corps de jeune femme avertie. Pour toutes nos discussions de filles et tous tes conseils en or malgré tes 25 ans. Je sais que tu le vauds bien !

et tant d'autres choses que je n'oublierais pas !

Je n'oublie pas Vincent, merci pour tes passages à mon bureau pour m'encourager et me booster, pour tes allusions... tout le temps, pour tes « arrête Nejla t'es une maman maintenant ! », Ludovic

pour son sourire et nos discussions à la cantine. Merci à Estela, Luis, Bruna et Rafaella pour nos discussions en italien et pour avoir ramené une touche de soleil espagnol et italien.

Merci pour vos talents individuels et collectifs. Je n'oublierais jamais vos productions métisiennes de haut niveau de danse, chant et vos talents d'acteurs pour les chefs d'œuvres « la gym suédoise au 5ième », « les aventures d'Adrien » et « la ferme de Marry B ».

Enfin un très grand merci à mon entourage bienveillant ! Merci à mes parents qui m'ont transmis leurs valeurs et chouchouté de m'avoir encouragé, aidé et guidé vers la voie de la sagesse, à ma sœur et surtout mon frère qui m'a aidé avec mes démarches administratives.

Merci à mes meilleures amies Raouaa et Asma pour leur présence non physique mais morale avec leurs suivis téléphoniques !

Enfin, les deux personnes qui ont une place toute spéciale. Merci à mes deux amours, je vous dédie cette thèse ! J'espère que vous êtes fiers de moi ! Anis mon grand beau-gosse, tu m'as accompagné lors des moments difficiles, encouragé, encadré, aidé quand je n'avais plus ! Sauvé avec Excel quand je n'y arrivais plus ! Tu as su t'organiser pour que je finisse dans de bonnes conditions ! Tu es le meilleur mari au monde ! Le mien ! Tu t'es occupé de la petite frimousse et pour ça aussi tu es le meilleur papa au monde ! Et mon doudou le petit Rayan, le soleil de notre vie, j'espère que les ambitions de ta mère t'encourageront à faire au mieux dans la vie !

Résumé

La Seine est un écosystème fluvial très sollicité et profondément affecté par les activités humaines. L'intensité et la spécialisation de l'agriculture du bassin amont d'une part, les rejets des 12 millions d'habitants de l'agglomération parisienne d'autre part, conditionnent largement le fonctionnement de ce système, dont on attend par ailleurs un certain nombre de services, comme la fourniture d'eau potable, l'évacuation des eaux usées traitées, la navigation, le maintien d'une flore et faune aquatiques diversifiées. Les nouvelles exigences en termes de qualité d'eau, notamment depuis l'entrée en vigueur de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau, ont engendré, depuis une dizaine d'années, des changements majeurs dans les contraintes que l'activité humaine exerce sur l'axe fluvial de la Seine, surtout en ce qui concerne une amélioration spectaculaire du traitement des eaux usées parisiennes, mais aussi sur certains aspects des apports diffus de l'agriculture. Ces modifications ont eu de profondes répercussions sur le fonctionnement du système, nécessitant de revoir nos connaissances sur les différents processus affectant la qualité de l'eau.

Le but de cette thèse, qui allie interprétation de suivis environnementaux, observations de terrain, manipulations au laboratoire et modélisation comme outil d'intégration, est d'actualiser la description et la compréhension du fonctionnement du système Seine, en amont et en aval de l'agglomération parisienne, suite aux changements apparus depuis le début des années 1990 dans le traitement des eaux usées parisiennes essentiellement. Dans une première partie, nous avons établi un bilan des transferts d'azote dans le bassin de la Seine. Des campagnes de prélèvements en profils longitudinaux ont été menées à l'amont et à l'aval de la station d'épuration Seine-Aval pour décrire la dynamique de l'azote et les activités des micro-organismes agissant lors des deux étapes de la nitrification et la comparer aux observations disponibles antérieures à l'implémentation d'un traitement poussé de l'azote dans cette station. Les résultats ont montré que la station d'épuration Seine Aval (step SAV) rejette bien moins d'ammonium et plus d'organismes nitrifiants mais avec un développement plus lent et moins important des communautés qui finalement disparaissent en aval après une vingtaine de kilomètres. La nitrification qui avait ainsi lieu dans la rivière accompagnée d'une désoxygénation dans l'estuaire, se situe désormais en step, de sorte que la basse Seine et son estuaire ne présentent plus de déficit en oxygène dommageable à la vie biologique. Une modélisation simplifiée des concentrations en azote et de la nitrification avant et après la mise en place des traitements de l'azote permet de bien reproduire les tendances passées et présentes.

La deuxième partie du travail concerne le bilan et le rôle du phosphore, dont les apports au milieu fluvial ont été diminués d'un facteur 2.7 depuis le début des années 2000, début de

l'application de la directive cadre sur l'eau. Le rôle de cet élément dans la dynamique algale et l'eutrophisation a aussi été étudié. La mesure expérimentale des paramètres de l'adsorption du phosphore sur la matière en suspension a permis de montrer que ceux-ci sont influencés par les rejets des stations d'épuration mettant en œuvre un traitement poussé du phosphore à l'aide de sels ferriques. Nous montrons par ailleurs, par l'approche de modélisation Seneque-Rivertrahler, que la dynamique de développement des algues est très sensible au processus d'adsorption du phosphore. Les changements apparus depuis une dizaine d'années dans la fréquence et l'intensité des blooms algaux en Seine peuvent sans doute s'expliquer par la réduction de la charge ponctuelle en phosphore dans le milieu. Avec des concentrations en orthophosphates proches de la limitation dans les secteurs amont, une modélisation précise de l'apparition des blooms algaux à l'échelle de tout le bassin versant reste cependant encore difficile actuellement avec les outils mécanistiques que nous avons développés, ne prenant pas en compte les adaptations des multiples espèces à ces nouvelles conditions, mais seulement trois groupes aux caractéristiques physiologiques moyennes.

Au total, les mesures que nous avons rassemblées et les modèles que nous avons mis en œuvre confirment la nette amélioration du fonctionnement biogéochimique de l'axe majeur de la Seine, et de la partie aval de ses principaux tributaires, par rapport à ce qu'il était il y a quelques décennies, suite aux efforts déployés pour réduire les pressions humaines sur l'écosystème fluvial.

Abstract

The Seine river system is an ecosystem under pressure and deeply affected by human activities. Its water quality constitutes a major issue for drinking water supply, navigation, wastewater discharge and biodiversity preservation. But the intensive agricultural system of upstream basins and the wastewater discharges of the Parisian agglomeration with 12 million inhabitants strongly affect the Seine river functioning. The new requirements in term of water quality since the entry into force of the European Water Directive have led to significant changes. Since 2000, 80% of the total phosphorus in wastewater is treated by dephosphatation and, since 2012, 70% of total nitrogen by nitrification and denitrification. These changes have profound implications on the functioning of the Seine system requiring an update of our knowledge of the different processes affecting the nitrogen and phosphorus cycles. The aim of this study, which combines field observation, laboratory experiments and modelling, is to describe and to understand how the Seine system changed upstream and downstream of the greater Parisian area following the improvements in wastewater treatment. In the first part, we provided an overview of nitrogen transfers in the Seine basin. We conducted sampling campaigns in order to describe the dynamics of nitrogen and the activity of two types of organisms acting during nitrification. We also compared our results with the observations before the implementation of nitrogen treatment at the biggest wastewater treatment plant Seine Aval (WWTP SAV). The results proved that the wastewater treatment plant discharges less ammonium and more nitrifiers but with a slower development than before. These communities disappear downstream after 20 kilometers, without causing low oxygen concentrations in the lower Seine and its estuary, as they did before... A simplified modelling of nitrogen concentrations and nitrification before and after the implementation of nitrogen treatment helped to reproduce the past and the present trends.

The second part of the work, concerned the assessment of the fluxes and the analysis of the role of phosphorus, which inputs to the river system have been reduced almost three times since the beginning of the application of the water Framework Directive in the early year 2000.

The role of phosphorus in the determination of algal dynamics and eutrophication was also studied. The experimental measurement of phosphorus sorption characteristics onto suspended solids has shown that particles could be affected by the discharges coming from the WWTP SAV after the introduction of an advanced treatment using ferric salts. We show also by a modelling approach using several models, that the algal growth is very sensitive to adsorption process. The changes in frequency and amplitude of algal blooms observed in the Seine since the last ten years can probably be explained by the reduction of point phosphorus loadings in the environment. The modelling of algal blooms throughout the entire basin remains difficult with

the currently available mechanistic tools. They only take into account three groups with average physiological characteristics instead of all the species present in the new conditions.

Finally, the data and the results collected and the models created, confirm the recent improvements of the biogeochemical functioning of the Seine major branches, compared to the situation a few decades ago, following all the efforts done to reduce human pressure on the river ecosystem.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1. LE BASSIN DE LA SEINE ET LES ENJEUX DE LA QUALITE DE L'EAU	9
1.1. LE BASSIN DE LA SEINE	10
1.1.1. GEOLOGIE DU BASSIN	11
1.1.2. HYDROLOGIE DU BASSIN DE LA SEINE	12
1.1.3. OCCUPATION DU SOL ET POPULATION	13
1.2. L'AXE MAJEUR DE LA SEINE ET LES ENJEUX DE QUALITE D'EAU.	15
1.2.1. VARIATIONS INTER-ANNUELLES DE L'HYDROLOGIE	17
1.2.2. HISTORIQUE DE LA COLLECTE ET DU TRAITEMENT DES EAUX USEES URBAINES	18
1.2.3. EVOLUTION DE LA POLLUTION AGRICOLE ET DE SA GESTION	24
1.2.4. EVOLUTION DES POLLUTIONS PONCTUELLES ET DIFFUSES ET LEUR REGLEMENTATION :	25
1.3. CONCLUSION	26
CHAPITRE 2. CYCLE ET CASCADE DE L'AZOTE DANS LE BASSIN DE LA SEINE	31
2.1. LE CYCLE DE L'AZOTE	32
2.2. LA CASCADE DE L'AZOTE	35
2.3. BILAN DES TRANSFERTS D'AZOTE DANS LE BASSIN DE LA SEINE	37
2.3.1. BILAN DES TRANSFERTS D'AZOTE DANS LA PERIODE 2000-2007	38
2.3.2. LES MODIFICATIONS RECENTES DE LA CASCADE DE L'AZOTE	41
2.4. CONCLUSION	45
CHAPITRE 3. THE RESPONSE OF RIVER NITRIFICATION TO CHANGES IN WASTEWATER TREATMENT (THE CASE OF THE LOWER SEINE RIVER DOWNSTREAM FROM PARIS)	47
3.1 ABSTRACT	48
3.2. INTRODUCTION	49
3.3. MATERIALS AND METHODS	51
3.3.1. STUDY SITE AND LONG-TERM WATER-QUALITY DATA	51
3.3.2. SAMPLING STRATEGY	52
3.3.3. CHEMICAL ANALYSIS	53
3.3.4. MEASUREMENT OF NITRIFYING ACTIVITIES	53
3.4. RESULTS	55
3.4.1. FLUX OF NITROGEN AND MICROORGANISMS DISCHARGED BY THE SAV PLANT (1993–2014)	55
3.4.2. LONGITUDINAL DISTRIBUTION IN INORGANIC NITROGEN AND NITRIFYING ACTIVITIES BY LOW FLOW (2002–2003 vs. 2011–2014)	59
3.4.3. INTERRUPTION OF SAV NITROGEN TREATMENT	62
3.5. DISCUSSION	64
3.5.1. MODELING NITROGEN AND NITRIFYING ORGANISM DYNAMICS	64

3.5.2 LONG-TERM OBSERVATIONS OF WATER QUALITY FOR ACKNOWLEDGING MAJOR CHANGES	67
ACKNOWLEDGEMENTS	70

CHAPITRE 4. CYCLE ET CASCADE DU PHOSPHORE DANS LE BASSIN DE LA SEINE **73**

4.1. LE CYCLE DU PHOSPHORE	74
4.2. LA CASCADE DU PHOSPHORE	76
4.2.1. L'ACCROISSEMENT DES TRANSFERTS DE P DEPUIS LES SOLS AGRICOLES.	78
4.2.2. LES APPORTS URBAINS DE P AUX EAUX DE SURFACE	79
4.2.3. LES TRANSFERTS ET TRANSFORMATIONS DU P DANS LES COURS D'EAU	80
4.2.4. EUTROPHISATION EN MILIEU DULCICOLE ET MARIN	81
4.3. BILAN DES TRANSFERTS DE PHOSPHORE DANS LE BASSIN DE LA SEINE	82
4.3.1. LES SOLS AGRICOLES ET LEUR EROSION	83
4.3.2. LES REJETS URBAINS PONCTUELS DE PHOSPHORE	88
4.3.3. LA CHARGE EN PHOSPHORE DE LA SEINE	89
4.3.4. SPECIATION DU P EN SEINE	92
4.3.5. BILAN DES TRANSFERTS DE P DANS LE RESEAU HYDROGRAPHIQUE DE LA SEINE	96
4.4. CONCLUSION	98

CHAPITRE 5. IMPACT OF HYDRO-SEDIMENTARY PROCESSES ON THE DYNAMICS OF SOLUBLE REACTIVE PHOSPHORUS IN THE SEINE RIVER **99**

5.1. ABSTRACT	100
5.2. INTRODUCTION	101
5.3. MATERIAL AND METHODS	104
5.3.1. MODELED AREA AND PERIOD	104
5.3.2. EXPERIMENTAL PROCEDURES	106
5.3.3. THE HYDRO-ECOLOGICAL MODEL PROSe	108
5.3.4. DETERMINATION OF THE CONSTITUTION OF ORGANIC MATTER IN THE MODEL BOUNDARY CONDITIONS	110
5.3.5. MODEL EVALUATION TOOLS	111
5.4. RESULTS	112
5.4.1. EXPERIMENTAL SRP SORPTION ONTO MSM EQUILIBRIUM CURVE	112
5.4.2. SIMULATION OF THE SORPTION PROCESSES	113
5.5. DISCUSSION	118
5.5.1. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF SORPTION PARAMETERS	118
5.5.2. SENSITIVITY OF SIMULATED SRP CONCENTRATIONS TO LANGMUIR SORPTION ISOTHERM PARAMETERS	119
5.5.3. IMPORTANCE OF THE SIMULATION OF SORPTION PROCESSES IN SRP FATE MODELS	121
5.5.4. IMPROVEMENT OF THE SIMULATION OF THE P CYCLE: ASSESSING A VARIABLE C/P RATIO?	121
5.5.5. P FLUXES IN THE RIVER NETWORK	123
5.6. CONCLUSION	128

CHAPITRE 6. PHOSPHATE SORPTION PROCESSES ON SUSPENDED SEDIMENTS IN THE SEINE RIVER (FRANCE): IMPLICATIONS IN THE CONTEXT OF A STRONG REDUCTION OF P LOADING **131**

6.1. ABSTRACT	132
6.2. INTRODUCTION	134
6.3. SITE STUDY; MATERIALS AND METHODS	136
6.3.1. STUDY SITE	136
6.3.2. SAMPLING STRATEGY	137
6.3.3. CHEMICAL ANALYSIS	138
6.4. RESULTS	142
6.4.1. FLUX OF PHOSPHORUS DISCHARGED BY THE SAV PLANT AND RESULTING P CONCENTRATION IN THE DOWNSTREAM SECTOR (1993–2014)	142
6.4.2. PHOSPHORUS DECREASE AND P CONCENTRATION IN THE UPSTREAM SECTORS	144
6.4.3. PHOSPHORUS SPECIATION	145
6.4.4. THE SORPTION ISOTHERM OF PHOSPHORUS IN SOILS, SUSPENDED SEDIMENTS AND BOTTOM SEDIMENTS	146
6.5. DISCUSSION	148
6.5.1. REDUCTION OF THE P LOADING	148
6.5.2. P ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SUSPENDED SEDIMENTS	149
6.5.3. EXPLORING THE EFFECT OF ADSORPTION ON ALGAL BLOOMS DYNAMICS	149
6.6. CONCLUSION	152
ACKNOWLEDGEMENTS	153
 CHAPITRE 7. EVOLUTION DE LA DYNAMIQUE DU PHYTOPLANCTON DANS LE RESEAU HYDROGRAPHIQUE DE LA SEINE AU COURS DES 20 DERNIERES ANNEES. MODELISATION ECOLOGIQUE AVEC LE MODELE SENEQUE-RIVERSTRAHLER	 155
 7.1. L’EUTROPHISATION	 156
7.2. LES BLOOMS ALGAUX EN SEINE	157
7.2.1. LE DETERMINISME HYDROLOGIQUE DE LA DYNAMIQUE ALGALE	157
7.2.2. LE ROLE LIMITANT DU PHOSPHORE	158
7.2.3. OBSERVATIONS EN PROFIL LONGITUDINAL DE LA DYNAMIQUE ALGALE	159
7.3. LE MODELE SENEQUE-RIVERSTRAHLER:	161
7.3.1. PRINCIPE GENERAUX DU MODELE	161
7.3.2. DESCRIPTION DU MODELE SENEQUE-RIVERSTRAHLER	162
7.3.3. LES DONNEES D’ENTREE DU MODELE	166
7.4. APPLICATION A LA SIMULATION DES BLOOMS ALGAUX EN MARNE ET EN BASSE SEINE	168
7.4.1. SIMULATION DE LA DYNAMIQUE ANNUELLE	169
7.4.2. SIMULATION DE LA DYNAMIQUE INTER-ANNUELLE DU PHYTOPLANCTON, DU PHOSPHORE ET DE LA SILICE	172
7.5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	177
 8. BIBLIOGRAPHIE	 184
 9. ANNEXE	 203

Liste des Figures

Figure 1-1 Coupe schématique du Bassin de Paris (Cavelier et al. 1979)	11
Figure 1-2 Topographie et réseau hydrographique du Bassin versant de la Seine	12
Figure 1-3 Occupation du sol dans le Bassin versant de la Seine	13
Figure 1-4 Densité de population et réseau hydrographique du Bassin versant de la Seine	14
Figure 1-5 Stations de prélèvement dans l'axe principal de la Marne (-350km à 0km) de l'aval des barrages-réservoirs à Saint Maurice (0 km) et dans la basse Seine (0 à 350 km) de Saint Maurice à Tancarville en passant par Paris: Les stations de mesures ou de prélèvements sont identifiées grâce à leur PK soit la distance en km par rapport à la confluence entre le cours d'eau de la Seine et de la Marne (PK=0) dans le sens de l'écoulement de l'eau.	16
Figure 1-6 Suivi du débit à la station de jaugeage Gournay sur Marne (Haut), à la station de jaugeage Austerlitz (milieu) et à Poses-Vernon (Bas) depuis le 01 Janvier 1990 au 31 Décembre 2014. Les courbes rouges correspondent à la période étudiée Source : banque Hydro (http://www.hydro.eaufrance.fr/ et base de données AESN)	17
Figure 1-7 Situation des cinq stations d'épurations des eaux usées parisiennes dans l'agglomération de Paris	18
Figure 1-8 De gauche à droite : Vue aérienne de l'unité de traitement des pollutions phosphorées (Cliché SIAAP), Vue aérienne de la station d'épuration Seine Aval à 40 km en aval de Paris (photo aérienne, Google Earth 2015)	21
Figure 1-9 Evolution de la capacité de traitement à la station Seine Aval (SAV) et dans les autres stations d'épurations additionnées (SAM: Seine Amont, SEC : Seine Centre, SEG : Seine Grésillon)	23
Figure 2-1 Le cycle de l'azote	34
Figure 2-2 La cascade de l'azote	37
Figure 2-3 Flux d'azote dans le réseau hydrographique de la Seine (Billen et al. 2011)	40
Figure 2-4 Chroniques de concentrations en nitrates depuis 1990 à la station Saint Maurice en Marne (en amont de Paris et avant la confluence avec la Seine) et à la station de mesure Paris 12 à Charenton en Seine à l'entrée de Paris après la confluence avec la Seine (moyenne mobile).	42
Figure 2-5 Profils longitudinaux des concentrations en nitrates et ammonium dans la Marne aux Pk de - 400 à 0 et dans la Seine aux Pk de 0 à 400. (a). Avant l'implantation de la nitrification à la STEP Seine Aval (campagne de septembre 2003) (b). Après l'implantation de la nitrification à SAV (campagne de juillet 2010) (c). Après l'implantation de la dénitrification à SAV (campagne d'août 2012)	44
Figure 3-1 Sampling stations in the major branch of the lower Seine River from Paris to Tancarville (km 0 to km 337)	51
Figure 3-2 Changes in nitrite concentrations within a control and the two inhibitors leading to the determination of the nitrification activities at Caudebec 310 km in September 2013. AOA: ammonium-oxidizing activity; NOA: nitrite-oxidizing activity	54
Figure 3-3 Variations in ammonium, nitrite and nitrate fluxes discharged by the SAV treatment plant from 1993 to 2014 (calculated as the difference of fluxes between upstream and downstream stations, represented as squares). The solid line is the floating average (step, 14 months) through the data. Flux estimates from our own measurements on the effluents (circles), and average estimates provided by the managers of the SAV plant (hatched rectangles) are also shown for comparison.	58
Figure 3-4 Longitudinal variations of oxygen, ammonium, nitrite and nitrate concentrations along the lower Seine River and estuary. Comparison of the 2001–2003 and 2011–2014 periods from upstream of Paris, at the confluence with the Marne River (km 0) to Tancarville downstream of the estuary (km 350). SAV wastewater treatment plant is at km 65 and Poses the limit of the estuary at km 202	60
Figure 3-5 Longitudinal variations of oxidizing ammonium and nitrite potentials along the lower Seine river in 2001–2003 and 2012 and 2014.	62
Figure 3-6 Along the Seine River continuum, comparison of ammonium and nitrite concentrations between two WWTP maintenance periods (May 2011 and September 2013) (left panel) and five campaigns carried out in	

2011–2014 during normal WWTP operation and comparison of potential ammonium and nitrite oxidation activities during WWTP maintenance in September 2013 (left panel) and normal operation in 2012 and 2014	63
Figure 3-7 Simulation of oxygen, organic matter, ammonium, nitrite, ammonium and nitrite oxidizing biomass and heterotrophic (organic) activity for the 2001–2003 period (left panel) and 2011–2013 period (right panel) in the Seine River continuum from Paris, at the confluence with the Marne River (km 0) to Tancarville, downstream of the estuary (km 337)	67
Figure 3-8 Observed average nitrification rate in the lower Seine River (km 70 to 300) plotted against the maximum ammonium concentration downstream of Paris since the 1970s. Data from Brion and Billen (2000), Garnier et al. (2006b) and this study. Nitrification rate is defined here as the sum of ammonium and nitrite oxidation rates either measured together or separately. Maximum ammonium concentration is taken here as an indicator of the ammonium input by WWTP.	69
Figure 4-1 Le cycle du phosphore	75
Figure 4-2 Cycle biogéochimique global et cascade du phosphore	77
Figure 4-3 Cycle biogéochimique du Phosphore dans les milieux aquatiques (D'après Némery 2003)	81
Figure 4-4 Schéma des transferts de P sous ses différentes formes entre les sols et les différents secteurs du réseau hydrographique dans le bassin de la Seine	82
Figure 4-5 Bilan des apports de P aux sols agricoles du bassin de la Seine (Garnier et al., 2015 en annexe)	84
Figure 4-6 Tendances de la fertilisation phosphorée en France (Garnier et al. 2015, voir	85
Figure 4-7 Variations des MES en fonction du débit dans les 3 stations de mesure (de haut en bas : Saint Maurice en Marne, Conflans Saint Honorine en Seine et Poses en Seine)	87
Figure 4-8 un cours d'eau en Brie, avant et après mise en place de bandes enherbées	87
Figure 4-9 Reconstitution de l'évolution des apports ponctuels et diffus de phosphore au réseau hydrographique de la Seine de 1984 à 2006 (Garnier et al. 2013c) et de 2008 à 2014 (cette étude).	89
Figure 4-10 Evolution du suivi à long terme des variations de concentrations en orthophosphates dans les 3 stations de mesure (de haut en bas : Saint Maurice en Marne, Conflans Saint Honorine en Seine et Poses en Seine)	91
Figure 4-11 Evolution du suivi à long terme des variations de concentrations en phosphore total dans les 3 stations de mesure (de haut en bas : Saint Maurice en Marne, Conflans Saint Honorine en Seine et Poses en Seine)	92
Figure 4-12 Evolution moyenne du rapport PO_4/P_{tot} sur les profils longitudinaux de la Marne et de la Seine. Indication de la médiane et des premiers et troisièmes quartiles	93
Figure 4-13 Evolution moyenne du rapport PO_4/P_{tot} , PIP/P_{tot} et PIT/P_{tot} sur les profils longitudinaux de la Marne et de la Seine réalisés entre 2010 et 2014. Indication de la médiane et des premiers et troisièmes quartiles	94
Figure 4-14 Evolution de la moyenne des pourcentages de $PO_4/TotP$, $POP/TotP$ et $PIP/TotP$ sur les profils longitudinaux de la Marne (de Larzicourt à St Maurice) et de la Basse Seine (de Bougival à Tancarville).	95
Figure 4-15 Relation entre la teneur en phosphore des suspensions de la Seine et la concentration ambiante en ortho-phosphate (figure de gauche) dans le réseau hydrographique de la Seine dans la période 1995-2003 (courbe rouge) (Billen et al. 2007b) et 2010-2014 (points carrés) et relation entre la teneur en phosphore inorganique des matières en suspensions dans les sols du bassin de la Seine et des matières en suspension dans la Seine (figure de droite) au début des années 2000 (courbe noire) et pour la période 2011-2014 (courbe bleue)	96
Figure 4-16 Comparaison du bilan simplifié des apports de phosphore au réseau hydrographique de la Seine dans la période 1995-2003 et dans la période 2010-2014.	97
Figure 5-1 P cycle simulated by the PROSE model [inspired by Némery (2003) and La Jeunesse (2001)]	102
Figure 5-2 Modelled WWTPs and localization of the monitoring stations used for comparison with results	104
Figure 5-3 Structure of the PROSE model $u(x, y, t)$, $h(x, y, t)$, $P_i(x, y, t)$, and $D_i(x, y, t)$ are the flow velocity, the water height, and the fluxes of particulate species, and dissolved species at the point (x, y) and at time t , respectively. $Q(x, t)$ is the discharge at the x cross section at time t	108

Figure 5-4 Observed and simulated SRP time series at the SIAAP monitoring stations and at Poses control station	114
Figure 5-5 10% (green), 50% (black) and 90% (red) quantiles of observed and simulated SRP concentrations for the 2007-2011 period. The blue, green, yellow and orange areas correspond to the “high”, “good”, “moderate” and “poor” status regarding the European WFD. a) without sorption, b) with sorption. Ablon-Triel=106 km, Triel-Poses=119 km. (color figure online)	117
Figure 5-6 Experimental temporal variograms of observed and simulated SRP time series at the SIAAP monitoring stations and at the Poses control station	118
Figure 5-7 Impact of K_{ps} and P_{ac} sorption parameters on the simulated SRP concentrations at the SIAAP monitoring stations, a low flow periods, b high flow periods	120
Figure 5-8 Simulated versus observed TP concentrations at the SIAAP monitoring stations during a low flow b high flow periods	123
Figure 5-9 P masses (in TP) and fluxes (in kgP day^{-1}) in the water column and sediment layer during a low flow and b high flow periods, upstream and downstream the Seine Aval WWTP. Surface area of the river bed: $1.10 \cdot 10^7 \text{ m}^2$ upstream the Seine Aval WWTP and $2.55 \cdot 10^7 \text{ m}^2$ downstream the Seine Aval WWTP.	126
Figure 6-1 Sampling stations of suspended sediments (1, 2, 4, 5, SAV WWTP, 7, 9, 10, 11) in the Marne and Seine river from Larzicourt to Tancarville. Location of the sampling sites for sediment (6 sites: 3, 4, 6, 7, 8, 9) and soils (S1 to S3) investigated.	137
Figure 6-2 Experiment design to determine sorption characteristics, using an addition of KH_2PO_4 on duplicate samples	140
Figure 6-3 Example of fitting curve (Langmuir formulation) to obtain adsorption characteristics (experiment on suspended sediment at Conflans, August 2012)	141
Figure 6-4 Long term variations in SRP and Total P discharged by the SAV treatment plant from 1993 to 2014 (calculated as the product of river discharge with the difference in concentrations between upstream and downstream stations). The solid line is the floating average (12 months step) over the period covered by the data.	143
Figure 6-5 Long-term variations in SRP, Total P and chlorophyll a concentration at the Poses station (the limit of the Seine River and its estuary) from 1993 to 2014	144
Figure 6-6 Variations in SRP, Total P and chlorophyll a concentrations at the Saint Maurice station from 1990 to 2014 (the red dashed line corresponds to the linear tendency curve)	145
Figure 6-7 SRP, PIP and POP content in total phosphorus (PTOT) in the Marne river and Seine river (Larzicourt, Dormans, Annet, St Maurice and Bougival) upstream and downstream of the WWTP (Conflans, Poissy, Vernon, Poses and Tancarville)	146
Figure 6-8 Trend of maximum adsorption capacity (P_{ac}) and equilibrium half saturation constant (K_{ps}) for suspended solids (top figures) and sediments (bottom figures) from the Marne River to the Seine river	148
Figure 6-9 Idealized model of a 200-km stretch of a 6 th order river.	150
Figure 6-10 Simulation of the longitudinal profile of phosphates, total P and algal biomass in a 200-km stretch of an ideal river (mean conditions of the month of May), with diffuse sources from soil erosion as the only P input, for three values of the P content of eroded soils. -200 to 0 km (pK) for upstream to downstream.	151
Figure 6-11 Sensitivity of algal development (the chlorophyll a concentration reached at the outlet of the ideal river stretch shown in Figure 6.9) towards the values of the P adsorption parameters of suspended solids.	152
Figure 7-1 Evolution du suivi à long terme du débit à Poses et variations interannuelles de chlorophylle a à trois stations de mesure (de haut en bas : Poses et Conflans Saint Honorine en Seine et Saint Maurice en Marne)	158
Figure 7-2 Résultats d’une expérience de limitation par le phosphore. L’activité algale est exprimée en cpm (coup par minute correspondant au carbone radioactif incorporé par les algues par photosynthèse dans une gamme croissante de concentration en oPO_4). Le pourcentage obtenu par le rapport des cpm sur une eau sans ajout et les valeurs du plateau aux plus fortes concentrations en oPO_4 correspond à la limitation, ici 35% pour une eau de St Maurice le 2 mai 2013.	159
Figure 7-3 Variations longitudinales des concentrations en chlorophylle de l’aval du Réservoir Marne (km -350) à St Maurice et de Paris à l’estuaire de Seine, à Tancarville (km +350). Le km 50 correspond à l’aval d’Achères	

(haut). Abondance totale du phytoplancton (10^6 cellules L^{-1}) des principaux groupes du phytoplancton et biomasse de ces mêmes groupes ($mg L^{-1}$ en poids frais). Comparaison des profils de mai 2010 et 2011, avec des débits respectifs de 282 et 184 $m^3 sec^{-1}$	160
Figure 7-4 Variations des débits (à gauche) et des températures (à droite) pour les mois de mars à octobre entre 2007 et 2011 à l'exutoire de la Marne.	161
Figure 7-5 Schéma de principe du fonctionnement du modèle Seneque Riverstrahler. Le modèle hydrologique correspond au filtre récursif d'Eckhardt (Eckhardt 2008)	163
Figure 7-6 Schéma des processus biogéochimiques RIVE pris en compte dans le modèle Seneque-Riverstrahler.	165
Figure 7-7 Découpage utilisé pour les simulations du développement du phytoplancton et des concentrations phosphorées dans l'axe Seine (axe rouge).	168
Figure 7-8 Simulations des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates et phosphore total à Saint Maurice en 2011 (année avec bloom, à gauche) et 2012 (année sans bloom, à droite), avec les différents couples de paramètres Pac et Kps.	170
Figure 7-9 Simulations des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates et phosphore total à Poses en 2012 (année sans bloom, à droite) et en 2011 (année avec bloom, à gauche), avec les différents couples de paramètres Pac et Kps.	171
Figure 7-10 Comparaison de la simulation des variations interannuelles (2000-2014) des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates, phosphore total et silice à Saint Maurice, avec anciens (en rouge) et les nouveaux (en vert) couples de paramètres Pac et Kps.	173
Figure 7-11 Comparaison de la simulation des variations interannuelles des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates, phosphore total et silice à Poses, avec anciens (en rouge) et les nouveaux (en vert) couples de paramètres Pac et Kps.	175
Figure 7-12 Comparaisons des valeurs observées et simulées avec les nouveaux (en vert) et les anciens (en rouge) couples de paramètres d'adsorption en phytoplancton et orthophosphates pour les périodes (2002-2004) et (2012-2014) à Poses.	176
Figure 7-13 Comparaisons des valeurs observées et simulées avec les nouveaux (en vert) et les anciens (en rouge) couples de paramètres d'adsorption en phytoplancton et orthophosphates pour les périodes (2002-2004) et (2012-2014) à Saint Maurice.	177

Liste des Tableaux

Tableau 2-1 Flux de lixiviation des terres arables et des prairies des principaux territoires agricoles du bassin de la Seine à Honfleur (source : compilation des données EuroStat 2006 ; programme EMOSEM)	38
Tableau 2-2 Emissions de N_2O par les stations d'épuration de l'agglomération parisienne	45
Tableau 3-1 Improvement in the performance of the Seine Aval treatment plant at Achères under dry weather since 1970.	52
Tableau 3-2 Estimates of the fluxes of ammonium and nitrifying biomass discharged in 2002–2003 (Cébron et al. 2004) and 2012–2014 (this study) by the SAV treatment plant estimated from direct measurements of nitrogen species and nitrifying biomass in treated wastewater effluents (the average discharging flow was $20\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ in 2002–2003 and $17\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ in 2012–2014).	56
Tableau 3-3 Formalism of oxygen, organic matter, inorganic nitrogen species and nitrifying bacteria dynamics in the Seine River with associated parameter values	65
Tableau 4-1 Récapitulatif des rejets ponctuels de phosphore depuis 1990 à 2011 d'après les études précédentes	88
Tableau 5-1 Minimum discharges ($Q_{\min}$), 10, 50, and 90% discharge quantiles (Q_{10} , Q_{50} , and Q_{90}) and Maximum discharges ($Q_{\max}$) at the Paris gauging station (in $\text{m}^3\text{ s}^{-1}$)	105
Tableau 5-2 Dates of the sampling campaigns	106
Tableau 5-3 Average values and standard deviations(σ) of the POC and DOC concentration measurements during the eight 2010, 2011 and 2012 sampling campaigns. POC: Particulate Organic C, DOC: Dissolved Organic C, TOC: Total Organic C	111
Tableau 5-4 Experimental sorption parameters of soluble reactive P onto mineral suspended matter. P_{ac} : maximal sorption capacity, K_{ps} : half saturation constant of the Langmuir sorption isotherm	112
Tableau 5-5 Langmuir isotherm parameters used in other studies of the literature	113
Tableau 5-6 Statistical criteria of measured and simulated soluble reactive P concentrations for the 2007-2011 period. Low flow: $Q < Q_{50}$, high flow: $Q \geq Q_{50}$ (where Q is the daily discharge at the Paris gauging station and Q_{50} is the median value for the 2007-2011 period).	115
Tableau 5-7 P sources along the simulated network and outflows in kg.Pd-1. SRP: soluble reactive P, PIP: particulate inorganic P, POP: particulate organic P, WWTP: waste water treatment plant, CSO: combined sewer overflow, DW: dry weather.	124
Tableau 6-1 Experimental variations of the method used to determine the sorption parameters of soluble reactive P onto mineral suspended solids	140
Tableau 6-2 Experimental sorption parameters of soluble reactive P onto suspended matter, *bottom sediments and soils.	146
Tableau 7-1 Cinétique des processus liés à la dynamique algale dans Seneque-Riverstrahler	166

Abréviations

DIM R2DS : Domaine d'Intérêt Majeur Réseau de Recherche sur le Développement Sostenable	N ₂ O : oxyde nitreux ou protoxyde d'azote
PIREN-Seine : Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine	NO: oxide nitrique
AESN : Agence de L'Eau Seine Normandie	N ₂ : diazote
SIAAP : Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne	BAC: biomasse de bactéries hétérotrophes
SEDIF: Syndicat des Eaux d'Ile de France	NIT: Biomasse nitrosante
CORPEN : Comité d'ORientation pour des Pratiques agricoles respectueuses de l'Environnement	NAT : Biomasse nitratante
DRIEE : Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Energie	AMO : ammonium mono-oxygénase
DCE : Directive Cadre sur l'Eau	AOB : Bactéries ammonium oxydantes
PAC : Politique Agricole Commune	AOA : Archées ammonium oxydantes
Emosem : Ecosystem Models as Support to Eutrophication Management	OM : Organic matter
Step : Station d'épuration	P: Phosphore
WWTP: Waste Water Treatment Plant	PIP : phosphore inorganique particulaire
SAM: Seine Amont	SRP, PRS : phosphore réactif soluble
SEC: Seine Centre	POP: Phosphore organique particulaire
SEG: Seine Grésillon	POC, COP: carbone organique particulaire
SAU: Surface Agricole Utile	PO ₄ ³⁻ : orthophosphates
SAV : Seine Aval	TP: Phosphore total
N: azote	TOC : Carbone organique total
NH ₃ : ammoniaque	DOP: phosphore organique dissous
NH ₄ ⁺ : ammonium	POC : carbone organique particulaire
NO ₂ ⁻ : nitrite	BOD : Biochemical Oxygen Demand
NO ₃ ⁻ : nitrate	POM: Particulate Organic Matter
	DOM: Dissolved Organic Matter
	KH ₂ PO ₄ : Potassium dihydrogen phosphate
	MES: Matières En Suspension
	MSM: Mineral Suspended Matter
	SS: Suspended Sediments
	CSOs: Combined Sewer Overflows

Introduction générale

1. Le fonctionnement des systèmes aquatiques et ses perturbations

Le fonctionnement biogéochimique d'un cours d'eau est lié à de nombreux processus biotiques et abiotiques. Il est défini par l'équilibre des fonctions de production primaire, et de respiration, mais aussi, dans ces milieux très ouverts que constituent les rivières, par les échanges multiples avec les milieux amont et aval, comme avec les milieux terrestres du bassin versant. Le phosphore (P) et l'azote (N) constituent deux nutriments majeurs contrôlant la production primaire en milieu aquatique. La perturbation de leurs cycles naturels, et en particulier l'apport excessif de ces nutriments, peut entraîner des modifications du fonctionnement de ces systèmes. Dès le début de l'ère industrielle, les cycles du phosphore et de l'azote ont été profondément modifiés par les activités industrielles et agricoles (Smil 1999; Galloway et al. 2004; Sutton et al. 2011; Billen et al. 2013). En effet, depuis la mise au point du procédé Haber-Bosch en 1909, la possibilité de la conversion industrielle du diazote atmosphérique en ammoniacque puis en acide nitrique a permis un développement considérable des engrais azotés qui ont changé radicalement la manière de fertiliser les sols basée antérieurement sur la complémentarité culture-élevage. La multiplication par cinq de la fixation d'azote atmosphérique par rapport au cycle naturel en Europe (Sutton et al. 2011) a conduit à une contamination nitrique généralisée des eaux superficielles et souterraines, à l'eutrophisation des eaux douces et des zones marines côtières, à une pollution atmosphérique préoccupante et à la destruction de la couche d'ozone suite à l'accroissement des émissions de N_2O , qui contribue en outre à l'effet de serre (Sutton et al. 2011). De même que pour l'azote, l'agriculture moderne a profondément perturbé le cycle du phosphore en milieu continental et de façon plus générale, les flux de phosphore circulant entre la lithosphère, les sols et l'hydrosphère. La principale cause de perturbation résulte de l'utilisation des superphosphates (orthophosphates solubles) comme fertilisants. La consommation mondiale d'engrais a connu une importante croissance au cours des dernières décennies passant de 21.10^6 tonnes en 1970 à environ 50.10^6 tonnes en 2012. Compte tenu des besoins de l'agriculture des pays en voie de développement et émergents, cette consommation ne fera qu'augmenter d'ici 2050, les prévisions de 2020 étant déjà de 70 millions de tonnes. Actuellement, trois-quarts du flux de phosphore amenés chaque année à l'hydrosphère par le cycle de l'eau proviennent de ce qu'a extrait l'homme des roches phosphatées de la lithosphère pour produire des engrais chimiques (Ramade 2014). La majorité de ce phosphore utilisé comme engrais chimique est immobilisée dans les sols par des éléments tel que le calcium qui fixent cet élément. Cependant une partie de cet excès de phosphore est constituée par des phosphates solubles qui sont entraînés dans les eaux continentales et jouent un rôle majeur dans le phénomène de dystrophisation. La volonté de s'orienter vers une agriculture plus

durable, utilisant moins d'intrants, respectant la qualité des eaux superficielles et souterraines et donnant lieu à moins d'émissions de polluants dans l'environnement commence à s'afficher.

Les activités modernes et l'urbanisation ont, elles aussi, contribué à l'évolution des rejets anthropiques augmentant ainsi les charges d'azote et de phosphore dans les réseaux de collecte des eaux usées (Heathwaite et al. 1996; Billen et al. 1999; Garnier et al. 2002) puis dans le milieu aquatique. La part des flux d'azote et de phosphore par rapport aux flux totaux liés aux activités humaines étaient en constante augmentation (Billen et al. 2007a). Les rejets de stations d'épurations constituaient avant le principal rejet ponctuel de pollution vers les rivières (Armon and Starosvetsky 2015).

Le transfert de ces nutriments en excès vers les rivières entraîne le phénomène d'eutrophisation. Ce phénomène se définit par un développement algal excessif dans un milieu aquatique (Ryther and Dunstan 1971; Garnier et al. 1998; Billen et al. 1999; Smith 2003; ; Neal and Heathwaite 2005; Billen and Garnier 2009; Howarth et al. 2011). Ces développements se manifestent aussi bien dans les grandes rivières (Meybeck 1982; Schneider and Lindstrøm 2011; Ouyang et al. 2013) que dans les zones côtières (Turner and Rabalais 1994; Lancelot et al. 2007; Howarth et al. 2011; Conley et al. 2011; Rabalais et al. 2014) par des pics de fortes biomasses algales appelés blooms algaux.

Ces efflorescences impactent négativement la qualité de l'eau et l'utilisation des eaux de surface pour la production d'eau potable, ainsi que la qualité des écosystèmes dulcicoles et marins (Diaz and Rosenberg 2008; Smith 2003; Dodds et al. 2008).

Diminuer l'impact des activités humaines sur le fonctionnement biogéochimique des cours d'eau a été une préoccupation majeure des scientifiques et des gestionnaires des ressources en eau au cours des trois dernières décennies. Des progrès considérables ont été réalisés ; des problèmes importants subsistent encore. C'est dans cette problématique générale que s'intègre cette thèse.

2. Le cas de la Seine

L'axe majeur de la Seine, de la confluence avec la Marne à l'entrée de l'estuaire à Poses, est un écosystème fluvial à la fois très sollicité et profondément affecté par les activités humaines.

L'intensité et la spécialisation de l'agriculture du bassin amont d'une part, les rejets des 12 millions d'habitants de l'agglomération parisienne d'autre part, conditionnent largement le fonctionnement de ce système, dont on attend par ailleurs un certain nombre de services, comme la fourniture d'eau potable, l'évacuation des eaux usées, la navigation, le maintien d'une faune aquatique diversifiée. Il y a encore une vingtaine d'années, la Seine était périodiquement soumise à des épisodes d'anoxie liés aux rejets d'effluents urbains imparfaitement traités ; elle était en permanence le siège d'une activité nitrifiante métabolisant les rejets d'ammonium et

consommant l'oxygène, ainsi que de blooms algaux aux conséquences néfastes en matière de qualité de l'eau (Garnier et al. 1999a, Garnier et al., 1999b, Billen et al., 2007). Les charges de nutriments azotés et phosphorées exportées vers la mer étaient la cause d'une importante eutrophisation des zones côtières de la Manche et de la Mer du Nord (Lancelot et al. 2011).

Depuis quelques années, des changements majeurs sont intervenus dans les contraintes que l'activité humaine exerce sur l'axe fluvial de la Seine, tant en ce qui concerne une amélioration spectaculaire du traitement des eaux usées parisiennes, que certains aspects des apports diffus de l'agriculture. Ces changements ont induit une profonde modification des cycles de l'azote et du phosphore dans la Seine fluviale. Les stations d'épuration retiennent aujourd'hui 80% du phosphore des rejets urbains grâce à l'implantation d'une étape de clarifloculation depuis 2000, ce qui, joint à la substitution des polyphosphates des poudres à lessiver, a conduit à limiter largement la charge de la Seine en cet élément. D'autre part, la généralisation des bandes enherbées et des couvertures hivernales dans les bassins ruraux amont a conduit à limiter significativement les apports de matière en suspension issus de l'érosion des sols arables. En matière de traitement de l'azote, les stations d'épuration de l'agglomération parisienne traitent maintenant par nitrification l'ammonium des eaux usées. Elles rejettent donc beaucoup moins d'ammonium, mais apportent des nitrates et des nitrites. La dénitrification de ces nitrates n'est complète que depuis la fin de l'année 2012, suite à l'implantation d'une filière de dénitrification. Les apports de nitrates des bassins agricoles amont restent quant à eux stationnaires ou en légère diminution.

Ces modifications ont eu de profondes répercussions sur le fonctionnement de l'écosystème fluvial, tant en matière d'eutrophisation que de transformation de l'azote.

Les efflorescences algales étaient un phénomène récurrent au printemps dans la Seine et la Marne. Leur déclenchement est généralement contrôlé par la baisse du débit après les hautes valeurs hivernales. Ces efflorescences impactent négativement la qualité de l'eau et l'utilisation des eaux de surface pour la production d'eau potable, ainsi que la qualité des écosystèmes dulcicoles et marins (Diaz et Rosenberg, 2008, Glibert et al, 2008, Justic et al, 1995).

Dans un contexte de réduction du phosphore, cet élément peut désormais constituer un facteur limitant de la croissance algale dans les eaux de la Seine, et pas seulement en amont comme c'était le cas auparavant (Garnier et al. 2000).

En ce qui concerne l'azote, les teneurs en nitrates, surtout liées aux apports diffus agricoles, ne montrent pas de tendance nette à la diminution dans la Marne et la Seine, mais l'ammonium, d'origine principalement urbaine, a sensiblement diminué suite à l'achèvement du programme de mise aux normes des stations d'épuration. La nitrification, qui constituait le premier facteur

d'altération de la qualité de l'eau dans la Basse Seine par la consommation d'oxygène qu'elle engendrait, se retrouve très fortement diminuée. Par contre, les teneurs en nitrites, déclassantes pour la qualité des eaux, semblent plus élevées qu'auparavant. Avant la mise aux normes de la station d'épuration, cette nitrification était due tant à l'ensemencement en bactéries nitrifiantes par la station d'épuration d'Achères qu'à la croissance des bactéries nitrifiantes en Basse Seine (Cébron et al. 2005).

Dans ce contexte de changements récents des conditions d'apports de nutriments, il apparaît donc nécessaire de refaire le point sur notre compréhension des processus d'apports, de transfert et de transformation des nutriments dans le milieu fluvial, particulièrement dans les secteurs aval de la Seine. En effet, les modèles mis au point dans les années 1990 notamment pour prévoir les blooms algaux récurrents au printemps en amont et en aval de Paris, se révèlent aujourd'hui incapables de prévoir la baisse du niveau de ces blooms et les fréquentes années sans bloom observées depuis quelques années. De même, les concentrations en nitrites, peu examinées en regard de l'ammonium et du nitrate qui dominaient les formes de l'azote, sont désormais une préoccupation importante en aval des rejets de la station d'épuration (STEP) Seine-Aval.

3. Objectifs et plan de thèse

L'objectif de cette thèse est de mieux **comprendre les réactions de l'écosystème face à l'évolution récente des pressions anthropiques, particulièrement celles liées aux progrès de l'épuration des eaux usées parisiennes, pour mieux cerner la dynamique des processus liés aux transformations de l'azote et au développement des populations des algues planctoniques.** Ce travail s'articule autour de deux problématiques principales :

(I) La problématique des transformations de l'azote.

Il s'agit surtout, d'après un panorama général des transformations de l'azote en Seine et de leurs modifications récentes, de l'étude des activités nitrifiantes des bactéries dans le milieu en relation avec les formes de l'azote, et la comparaison de leurs résultats avec ceux publiés pour les conditions antérieures à l'implantation des traitements de nitrification et de dénitrification en Seine à la station d'épuration Seine Aval (SAV).

(II) La problématique du phosphore et de l'eutrophisation.

Nous avons cherché à caractériser le processus d'adsorption du phosphore sur les matières en suspension afin de prévoir la biodisponibilité du phosphore en relation avec la croissance du phytoplancton. Ceci nous a amené à développer et à modifier des modèles permettant de simuler l'évolution du phytoplancton et ses conséquences en matière de qualité des eaux dans le nouveau contexte de l'épuration des eaux usées urbaines et de l'agriculture du bassin de la Seine.

- Le manuscrit présenté comporte ainsi 7 chapitres :
- Dans un premier temps, nous nous consacrons à la description de la zone d'étude **(Chapitre 1)**, des différents changements apparus dans le traitement de l'eau en station d'épuration dans le bassin de la Seine, des pressions anthropiques pouvant affecter la qualité de l'eau et de la réglementation dans le cadre du suivi de la qualité de l'eau. Dans la première partie, la dynamique de l'azote est traitée par un bilan de transfert de l'azote du bassin versant à la zone côtière. Nous montrons la complexité du cycle et de la cascade de l'azote, et les changements qui y sont intervenus depuis les dernières décennies **(Chapitre 2)**. Nous présentons ensuite les résultats de nos diverses campagnes de mesures effectuées pour caractériser la dynamique du processus de nitrification avant et après l'implémentation des traitements de l'azote dans la plus grande station d'épuration Parisienne (SAV). Une modélisation des différentes

concentrations des nutriments azotés ainsi que des activités nitrifiantes a été développée **(Chapitre 3)**.

- La deuxième partie est consacrée à la dynamique du phosphore et à celle du phytoplancton. Elle comporte un premier chapitre **(Chapitre 4)** dans lequel la dynamique du phosphore est détaillée avec l'établissement d'un bilan du transfert de flux du bassin vers la zone côtière pour les périodes antérieures et postérieures au traitement du phosphore en station d'épuration. Ce bilan traite des flux diffus et ponctuels dans le bassin de la Seine appliqués par les bassins agricoles amont d'une part (flux diffus) et d'autre part par les stations d'épurations parisiennes (flux ponctuels). La modélisation, à l'aide du modèle Prose, des processus hydrosédimentaires dans le tronçon de Seine entourant l'agglomération parisienne pour différentes conditions hydrologiques (hautes eaux ou basses eaux) a montré l'importance cruciale d'une prise en compte précise de la cinétique d'adsorption des ortho-phosphates sur les matières en suspension **(Chapitre 5)**. Ceci nous a conduits à étudier expérimentalement cette cinétique, décrite selon le formalisme de Langmuir basé sur une relation hyperbolique à deux paramètres **(Chapitre 6)**. Un modèle simplifié nous a permis de voir l'effet de la variation des deux paramètres de l'adsorption sur le développement du phytoplancton dans une rivière. La prise en compte de nouveaux paramètres d'adsorption du phosphore dans le modèle SENEQUE\Riverstrahler ont permis d'améliorer la simulation de la dynamique du phytoplancton dans le réseau hydrographique à une échelle interannuelle de 2000 à 2014, sans toutefois qu'une simulation parfaitement fidèle puisse être obtenue à ce stade à l'échelle de l'ensemble du réseau hydrographique **(Chapitre 7)**.

1

Le bassin de la Seine et les enjeux de la qualité de l'eau

Les fleuves sont des écosystèmes qui subissent d'importantes perturbations associées aux actions anthropiques. Comme l'agriculture et les usages domestiques et industriels, les impacts des grands aménagements, des politiques de gestion y contribuent aussi fortement. La Seine est l'une des principales rivières les plus étudiée dans territoire français depuis les débuts du programme PIREN-Seine en 1989 (Meybeck et al. ,1998, Garnier et Mouchel, 1999, Billen et al. 2007 et Bellanger et Pineau 2011). Le bassin de la Seine est l'un des plus densément peuplé en France, comprenant la mégapole parisienne qui concentre les 2/3 de la population du bassin; l'agriculture y est l'une des plus productives d'Europe. Au cours de ces 25 années, la qualité de l'eau de la Seine a été profondément modifiée, Dans ce chapitre, une description de la géographie du bassin est réalisée. L'évolution des pressions anthropiques au cours des 25 dernières années est analysée. Un zoom est fait en suite sur les différents changements apparus dans le traitement en stations d'épuration.

1.1. Le bassin de la Seine

La Seine est le second plus long fleuve français. Il se jette dans la Manche au niveau du Havre. Son bassin versant s'étend sur une surface de 67500 km². Le système Seine représente 23000 km de cours d'eau au travers desquels s'écoulent 14 milliards m³ d'eau par an. La Seine prend sa source à 471 m d'altitude sur le plateau de Langres (Champagne-Ardenne) et s'écoule sur 776 km jusqu'à son embouchure Normande. Ses principaux affluents (Aube, Marne, Yonne, Oise, Eure) ont un régime hydrologique similaire à celui de l'axe Seine avec des débits maximaux en hiver (2280 m³.s⁻¹ à Poses en 2001) et des étiages en été (145m³.s⁻¹ en 1996) (Passy 2012).

Le bassin de la Seine représente 12% du territoire national avec une population de 17.5 millions soit plus du quart de la population française (2011) (GIP Seine-Aval 2013).

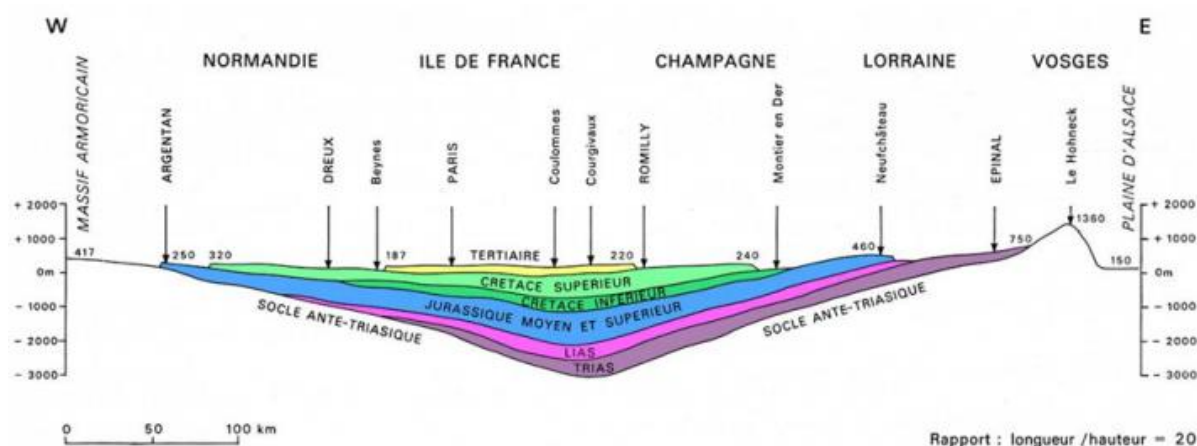


Figure 1-1 Coupe schématique du Bassin de Paris (Cavelier et al. 1979)

1.1.1. Géologie du bassin

Le bassin versant de la Seine est presque entièrement situé dans le Bassin sédimentaire parisien. La géologie, le relief, le climat du bassin de la Seine présentent une forte homogénéité comparée à celles des autres grands bassins français. La composition géologique du bassin est largement dominée par des roches sédimentaires carbonatées (Figure 1.1) et sont organisées par auréoles concentriques dont l'altitude tend à augmenter quand on s'éloigne du Centre du Bassin, s'étageant du Tertiaire supérieur (Miocène) au début du Secondaire (Trias) et s'appuyant sur des massifs anciens (socle) (Guerrini et al. 1998). Comme les principaux affluents de la Seine (Yonne, Aube, Marne, Aisne et Oise) recoupent plusieurs de ces auréoles sédimentaires, leurs sous-bassins présentent une composition lithologique relativement homogène (Guerrini et al. 1998; Pomerol 2000). Ce bassin sédimentaire est caractérisé par un empilement de formations à faible pente convergeant vers le centre. Les roches sédimentaires affleurantes sont composées de calcaires, marnes, craies, argiles, sables quartzeux et grès, alternant des terrains perméables et imperméables qui influencent les écoulements de surface (Viennot et al. 2009a). Le relief du Bassin est peu accidenté avec des altitudes généralement inférieures à 300 m (Figure 1.2) dépassant rarement 500 m sauf dans le Morvan où elles culminent à 900 m. Seul 1% du bassin dépasse l'altitude de 550m. Ces altitudes modérées expliquent les faibles pentes des cours d'eau (0.01 à 0.03 m / 100m), qui coulent globalement vers l'ouest en incisant les cuestas orientales, puis les plateaux du centre du bassin (Beauce, Brie et Picardie) avant de méandrer dans les plaines alluviales, notamment à l'aval de Paris. Les sols, actuellement présents sur une grande moitié Ouest du bassin de la Seine, se sont formés à partir d'une couverture de limons et d'argiles quaternaires d'origine éolienne qui recouvrent les formations géologiques. En général, ils sont pourvus de bonnes capacités de rétention d'eau, qui contribuent à réguler le débit des

rivières, en association avec une contribution importante des aquifères (dont le drainage vers les rivières constitue le débit de base).

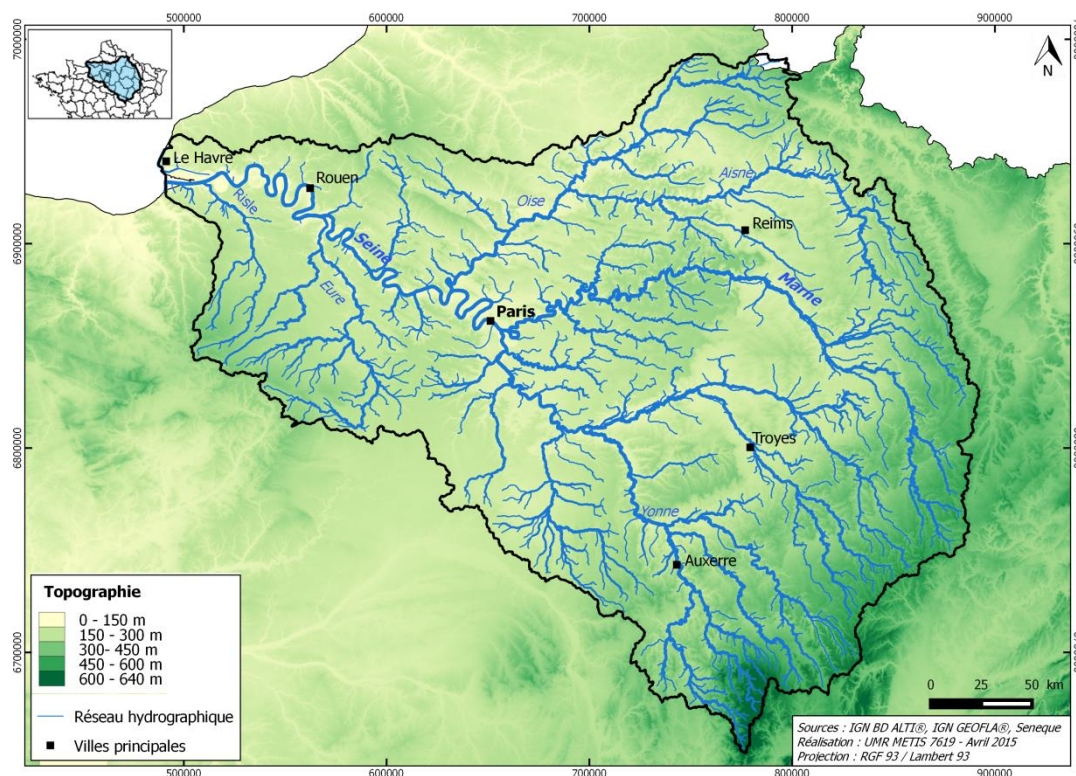


Figure 1-2 Topographie et réseau hydrographique du Bassin versant de la Seine

1.1.2. Hydrologie du Bassin de la Seine

Le Bassin de la Seine est sujet à un climat tempéré et humide avec une pluviométrie bien répartie au cours de l'année (Ducharne et al. 2003). Les précipitations varient des régions côtières au Nord-Ouest vers les reliefs du Sud-Est. Un apport constant d'humidité par les vents d'Ouest issus de l'océan atlantique précipite énormément sur les régions côtières du Nord-ouest (Normandie avec une pluviométrie de 800 à 1100 mm.an⁻¹) puis sur les reliefs Sud-Est du bassin (pluviométrie supérieure à 800 mm.an⁻¹ pouvant atteindre 1300 mm.an⁻¹ dans le Morvan). Les plateaux du centre ont une pluviométrie sensiblement plus faible, entre 550-850 mm.an⁻¹, car les vents d'Ouest humides ne rencontrent pas d'obstacles liés au relief. La pluviométrie moyenne annuelle sur le bassin (1970-2004) est de 745 mm.an⁻¹ avec une évapotranspiration potentielle de 759 mm.an⁻¹ (Viennot et al. 2009a).

Les principaux cours d'eau du Bassin ont un régime hydrologique pluvial-océanique avec des débits moyens de 5 à 10 L.s⁻¹.km⁻² et des maximums à 40 L.s⁻¹.km⁻² lors des plus grandes crues

(Guerrini et al. 1998). Ce régime hydrologique est marqué par de hautes eaux hivernales et des étiages estivaux. Sur les 25 dernières années, les débits moyens à l'exutoire sont de $527 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à Poses. D'un point de vue quantitatif, ce sont plutôt les crues, et leur cortège d'inondations dans le bassin, qui suscitent les plus vives craintes. Ainsi, les crues de 1910 et 1955 ont causé d'importants dommages à Paris. En revanche, celle de 2001 a pu être contenue grâce à la régulation des barrages-réservoirs. La crue de janvier 1910 a constitué le facteur déclencheur d'une politique d'envergure pour la régulation du débit de la Seine qui a conduit à la construction de barrages-réservoirs à l'amont du bassin. Les trois principaux barrages-réservoirs ont été construits depuis 1966, en dérivation de la Seine (1966), de la Marne (1974) et de l'Aube (1991) pour écrêter les crues et modifier les débits à l'aval (Guerrini et al. 1998). Les trois retenues ont une capacité de stockage maximale de 725 Mm^3 qui permet de soutenir l'étiage en fin d'été et en automne, à raison de $60 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, ce qui peut représenter le double du débit d'étiage naturel à Paris lors des années sèches (Garnier et al. 1998).

1.1.3. Occupation du sol et population

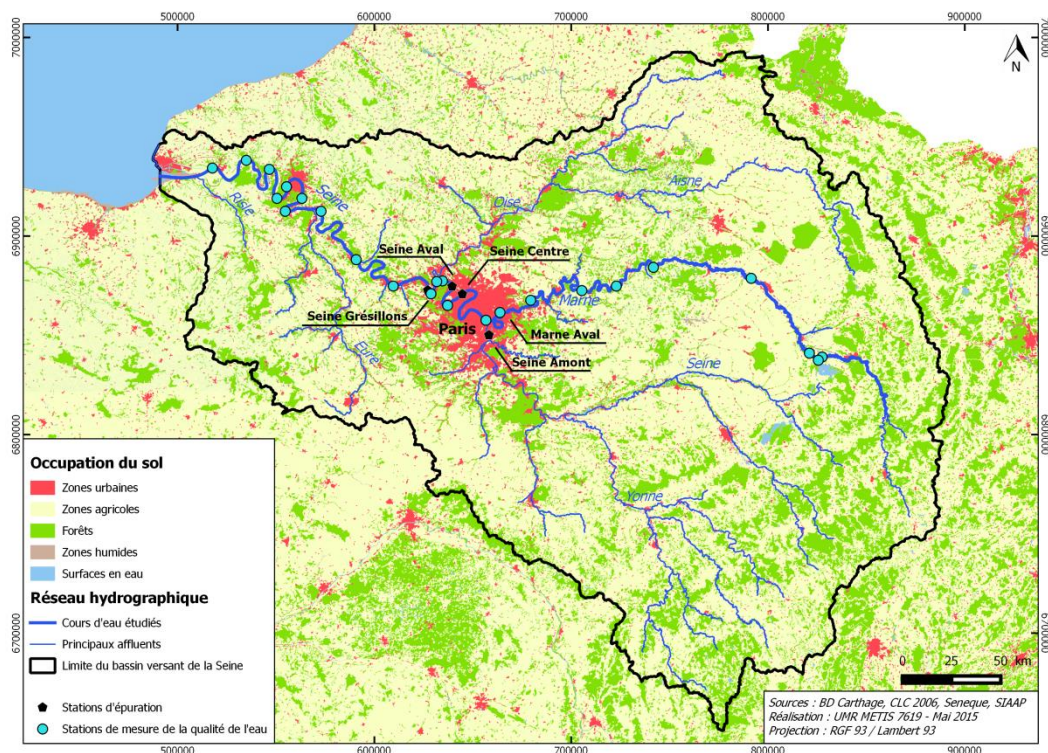


Figure 1-3 Occupation du sol dans le Bassin versant de la Seine

L'occupation du sol dans le Bassin de la Seine en 2006 se répartit entre 52% de terres arables, 12% de prairies permanentes, 24% de surfaces forestières, 6% de surfaces urbanisées et 6%

d'autres occupations du sol (plans d'eau, divers,...) (Figure 1.3). Le bassin regroupe 15% des exploitations agricoles françaises et 23% de la SAU du territoire National (Benoit 2014). L'agriculture du Bassin de la Seine est la plus productive qui soit en France. La taille moyenne des exploitations atteint 68 ha contre 42 ha en moyenne nationale.

L'agriculture représente la principale activité dans le Bassin de la Seine en terme de surface puisqu'elle couvre à elle seule plus de 60% du territoire (Schott et al. 2009). L'utilisation des sols est dominée par des exploitations de grandes cultures (Billen et al. 2007). Les cultures majoritaires sont le blé, l'orge, le maïs et le colza avec un recouvrement de ces cultures de plus de 60% de SAU dans presque tous les départements du bassin (Agreste 2013).

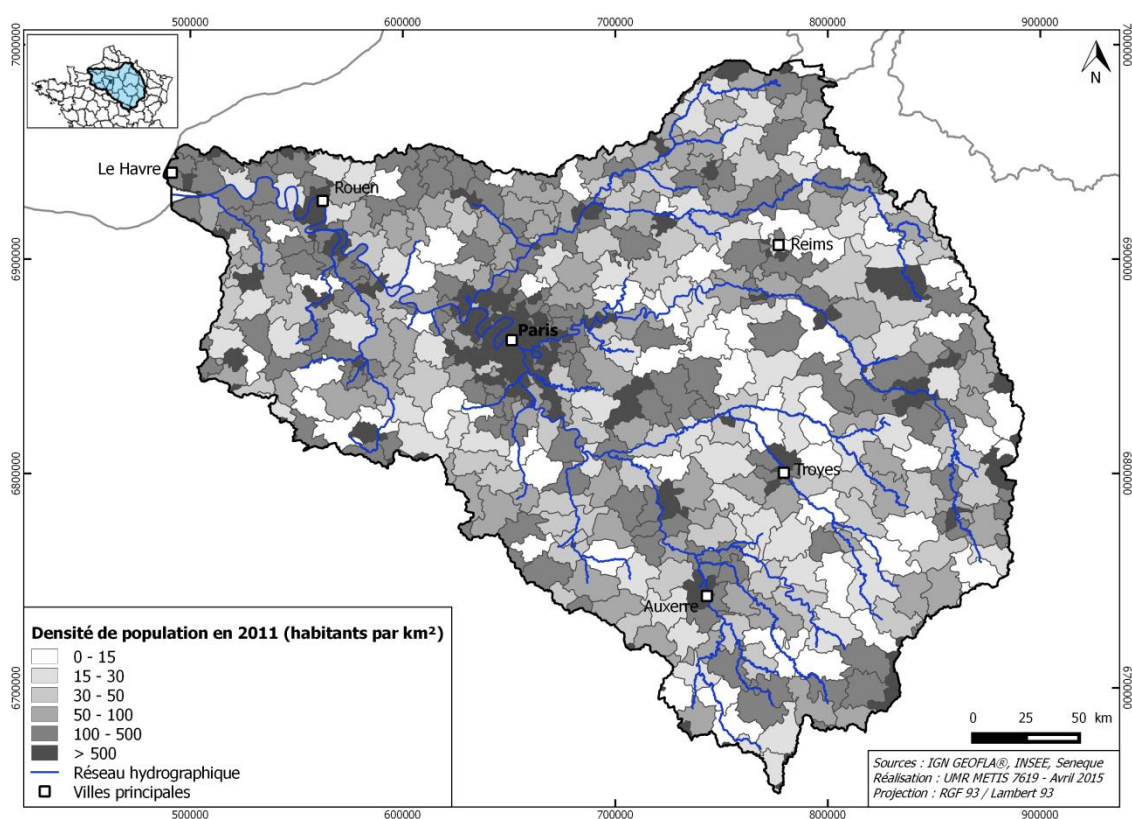


Figure 1-4 Densité de population et réseau hydrographique du Bassin versant de la Seine

En 1998, Guerrini et al. estiment la population du Bassin de la Seine à 16.6 millions d'habitants dont 10 millions sont concentrés dans l'agglomération Parisienne. Ces 10 millions représentent 20% de la population française concentrés sur 0.5% de la surface totale du pays. La distribution de la population est très déséquilibrée dans le Bassin car sur les 2500 km² de la région Parisienne vivent 10M d'habitants et sur les 65000 km² du restant du bassin il n'y a qu'environ 7M.

La répartition de la densité de population est très hétérogène dans le Bassin de la Seine (Figure 1.4) avec une concentration importante au niveau des grandes villes et en particulier au niveau des cours d'eau (85.5% de la population vit en zone urbaine contre 14.5% en zone rurale). En moyenne, la densité de population est de plus de 200 hab.km⁻² (Figure 1.4) (le double de la moyenne nationale)(Billen et al. 2009). Cette population se concentre dans l'agglomération Parisienne et le long de l'axe principal de la Seine en aval de Paris, ainsi que dans l'estuaire de Rouen jusqu'au Havre. En Ile-de-France, on atteint rapidement des densités de 500 hab.km⁻². Cette répartition conduit à l'application de fortes pressions anthropiques sur les rivières à faible débit tel que la Bièvre, le Croult et l'Yvette.

De plus, l'urbanisation favorise le ruissellement urbain au niveau des surfaces imperméabilisées, et donc entraîne toutes les pollutions qui vont par la suite rejoindre soit, le réseau d'assainissement, soit en cas de fortes précipitations le milieu naturel au niveau des déversoirs d'orage.

1.2. L'axe majeur de la Seine et les enjeux de qualité d'eau.

En raison de l'extrême concentration de la population dans l'agglomération parisienne, c'est le secteur de la Basse Seine qui concentre les enjeux les plus importants en matière de qualité de l'eau. Ces enjeux concernent à la fois l'effet des rejets urbains concentrés dans ce secteur, mais dépendent aussi de la qualité de l'eau en provenance du bassin amont où domine l'agriculture. C'est pourquoi nous avons centré notre étude sur le linéaire de rivière s'étendant d'abord, sur la Marne, depuis Larzicourt à 340 km en amont de la confluence avec la Seine, au niveau du réservoir (Lac du Der-Chatecoq), puis sur la Seine jusqu'à la zone estuarienne à Tancarville 337 km en aval. (Figure 1.5).

Nous considérerons le tronçon de Marne comme représentatif des processus qui se déroulent dans les 3 grands tributaires qui convergent au centre du bassin parisien et dont la qualité est conditionnée surtout par l'agriculture du bassin. La Seine en aval de Paris est, par contre, très dépendante des apports d'eaux usées dont le traitement en station d'épuration a très considérablement évolué au cours des dernières décennies, comme nous allons le voir ci-dessous.

Notre étude couvre la période 2010-2014 au cours de laquelle nous avons réalisé nos propres mesures de terrain. Nous cherchons cependant à les mettre en perspective tant par rapport aux changements intervenus en matière de gestion de la pollution urbaine et agricole que par rapport aux variations des conditions hydrologiques.

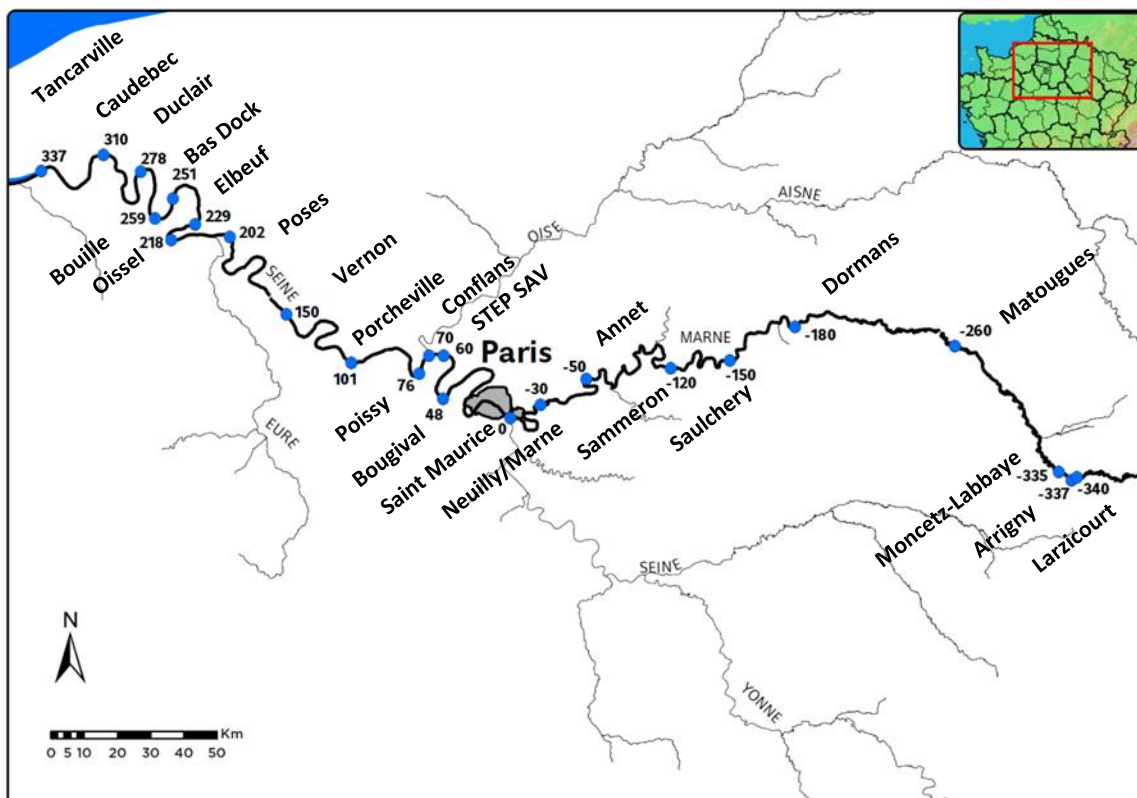


Figure 1-5 Stations de prélèvement dans l'axe principal de la Marne (-350km à 0km) de l'aval des barrages-réservoirs à Saint Maurice (0 km) et dans la basse Seine (0 à 350 km) de Saint Maurice à Tancarville en passant par Paris: Les stations de mesures ou de prélèvements sont identifiées grâce à leur PK soit la distance en km par rapport à la confluence entre le cours d'eau de la Seine et de la Marne (PK=0) dans le sens de l'écoulement de l'eau.

1.2.1. Variations inter-annuelles de l'hydrologie

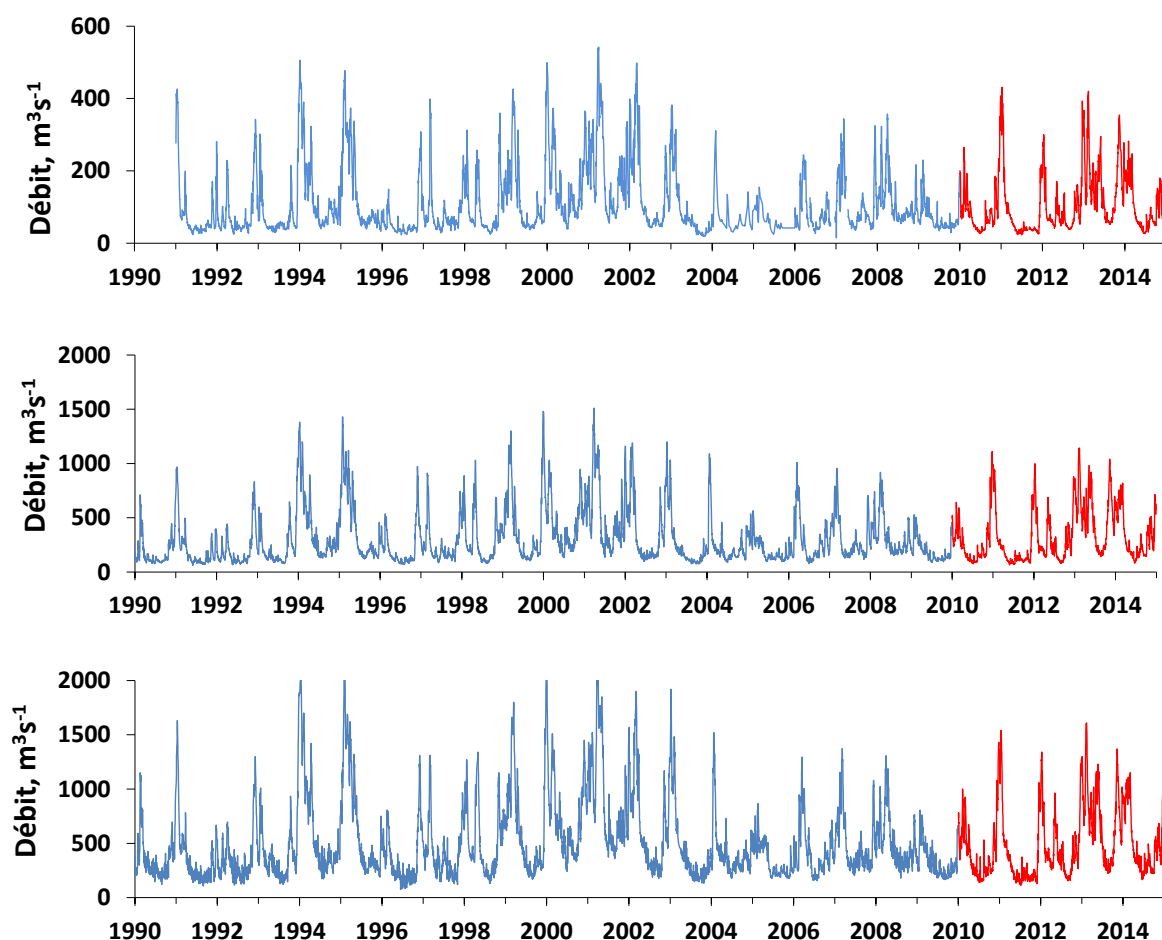


Figure 1-6 Suivi du débit à la station de jaugeage Gournay sur Marne (Haut), à la station de jaugeage Austerlitz (milieu) et à Poses-Vernon (Bas) depuis le 01 Janvier 1990 au 31 Décembre 2014. Les courbes rouges correspondent à la période étudiée Source : banque *Hydro* (<http://www.hydro.eaufrance.fr/> et base de données AESN)

Durant notre période d'étude (2010-2014) les débits journaliers moyens de la Seine à la station de mesure Austerlitz ont été de $325 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (contre $302 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ sur la période 1990-2014) et de $488 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ à Vernon (contre $496 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ sur la période 1990-2014) ; les débits de la Marne à la station Gournay sur Marne (à l'amont de la confluence Marne-Seine) sont en moyenne de $106 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (contre $109 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ sur la période 1990-2014). Cette courte période d'étude est bien représentative des variations de débit des 25 dernières années. L'année la plus sèche de la période d'étude est celle de 2010 avec un débit moyen de 180 et $91 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ en Seine et Marne respectivement, atteignant un maximum de $1110 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ en Seine et de $407 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ en Marne, avec une faible variation des débits. Les années 2012 et 2013 sont, au contraire, marquées par une forte variabilité des débits journaliers (Figure 1.6). Les étiages des années 2010 et 2011

semblent plus sévères que ceux des années précédentes avec des débits minimaux de 27 et 23 m³s⁻¹ en Marne, de 77 et 66 m³s⁻¹ en Seine à Austerlitz et de 139 et 116 m³s⁻¹ à Vernon.

L'examen des débits de 1990 à 2009 montre que les années 1992, 1996, 2005, 2009 sont des années sèches. La période 2011-2014 présente une tendance relativement humide comparée aux périodes 1994-1995 et 1999-2003. Une alternance de périodes sèches et humides est observée généralement avec une différence marquée par les débits de crue et d'étiage.

1.2.2. Historique de la collecte et du traitement des eaux usées urbaines

Cinq usines, implantées dans la petite couronne, assurent actuellement l'essentiel de l'épuration des eaux usées de l'agglomération. Il s'agit de l'usine Seine Aval, connue précédemment sous le nom de station d'épuration d'Achères et des usines Seine Centre à Colombes, de Marne Aval à Noisy-le-Grand et de Seine Amont à Valenton et Seine Grésillons. L'usine Seine Aval est la plus importante, elle est située 60 km en aval du centre de Paris (Figure 1.7).

Cette situation est le résultat d'une longue évolution des politiques de collecte et de traitement des eaux usées parisiennes, que nous allons retracer brièvement.

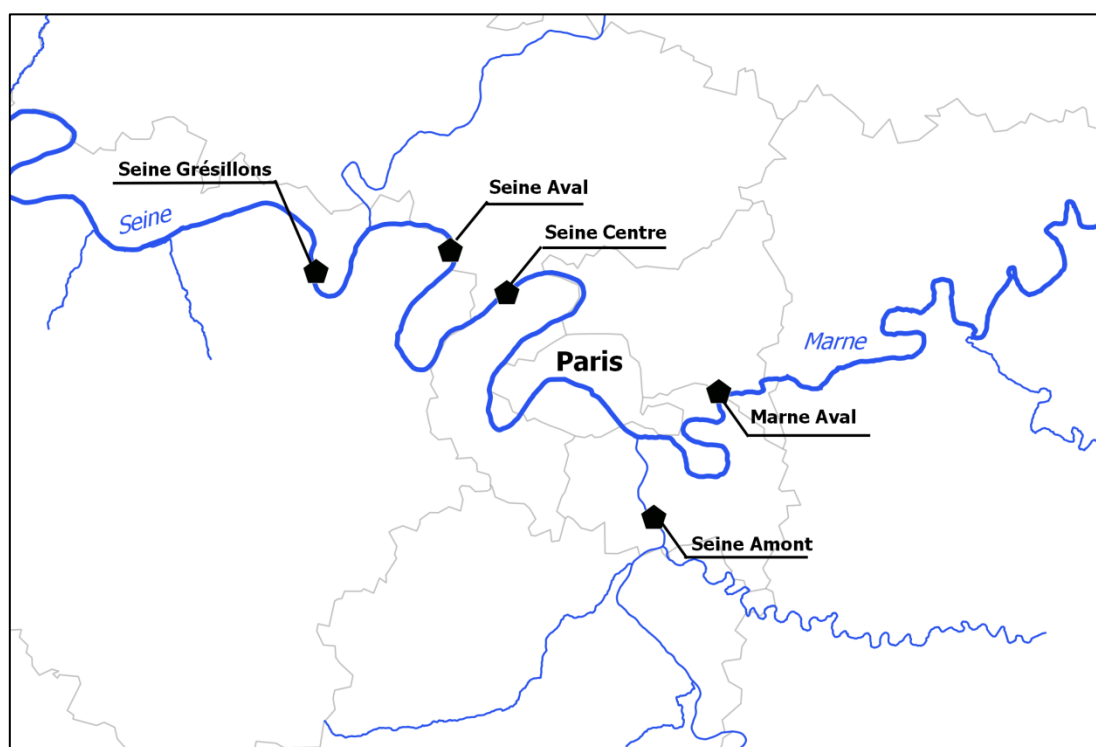


Figure 1-7 Situation des cinq stations d'épurations des eaux usées parisiennes dans l'agglomération de Paris

1.2.2.1. Les débuts de l'épuration : l'épandage agricole

Dans la deuxième moitié du XIXe siècle, lorsque le rejet direct en Seine des eaux usées parisiennes urbaines devient insupportable par la dégradation de qualité du milieu qu'il entraîne, la solution technique qui était privilégiée est celle de l'épandage agricole des eaux usées.

A partir de 1858, la mise en marche d'un collecteur à Asnières, rejette les eaux usées de la rive droite à la hauteur du pont de Clichy. De ce fait, la pollution de la ville s'aggrave en 1866, lorsqu'un deuxième collecteur (rive gauche) est opérationnel. En aval de la Seine, c'est le nord de la banlieue qui subit les nuisances du collecteur Nord qui déverse les eaux usées des quartiers de Belleville, Charonne et Montmartre ainsi que le trop plein des déchets Parisiens de la voirie de Bondy. Dès le milieu des années 1860, les eaux usées provoquent une pollution du fleuve qui déclenche la colère de 28 communes riveraines de la Seine poussant les protagonistes de l'assainissement Parisien à trouver une solution. Dès lors, les premières expériences d'épandages ont été adoptées afin de remédier à la pollution qui s'étend et qui sévit en Seine jusqu'à des kilomètres. La ville de Paris achète des terrains en aval afin d'étendre et de perfectionner l'expérience d'épandage même si ce principe d'épuration suscite beaucoup de craintes et mobilise une opposition tenace. Entre les ingénieurs du service municipal soutenus par l'administration préfectorale, les médecins hygiénistes et surtout les représentants des communes colonisées par l'épandage, les débats suscités ralentissent l'installation du processus. Ce n'est qu'en 1889 que le projet d'épandage entre en phase de réalisation avec une modification et une réduction de son ampleur. Même avec l'augmentation des champs d'épandages qui s'étendent sur près de 5340 hectares en 1906, les capacités d'épuration sont insuffisantes. En effet, les volumes d'eaux usées épandus dépassent la valeur seuil de 40000 m³ autorisée par la loi et les surfaces sont insuffisantes et sans perspective d'extension suite à l'urbanisation des terrains (Bellanger et Pineau 2011). La recherche d'une autre alternative à l'épuration par épandage anime les ingénieurs qui se tournent alors vers l'épuration biologique et pousse les décideurs à opter pour une épuration « hors-sol ».

1.2.2.2. Construction et extension de la station d'épuration d'Achères en vue de l'abandon de l'épandage

La première tranche de la station d'Achères a été construite entre 1937 et 1940 et mise en service au mois d'octobre 1940. Initialement prévue pour traiter 0.1 Mm³ par jour, la première tranche a couvert finalement une capacité de traitement de 0.2 Mm³ par jour. Au cours des années 1950, la station Achères supplante progressivement les champs d'épandage et devient le principal support d'épuration de l'agglomération parisienne. Par la suite, grâce à l'achèvement

de l'émissaire Sèvres-Achères, la station d'épuration pouvait traiter dès 1954, près de 43.5 millions de m³ d'eaux usées contre une moyenne de 25 Mm³ au cours des 13 années précédentes. En 1958, l'épuration par les champs d'épandage absorbe 75 millions de m³ d'eaux d'égout contre 78 millions pour l'épuration biologique d'Achères et au cours de cette même année, les quantités d'eaux usées qu'elle traite deviennent supérieures à celles déversées sur les champs d'épandage. En 1960, 186 millions de m³ d'eaux usées sont traitées dont 76 millions par épandage et 110 millions par les stations, sur 595 millions de m³ produits. La préfecture de la Seine, qui jusque-là construisait exclusivement des ouvrages de collecte des eaux usées, a concentré ses efforts à partir des années 1960 sur la réalisation d'équipements d'épuration. Dans le courant des années 1960, sa capacité est encore accrue et portée à 0.3 Mm³ par jour. Un pic d'utilisation des champs d'épandages est enregistré en 1961 à 104 millions de m³. En 1965, la station d'épuration d'Athis Val qui couvrait les villes de Juvisy, Athis Mons et Orly est supprimée et transformée en station de relevage. Ces eaux usées sont dès lors raccordées à l'omnipotente station d'Achères via un collecteur du département de la Seine. Ainsi, la première tranche d'Achères comporte différents types d'installations constituant autant d'étapes pour l'épuration des eaux et le traitement des boues extraites des eaux usées. Au bout des années 1960, avec l'achèvement des deux branches de l'émissaire sud, plus de 90 millions de m³ d'eaux usées sont traitées. La deuxième tranche d'Achères (Achères II) est mise en service en 1966 (Figure 1.8) avec l'émissaire Saint-Denis-Achères qui alimente la nouvelle usine (15 m³s⁻¹). Avec des installations plus perfectionnées qu'Achères I, Achères II est conçue pour traiter 0.3 Mm³ par jour. Le traitement des eaux devient plus rapide puisqu'elle bénéficie des progrès dans la technique des boues activées et de l'aération des effluents qui permettent de réduire le temps de séjour des eaux usées dans les bassins d'épuration et la taille des bassins eux-mêmes. Malgré l'augmentation de la capacité de traitement au sein d'Achères, les volumes d'eaux usées ont continué à augmenter.

Après la mise en service d'Achères II, en 1967, plus de 270 millions de m³ sont épurés dont 71 millions par épandage sur un total de 667M de m³ produits. Grâce à l'ajout du traitement en station d'épuration, le traitement des eaux usées a augmenté de 69% en 7 ans dans l'agglomération Parisienne. A partir de 1968 jusqu'à la fin des années 1970, les volumes d'eaux usées épandues se stabilisent en moyenne autour de 56 millions de m³. En 1971, les installations d'épuration comprenant l'épandage ne traitaient que 42% des eaux usées collectées. En 1972, les travaux très attendus d'Achères III sont achevés et permettent sa mise en service. Avec une capacité de traitement de 0.9 Mm³ par jour, les opérations de traitement final des boues font l'objet d'innovations avec l'installation d'une unité pilote d'incinération des boues et la combinaison des bassins de décantation et d'aération. En 1975, le taux d'épuration -épandage compris, augmente au-delà de 75%. Une forte augmentation de l'épuration est obtenue en 1976 avec 81 millions de m³ d'eaux usées épandues suite à une exceptionnelle sécheresse estivale,

cependant, la station Marne aval s'ajoute aux travaux d'extension de Seine Aval en 1976 pour supporter le traitement suite à l'augmentation des eaux à épurer. En 1978, une nouvelle tranche d'Achères (Achères IV) entre en service. Achères IV reçoit 0.6 Mm³ d'eaux usées par jour de la nouvelle branche de Bezons de l'émissaire Clichy-Achères. Cette branche sud collecte les eaux usées et de petite pluie des Hauts de Seine, du Val d'Oise et des Yvelines. La capacité de la station d'Achères, dès lors, toutes tranches comprises dépasse les 2 millions de m³ d'eaux usées par jour. Dans les années 1980, les champs d'épandage occupent encore 3000 hectares, mais ne traitent plus que 7% du total des eaux collectées. Face à un équilibre précaire entre contraintes d'épurations et protection de l'environnement, l'extension d'Achères est encore une fois envisagée pour porter sa capacité à 2.7 millions de m³j⁻¹. Mais cette politique de concentration est contestée à partir des années 80 par tous les partenaires institutionnels du SIAAP, de l'agence de l'eau Seine Normandie et la région Île-de-France. En 1987, la mise en service de la station Seine Amont à Valenton permet au SIAAP d'épurer la quasi-totalité des effluents de l'agglomération par temps sec.



Figure 1-8 De gauche à droite : Vue aérienne de l'unité de traitement des pollutions phosphorées (Cliché SIAAP), Vue aérienne de la station d'épuration Seine Aval à 40 km en aval de Paris (photo aérienne, Google Earth 2015)

En 1990, l'abandon du projet d'Achères V fait suite à la campagne d'opposition livrée par les riverains inquiets de voir s'étendre ce géant de l'épuration. Depuis 2000, le SIAAP ne pratique plus l'épandage d'eaux usées (Bellanger and Pineau 2011). En 2000, l'unité de clariflocculation est mise en service à Achères (Figure 1.8) et s'agrandie 3 ans plus tard. Elle retient aujourd'hui 80% du phosphore des rejets urbains. En 2007, l'inauguration et la mise en service de l'unité de nitrification-dénitrification est effectuée. Elle traite maintenant par nitrification l'ammonium (un abattement moyen de 83%) des eaux usées et rejette donc beaucoup moins d'ammonium, mais apporte des nitrates et des nitrites. Ce n'est qu'en 2012 que la dénitrification des eaux usées est

complète En 2009, la capacité d'épuration journalière de SAV s'élevait à 1.67 millions de m³ d'eaux (Figure 1.9).

1.2.2.3. Décentralisation du traitement : mise en service de nouvelles stations d'épuration

Suite à l'augmentation des volumes d'eaux usées avec l'augmentation de la population dans l'agglomération Parisienne, l'usine Marne Aval a été mise en service en 1976 à Noisy-le-Grand. A l'origine, Sa première tranche censée couvrir les besoins de Marne-la-Vallée avait une capacité de 28000 m³ par jour il s'agissait d'une usine à boues activées moyenne charge qui ne traitait que la pollution carbonée comme Achères. Elle traite les effluents de communes situées à l'Est de Paris sur les départements de Seine-Saint-Denis et de Seine-et-Marne. Elle était conçue pour traiter les eaux de 112500 équivalents-habitants et à terme, elle devrait atteindre une capacité de 525000 équivalents-habitants. Suite à l'application de la directive Européenne sur le rejet des eaux résiduaires, elle a été complétée en 1993 par une unité de nitrification par cultures fixées. Sa capacité actuelle de 75000 m³j⁻¹ lui permet de dépolluer les eaux de 16 communes de Seine-Saint-Denis et de Seine-et-Marne soit l'équivalent de 300000 habitants. Le principe de l'épuration des eaux est basé sur la biofiltration des bactéries par des cultures fixées ayant pour objectif le traitement biologique du carbone et de l'azote alors que le traitement du phosphore se fait par voie physico-chimique. Une pré-dénitrification (intégrée à la nitrification) permet l'élimination des nitrates en utilisant le carbone de l'eau à traiter. Une post-dénitrification avec un apport de carbone exogène (méthanol) complète le traitement de l'azote. En 2009, sa capacité d'épuration est estimée à 35557 m³.

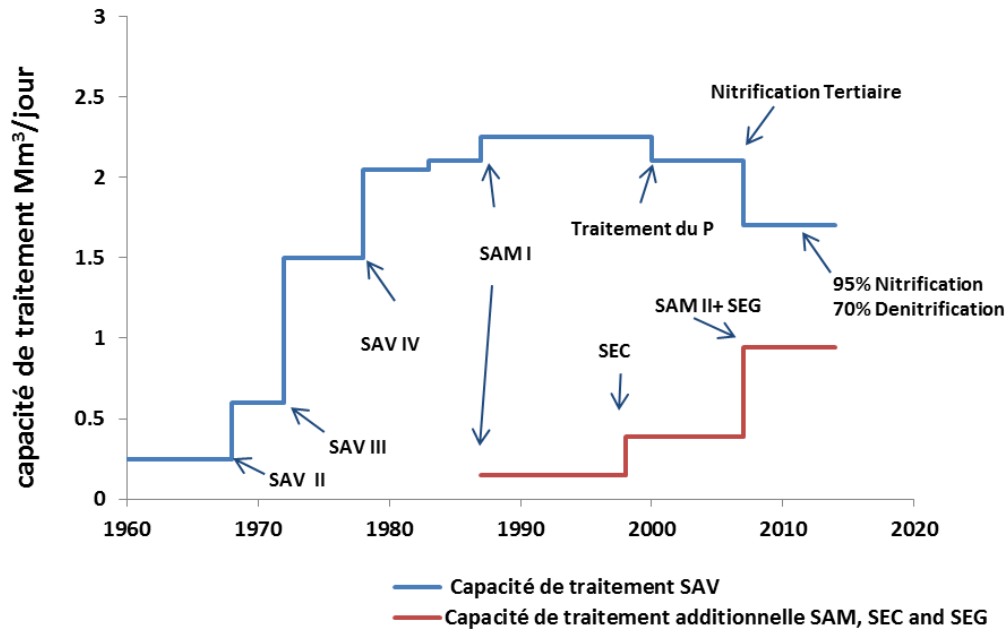


Figure 1-9 Evolution de la capacité de traitement à la station Seine Aval (SAV) et dans les autres stations d'épurations additionnées (SAM: Seine Amont, SEC : Seine Centre, SEG : Seine Grésillon)

Autre station, mais située sur la Seine, la station d'épuration Seine amont (SAM), plus récente, a été mise en service depuis 1987 en amont de Paris. Elle devait traiter à l'origine les effluents de 1.4 millions d'habitants soit une capacité de $0.15 \text{ Mm}^3\text{j}^{-1}$. Elle a été étendue en 1992 pour porter sa capacité à $0.3 \text{ Mm}^3\text{j}^{-1}$. Située peu avant la confluence Seine-Marne, l'usine Seine amont (Valenton) est plus petite que SAV et traite $0.6 \text{ Mm}^3\text{j}^{-1}$ depuis 2006, elle est aussi extensible par temps de pluie à 1.5 Mm^3 grâce à son unité de clarifloculation qui débarrasse en accéléré les eaux de leur plus grands polluants. En 2009, sa capacité d'épuration était estimée à 359279 m^3 . Elle traite et collecte actuellement les eaux usées de provenant du Val de Marne, la vallée de la Bièvre, une partie des Hauts de Seine et de la Seine Saint Denis, communes des vallées de l'orge de l'Yvette et de l'Yeures. Elle traite actuellement $600000 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$.

La station Seine centre (SEC), localisée dans le site historique de l'usine élévatoire de Colombes en Hauts-de-Seine a été mise en service en 1998 avec une capacité de traitement $240\,000 \text{ m}^3$ d'eau/jour. Sa construction résulte de l'arrêt de l'extension de SAV. Cette usine utilise les techniques d'épuration par biofiltration sur des cultures fixées précédées par une décantation lamellaire physico-chimique. La technologie de biofiltration combine les processus d'épuration physique et biologique par l'utilisation d'un matériau filtrant immergé. Les avantages de ces systèmes résident dans leur compacité et leur caractère intensif. Dans le cas de cette filière, le traitement de l'azote se fait généralement en associant successivement les étapes de pré-

dénitrification, nitrification et post-dénitrification sur méthanol. En 2009, sa capacité d'épuration est estimée à 187348 m³. Actuellement, elle peut traiter jusqu'à 240000 m³j⁻¹.

L'usine Seine Grésillons (SEG), la plus récente, a été mise en service en 2007, elle est construite sur d'anciens champs d'épandage de la ville de Paris à Triel sur Seine et participe à la déconcentration de l'usine Seine aval. Outre les eaux usées en provenance de la zone centrale de l'agglomération parisienne (via les usines de pompage de Clichy et Colombes), cette usine traite les eaux des syndicats intercommunaux d'assainissement de la région de l'Haut-Ille, de la région d'Enghien-les-Bains et la ville de Pierrelaye (bassin versant du ru de Liesse). Cela a permis la suppression de la station d'épuration de Carrières-sous-Poissy qui est devenue obsolète car issue du schéma d'assainissement de l'agglomération parisienne de 1968. En 2009, sa capacité d'épuration est estimée à 73473 m³j⁻¹, à sa capacité de traitement initiale s'est ajouté un apport de 200000 m³j⁻¹ pour traiter en totalité 300000 m³j⁻¹ depuis 2013.

1.2.3. Evolution de la pollution agricole et de sa gestion

En matière de qualité des eaux, la gestion des eaux usées urbaines a accaparé l'essentiel des efforts des gestionnaires publics (Agence de l'Eau et collectivités) tout au long du XXe siècle. Les principaux problèmes posés par les rejets ponctuels urbains de matière organique et de phosphore ont ainsi été résolus dans les années récentes.

Pendant ce temps, la pollution diffuse agricole s'est fortement accrue. Dès 1980, le rapport Hénin (Hénin 1980) avait attiré l'attention sur l'accroissement rapide de la contamination nitrique des eaux souterraines et de surface par la contribution de l'agriculture ainsi que sur la nécessité d'agir sur les pratiques agricoles. La publication de ce rapport avait été suivie de la mise en place du CORPEN (Comité d'orientation pour des pratiques agricoles respectueuses de l'environnement) dont la mission était de mettre en place les pratiques de fertilisation raisonnée en créant un code de bonnes pratiques de gestion de l'azote. En 1991, les Etats membres de l'Europe s'accordent sur un socle Européen commun pour viser « la bonne dose d'azote, au bon endroit et au bon moment » et adoptent la directive nitrates. Cette directive du 12 décembre 1991 (1991/676/EC) vise à « réduire la pollution provoquée par les nitrates à partir des sources agricoles et prévenir toute nouvelle pollution de ce type ». Pour cela un code des bonnes pratiques agricoles a été publié par arrêté du 22 novembre 1993. Les états membres ont l'obligation d'identifier les eaux de surface et souterraines polluées ou menacées par l'azote d'origine agricole, avec une attention particulière pour les masses d'eau dont la contamination nitrique est supérieure à 50 mgNL⁻¹ soit 11.3 mgNO₃-L⁻¹. Les zones vulnérables doivent être délimitées et le code de bonnes pratiques agricoles doit y être mis en place.

Au cours des dix dernières années, plus de 400 captages ont dû être fermés dans le Bassin de la Seine, pour cause de dépassement du seuil de $50 \text{ mgNO}_3\text{-L}^{-1}$ (11.3 mgNL^{-1}) de contamination par les nitrates et/ou de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ pour la concentration en pesticide (Direction générale de la Santé 2012). En 2013, le rapport annuel de la qualité des eaux du bassin Seine-Normandie, rendait compte d'une qualité qualifiée de « médiocre » pour 41 des 53 masses d'eau souterraines du bassin (AESN 2014).

1.2.4. Evolution des pollutions ponctuelles et diffuses et leur réglementation :

Le débat sur la qualité de l'eau a commencé avec une loi relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre la pollution qui a été votée en décembre 1964. Par la suite, une circulaire du 10 juin 1976 du ministère de la santé relative à l'assainissement des agglomérations et à la protection sanitaire des milieux récepteurs et la loi du 10 juillet 1976 relative à la protection de la nature et finalement celle du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement ont imposé de nouvelles procédures d'études et de contrôle des dangers de la pollution en France. Depuis ces 30 dernières années, les actions réglementaires concernant le traitement des eaux usées et la qualité des eaux rejetées dans le milieu naturel dans le Bassin de la Seine n'ont pas cessé d'évoluer.

L'application de la directive Européenne sur la collecte, le traitement et le rejet des eaux résiduaires urbaines (1991/271/EC) a conduit les états membres de l'Union Européenne à définir des zones sensibles à l'eutrophisation où les rejets d'azote et de phosphore devaient être réduits. Les stations d'épurations ont dû mettre en place des traitements dans le but d'alléger les apports en azote et phosphore pour les agglomérations de plus de 2000 et 10000 équivalent habitants. Les concentrations dans les eaux rejetées ne doivent pas atteindre 10 mgN.L^{-1} pour l'azote et 1 mgP.L^{-1} pour le phosphore. Seules l'Autriche, le Danemark et l'Allemagne ont pleinement rempli ces exigences.

Arrive ensuite la directive cadre sur l'eau (DCE) du 22 Décembre 2000 (2000/60/EC) qui a imposé aux états membres de l'Union Européenne de restaurer le « bon état écologique » et le « bon état chimique » des masses d'eau superficielles et souterraines à échéance 2015 : la non détérioration de l'existant ; la suppression des rejets de substances dangereuses dites 'prioritaires' d'ici 2020. Le bon état physico-chimique a été défini et des concentrations à ne pas dépasser ont été fixées pour l'oxygène, la température, les nutriments carbonés, azotés et phosphorés. Les seuils pour les composés azotés ont été fixés à $0.5 \text{ mg NH}_4^+\text{L}^{-1}$ (0.39 mgN.L^{-1}), $0.3 \text{ mg NO}_2^-\text{L}^{-1}$ (0.09 mgN.L^{-1}) et $50 \text{ mgNO}_3\text{-L}^{-1}$ (11.3 mgN.L^{-1}). Même si la charge totale en azote a diminué au sein du bassin de la Seine, dans les rivières urbanisées les concentrations en

nitrites sont supérieures à cette norme de 0.09 mgN L^{-1} fixées par la directive cadre (Garnier et al. 2006; Rocher et al. 2011).

La prise de conscience de la nécessité de réduction des pollutions diffuses a continué à s'exprimer au travers de la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA, 2006), puis par des révisions successives des programmes d'actions de la Directive nitrate faisant suite aux assignations répétées de la France devant la Cour de Justice Européenne. La France a été condamnée une nouvelle fois en septembre 2014 par la cour de justice de l'Union Européenne pour son incapacité à respecter la directive de 1991 sur les nitrates et les pollutions d'origine agricole.

La qualité des eaux issues est donc actuellement assez dégradée dès l'amont des bassins de la Seine. Les concentrations actuelles en ammonium (NH_4^+) dans les cours d'eau de la Marne et la Seine atteignent $4 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui représente un état physico-chimique médiocre vis-à-vis de l'ammonium. Avec des valeurs atteignant $7 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, les eaux de surfaces ont des concentrations nitriques au-delà de la norme guide des $25 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ ($5.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$) et des concentrations recommandées pour leur bonne qualité et leur respect de la biodiversité ($10 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ soit $2.2 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$). La norme des $50 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ ($11.3 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$) étant valable en effet pour les eaux souterraines. Les concentrations en PO_4^{3-} et P_{tot} sont réglementées par la DCE (0.16 et 0.2 mgP L^{-1} respectivement) et doivent atteindre des concentrations correspondant au « bon état écologique » en cette année 2015. Malgré la réduction des apports ponctuels dans le Bassin de la Seine par la réduction des consommations des ménages et la généralisation du traitement du phosphore en station d'épuration, les niveaux des concentrations en PO_4^{3-} dans la colonne d'eau restent critiques par rapport à la norme DCE.

1.3. Conclusion

Des changements majeurs sont intervenus au cours de la dernière décennie dans les contraintes qu'exerce l'activité humaine sur la qualité de l'eau dans l'axe fluvial de la Marne et de la Seine. Ces changements concernent d'abord une amélioration spectaculaire de la qualité du traitement des eaux usées parisiennes, qui a atteint aujourd'hui un niveau extrêmement poussé en matière d'élimination de la matière organique, du phosphore et de l'azote. En revanche, les apports diffus de l'agriculture restent à un niveau préoccupant, que les politiques de prévention menées n'ont pu, au mieux, que stabiliser.

Ces changements ont induit une profonde modification des dynamiques de l'azote et du phosphore dans la Seine fluviale. Les stations d'épuration retiennent aujourd'hui 80% du phosphore des rejets urbains grâce à l'implantation d'une étape de clarifloculation depuis 2000,

ce qui, joint à la substitution des polyphosphates des poudres à lessiver, a conduit à limiter largement la charge de la Seine en cet élément. D'autre part, la généralisation des bandes enherbées et des couvertures hivernales dans les bassins ruraux amont a conduit à limiter significativement les apports de matière en suspension issus de l'érosion des sols arables. En matière de traitement de l'azote, les stations d'épuration de l'agglomération parisienne traitent maintenant par nitrification l'ammonium des eaux usées. Elles rejettent donc beaucoup moins d'ammonium, mais si elles apportent des nitrates, en faibles proportions par rapport à ceux provenant de l'agriculture, ce sont les apports de nitrites qui sont surtout déclassants. La dénitrification de ces nitrates a en effet été encore accrue depuis la fin de l'année 2012, suite à l'implantation d'une filière de dénitrification. Les apports de nitrates des bassins agricoles amont restent quant à eux quasi stationnaires voire en légère augmentation.

Ces modifications ont eu de profondes répercussions sur le fonctionnement de l'écosystème fluvial, tant en matière d'eutrophisation que de transformation de l'azote. Dans ce contexte de changements récents des conditions d'apports de nutriments, il apparaît donc nécessaire de refaire le point sur notre compréhension des processus d'apports, de transfert et de transformation des nutriments dans le milieu fluvial, particulièrement dans le secteur de la Seine. En effet, les modèles mis au point dans les années 1990 notamment pour prévoir les zones de déficit d'oxygène en aval de Paris, et les blooms algaux récurrents au printemps en amont et en aval de Paris, doivent aujourd'hui être ré-adaptés. Les déficits d'oxygène ont largement disparu, les concentrations en nitrites, peu examinées en regard de l'ammonium qui dominaient les formes de l'azote rejetés par la station d'épuration Seine-Aval, sont désormais une préoccupation importante (Raimonet et al. 2015) ; les blooms algaux n'ont pas diminué en intensité, mais leur occurrence est devenue beaucoup plus irrégulière et difficile à prévoir.

L'objectif de cette thèse, est de comprendre des processus sur lesquels l'accent n'avait pas été mis dans les précédentes études, mais qui deviennent importants, tels que les différentes étapes de la nitrification à l'origine du nitrite et l'adsorption du phosphore sur les matières en suspension, dans ce nouveau contexte de gestion des rejets de nutriments dans le réseau hydrographique de la Seine.

Partie I.

Dynamique de l'azote

2

Cycle et cascade de l'azote dans le bassin de la Seine

La notion de *cycle des éléments* a longtemps dominé la vision biogéochimique du fonctionnement des écosystèmes. Le cas du cycle de l'azote est exemplaire par le nombre et la complexité des transformations microbiologiques qu'il implique.

Mais une caractéristique de la perturbation des systèmes écologiques par l'activité humaine est cependant l'ouverture à laquelle elle a conduit de la circulation de l'azote, facilitée par l'extrême mobilité environnementale de cet élément. A la notion de cycle de l'azote est donc venu s'ajouter celle de *cascade de l'azote* (Galloway et al. 2003) qui réfère au cheminement dans l'environnement de l'azote réactif perdu aux différentes étapes de son cycle.

Le bassin de la Seine, très anthropisé, est un site de choix pour illustrer le concept de cascade de l'azote, et en quantifier les principales composantes.

2.1. Le cycle de l'azote

A la surface de la planète, l'azote est en grande majorité présent sous forme gazeuse inerte (N_2 , diazote) dans l'atmosphère (78%). Cette forme, non réactive, participe très peu au cycle de l'azote. Seuls quelques microorganismes (dits azotrophes) sont capables, à un coût énergétique considérable, de fixer cette forme d'azote par réduction du diazote en ammonium ou en azote organique. Dans les sols ce rôle est tenu par des bactéries libres (azotobacter) mais surtout par des bactéries en association symbiotique dans les nodules des plantes légumineuses. Dans les eaux, les cyanobactéries, lorsqu'elles trouvent les conditions de richesse en nutriments propices à leur développement, peuvent être des fixateurs d'azote très actifs (Wilkinson and Fay 1979; Atlas and Bartha 1986; Kluge et al. 1992; Zehr et al. 2001; Galloway et al. 2004).

Hormis les azotrophes, les organismes autotrophes, terrestres ou aquatiques, prélèvent l'azote dont ils ont besoin pour leur biosynthèse sous forme minérale, ammonium (NH_4^+) ou à défaut nitrate (NO_3^-), présents dans le sol ou les eaux (Meyer et al. 2008). Les quantités prélevées annuellement par les végétaux terrestres sont variables, généralement de l'ordre de quelques centaines de $kgN.ha^{-1}.an^{-1}$ (Bowden 1987; Mitsch and Gosselink 1993; Ruffinoni 1994).

L'azote minéral prélevé par les autotrophes est restitué au milieu sous forme d'azote organique (essentiellement des protéines et des acides nucléiques) à la mort de la végétation. Les organismes hétérotrophes utilisent les composés organiques pour leurs besoins énergétiques et biosynthétiques ; en fonction du rapport C/N des composés disponibles, cette utilisation aboutit soit à la libération d'ammonium (minéralisation), soit au prélèvement complémentaire d'azote minéral (organisation).

En conditions aérobies, la nitrification peut oxyder l'ammonium résultant de la minéralisation de l'azote organique en nitrites et en nitrates. La nitrification est un processus aérobie en deux étapes au cours desquelles les ions ammonium (NH_4^+) sont oxydés en nitrite puis en nitrate (Bock et al. 1992). Le premier processus est réalisé par deux groupes de bactéries (AOB) et d'Archées (AOA) chemolithotrophes, dites ammonium oxydante ou nitrosantes, grâce à l'intervention de deux enzymes : l'ammonium mono-oxygénase (AMO, oxydation de l'ammonium en hydroxylamine NH_2OH) et l'hydroxylamine oxydoréductase (HAO oxydation de l'hydroxylamine en nitrite)(Bothe et al. 2000). En condition de faible oxygénation, le métabolisme des bactéries nitrosantes peut être modifié. Du NO et du N_2O sont alors produits par oxydation de l'ammonium en utilisant les nitrites comme accepteur d'électrons par le processus de nitrification-dénitrifiante nommé également processus OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrifier Denitrification) (Wrage et al. 2001; Dalsgaard et al. 2003). La seconde étape de la nitrification est réalisée par les bactéries nitratantes (Prosser 1989) grâce à l'enzyme nitrite oxydoréductase (Figure 2.1).

La dénitrification est un processus anaérobie hétérotrophe, utilisant les nitrates comme accepteur d'électrons pour la respiration anaérobie de la matière organique (ou éventuellement d'un substrat minéral réducteur). Les nitrates sont réduits en nitrites, en oxyde nitrique (NO), puis en oxyde nitreux (N_2O) et enfin en azote gazeux (N_2). Dans les milieux fortement chargés en matière organique, peut se produire aussi la conversion des nitrates en ammonium simultanément à l'oxydation de la matière organique (Figure 2.1). Cette voie dissimulatrice de nitrates (DNRA) est très importante dans les sédiments estuariens et côtiers (Hattori 1983; Bonin 1996; Brunet and Garcia-Gil 1996; Kelso et al. 1997; Christensen et al. 2000; Kelly-Gerreyn et al. 2001; An and Gardner 2002; Senga et al. 2006).

Cette réduction conserve l'ammonium dans le système à l'inverse de la dénitrification et de l'Anammox (Anaerobic ammonium oxidation, Giblin et al. 2013), qui consiste en la conversion directe de l'ammonium en N_2 par oxydation anaérobie par les nitrites. Le processus d'Anammox a été découvert par Mulder en 1985 dans des boues d'épuration (Strous et al. 1997; Kuenen 2008, Lotti et al. 2012), et s'est révélé un processus d'élimination efficace de l'azote pour le traitement des eaux usées riches en ammonium (van Dongen et al. 2001; Fux and Siegrist 2004 ; (Sliekers et al. 2003; Wett 2007; Abma et al. 2010 ; Van der Star et al. 2007), (Figure 2.1).

Les processus de dénitrification et d'anammox concourent donc à réalimenter le pool d'azote atmosphérique aux dépens de celui de l'azote réactif qui intéresse les flux les plus importants dans la biosphère.

Le compartiment atmosphérique participe aussi au cycle naturel de l'azote par la volatilisation de l'ammoniaque, ainsi que la production naturelle d'oxyde nitreux (N_2O) et de monoxyde d'azote (NO), intermédiaires, comme on l'a vu, des processus de dénitrification et de dénitrification.

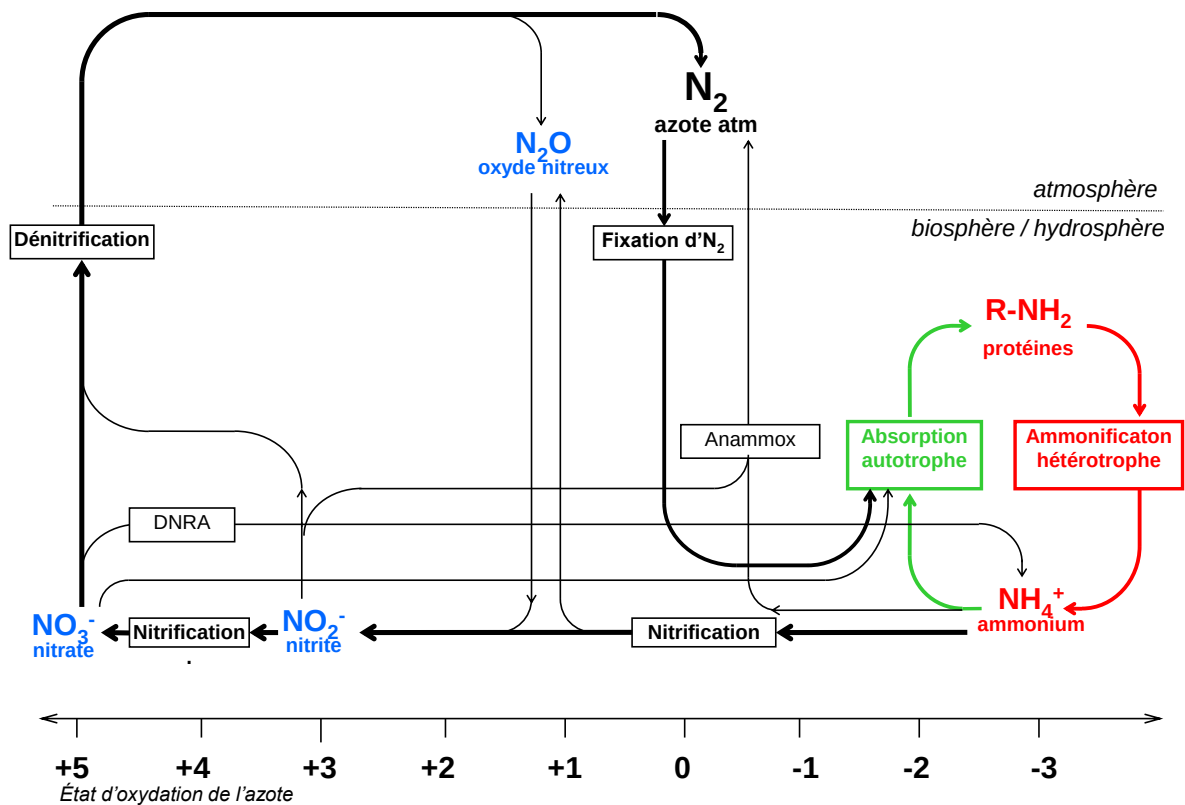


Figure 2-1 Le cycle de l'azote

L'activité humaine de combustion à hautes températures (moteurs à explosion, centrales électriques thermiques) conduit aussi à une émission non intentionnelle d'azote atmosphérique sous forme d'oxydes d'azote (NO , NO_2) qui s'oxydent en acide nitrique (HNO_3) et forment avec l'ammoniac des sels d'ammonium formant des particules fines transportées à longue distance. Les retombées atmosphériques peuvent contribuer jusqu'à 15-35% du flux annuel d'apport d'azote par dépôts secs et humides (Alexander et al. 2000).

Mais le facteur principal d'altération du cycle de l'azote par l'activité humaine réside à l'évidence dans l'utilisation intentionnelle d'azote atmosphérique pour la production d'engrais (et d'explosifs) par le procédé Haber Bosch. A l'échelle du monde, la vitesse d'introduction d'azote réactif dans la biosphère par l'activité humaine dépasse celle des processus naturels de fixation biologique, doublant ainsi la disponibilité de l'azote réactif qui constituait avant l'ère

industrielle, le principal facteur limitant de la production primaire, tant en milieu terrestre qu'aquatique (Galloway et al. 1996; Smil 2002; Billen et al. 1985, 2005). Cette perturbation anthropique du cycle de l'azote est encore plus importante à l'échelle européenne où l'utilisation d'azote atmosphérique a été multipliée par un facteur 5 par rapport au cycle naturel affectant l'ensemble des compartiments de la biosphère (Sutton et al. 2011). C'est cette nouvelle abondance de la disponibilité de l'azote réactif dans la biosphère qui a conduit à l'ouverture de son cycle à l'échelle des écosystèmes régionaux, et provoqué des effets en cascade préjudiciable à l'environnement.

2.2. La cascade de l'azote

L'activité agricole est à l'origine de la plus grande partie des pertes environnementales d'azote. Outre les pertes atmosphériques sous forme d'ammoniac par volatilisation lors de l'épandage des engrais, et sous forme de N_2O par nitrification et dénitrification, des pertes de nitrates vers l'hydrosphère interviennent par lixiviation à partir des sols agricoles. Dans les sols forestiers ou de prairies non ou peu fertilisées, ces pertes n'excèdent jamais pas $2 \text{ kgN} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ ($200 \text{ kgN km}^{-2} \text{ an}^{-1}$) (Billen et al. 2011). Mais la fertilisation des sols arables, en excès par rapport à l'exportation d'azote par la récolte, ainsi que l'absence de couverture végétale pendant les périodes automnales et hivernales de drainage, conduisent à des pertes considérables d'azote nitrique en deçà de la zone racinaire du sol, vers la zone non saturée puis les aquifères. L'alimentation des eaux de surface par ces aquifères, ou par les écoulements plus superficiels mais également chargés en nitrates impliquent la traversée des zones de bas versants et des zones riveraines des cours d'eau, où l'aquifère entre en contact avec les zones superficielles et actives du sol riches en matière organique. Là règnent des conditions idéales pour la dénitrification : une part importante des flux de nitrates est éliminée dans ces zones humides et convertie en azote moléculaire et, pour une part non négligeable, en N_2O (Vilain et al. 2010; Garnier et al. 2014). Cette dénitrification appelée dénitrification riparienne est le principal processus qui permet de protéger les eaux de surface de la pollution diffuse azotée. Les zones humides ripariennes sont connues depuis les années 1970 pour leur pouvoir rétentif vis-à-vis de l'azote diffus provenant des activités agricoles (Vitousek and Reiners 1975; Vought et al. 1994, 1995; Clément et al. 2003).

Dans le réseau hydrographique, l'azote issu des apports diffus est rejoint par celui provenant des rejets ponctuels urbains. Les eaux résiduaires urbaines sont chargées de matières organiques, d'urée et d'acide urique, d'ammoniaque. Selon le type de traitement éventuellement appliqué en station d'épuration, l'azote est rejeté en rivière sous forme d'ammonium ou de nitrates : avec un

simple traitement primaire, l'azote rejeté à la rivière est à 70-80% sous forme d'ammonium et les 20-30% restants sont retenus dans les boues. Ce traitement favorise une intense nitrification à l'aval des rejets qui ajoutée à la respiration de la matière organique implique une énorme consommation d'oxygène et une anoxie avancée (Cébron et al. 2003, 2005; Garnier et al. 2007). Un traitement plus poussé permet la nitrification quasi-totale de l'ammonium, tandis que différents traitement tertiaires, mettant en œuvre des processus de dénitrification, permettent d'éliminer sous forme gazeuses jusqu'à 80% de la charge azotée initiale.

Des processus naturels de rétention et d'élimination de l'azote interviennent encore au sein même du réseau hydrographique. Ce sont surtout les sédiments du fond qui jouent ce rôle, particulièrement dans les zones stagnantes que sont les réservoirs et les annexes hydrauliques, mais aussi les zones estuariennes. Au final, pas loin de la moitié de l'azote issu du bassin versant est apporté au réseau hydrographique et éliminé avant de rejoindre l'exutoire du fleuve en mer (Figure 2.3), soit aux interfaces entre le bassin versant et le réseau hydrographique soit dans le réseau hydrographique lui-même.

De plus, le stockage par le sédiment de l'azote de la matière organique constitue un facteur impactant la mobilisation de l'azote dans les rivières. Cette rétention est très importante en période estivale du maximum de production (Svendsen and Kronvang 1993) mais facilement perdue lors des premières crues automnales (Saunders and Kalff 2001).

La contamination azotée des eaux souterraines et de surface pose de graves problèmes environnementaux. L'OMS fixe la concentration maximale des nitrates dans les eaux souterraines destinées à la production d'eau potable à $50 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (soit $11 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$), pour éviter les risques de méthémoglobinémie chez le nourrisson (maladie du bébé bleu) et des risques accrus de cancer intestinal. Plus de 850 captages ont ainsi dû être fermés en France depuis 10 ans pour cause de contamination en nitrates et/ou en pesticides (Secrétariat d'Etat à la Santé, 2012). Au-dessus d'une concentration de $2 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$, les écosystèmes aquatiques subissent d'importantes pertes de biodiversité (James et al. 2005). Par ailleurs, l'azote des eaux de surface peut constituer une gêne pour la potabilisation dans la mesure où la présence de NH_4^+ entraîne une surconsommation de chlore dans le traitement de l'eau potable. En outre, la contamination nitrique entraînée par les réseaux hydrographiques jusqu'aux zones estuariennes engendre des blooms algaux (Moffat 1998; Passy et al., 2013).

Les retombées atmosphériques d'azote menacent en outre la biodiversité des sites naturels. Les émissions d'ammoniac, conjointes à celles d'oxydes d'azote par le trafic, sont responsables de la génération de particules fines préjudiciables à la qualité de l'air et à la santé humaine. Enfin un accroissement de la teneur de l'atmosphère en N_2O , gaz à effet de serre actif aussi dans la destruction de la couche d'ozone, participe significativement au réchauffement climatique (Sutton et al. 2011).

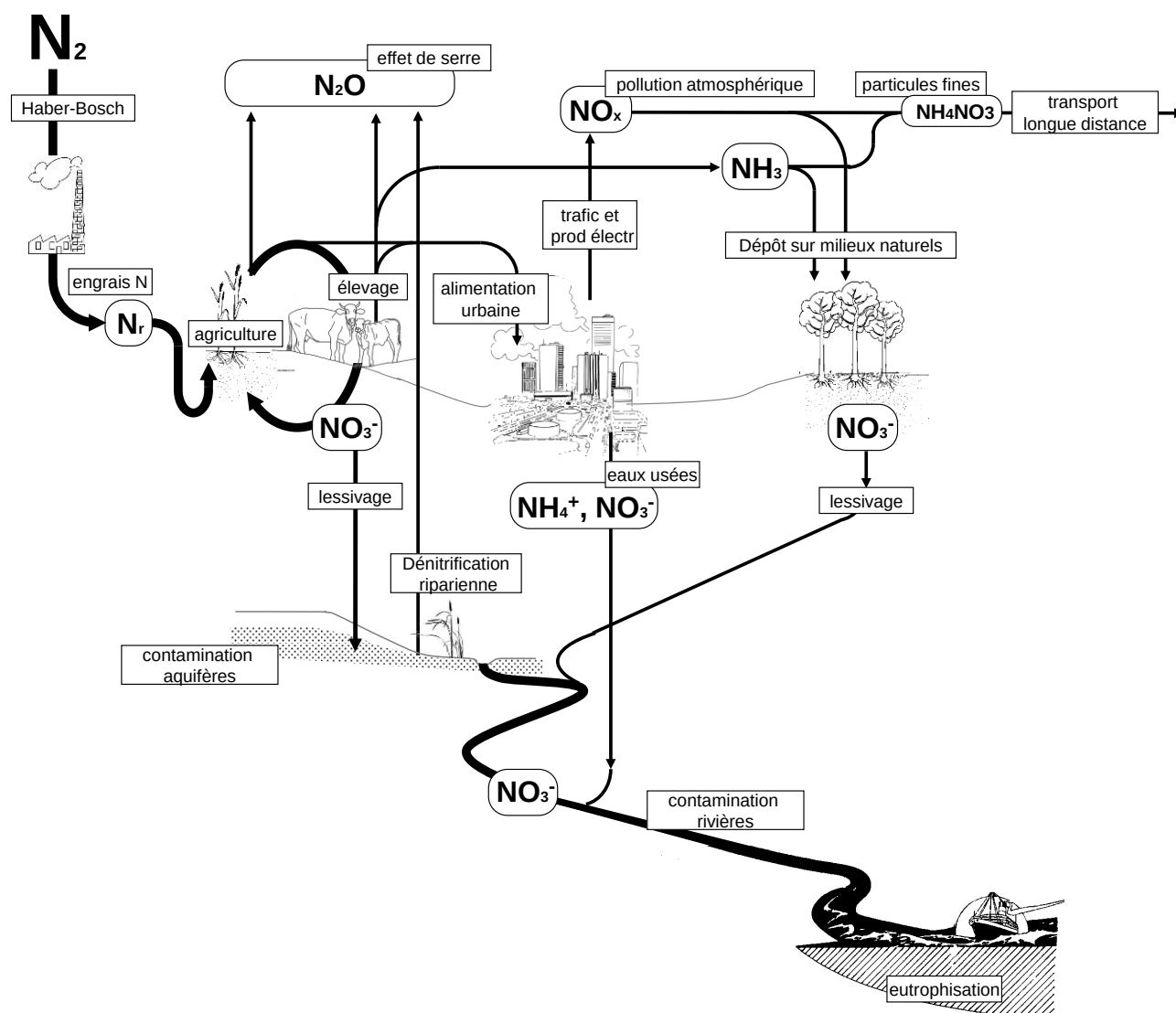


Figure 2-2 La cascade de l'azote

2.3. Bilan des transferts d'azote dans le bassin de la Seine

Les transferts d'azote dans le bassin de la Seine et son continuum aquatique, depuis les têtes de bassin jusqu'à la Baie de Seine, illustrent parfaitement le concept de cascade de l'azote. De nombreux travaux ont été menés précédemment pour quantifier le cheminement de l'azote issus des apports diffus de l'agriculture et des apports ponctuels urbains et son devenir dans les différents compartiments environnementaux de ce territoire. Après une synthèse des données antérieures aux grandes modifications de l'épuration des eaux usées parisiennes, notre propos sera de souligner les modifications de la cascade de l'azote résultant de la mise en œuvre d'un

traitement plus poussé des eaux usées dans l'ensemble du dispositif d'épuration de l'agglomération parisienne.

2.3.1. Bilan des transferts d'azote dans la période 2000-2007

2.3.1.1. Les pertes environnementales d'azote par l'agriculture : lixiviation et émissions de N_2O

Le calcul de la balance azotée des terres arables (et des prairies permanentes), c'est-à-dire de la différence, sur l'ensemble d'un cycle de rotation culturale, entre les apports totaux d'azote au sol (engrais organiques et de synthèse, fixation symbiotique, dépôt atmosphérique) et l'exportation d'azote par la récolte, encore appelé le surplus, permet l'évaluation des pertes environnementales d'azote (Billen et al. 2014). Si une partie de ce surplus peut être stockée à long terme dans le pool de matière organique du sol, la plus grande partie est cependant dissipée dans l'environnement, soit vers l'atmosphère (volatilisation d' NH_3 , émission de N_2 , NO , N_2O), soit vers l'hydrosystème (lixiviation des nitrates). Dans le cas des terres arables, cette dernière voie concerne environ 70% du surplus (Anglade 2015). Dans le cadre du programme EMoSEM, le calcul du surplus à l'échelle des principaux territoires agricoles constitutifs du bassin de la Seine à partir des données Eurostat (2006) a fourni les estimations suivantes (Tableau 2.1). La Champagne-Ardenne, la Picardie et l'Ile-de-France sont les 3 territoires les plus contributifs aux apports diffus de nitrates pour l'hydrosystème Seine, qui s'élèvent au total à quelque 136 ktonN.an⁻¹.

Tableau 2-1 Flux de lixiviation des terres arables et des prairies des principaux territoires agricoles du bassin de la Seine à Honfleur (source : compilation des données EuroStat 2006 ; programme EMoSEM)

2006	% BV Seine	terres arables		prairies permanentes		agriculture
		surface ds BV	surplus	surface ds BV	surplus	lixiviation
		ha	kgN/ha/an	ha	kgN/ha/an	ktonN/an
Île de France	100	514145	63.3	15630	16.0	22.8
Eure	62	292558	70.6	67458	129.7	9.8
Eure-et-Loir	53	409395	64.0	14743	71.8	9.7
Picardie	60	1106253	65.3	153138	115.6	31.3
Calvados-Orne	6	412699	51.8	354285	97.4	1.0
Seine Maritime	40	258681	90.6	138538	162.2	9.0
Manche	0	203459	88.3	228428	114.1	0.0
Champ-Ard-Yonne	90	1330244	47.9	236433	65.7	40.7
Bourgogne	40	483673	47.6	253988	57.3	6.7
Grande Lorraine	15	764426	59.8	560783	92.9	5.0
total						136.1

Les émissions directes de N_2O par les terres agricoles du bassin de la Seine ont fait l'objet de diverses estimations. Dès 2009, Garnier et al. (2009) avaient proposé une valeur de 10 ktonN.an⁻¹, sur base d'une revue de la littérature sur les émissions spécifiques des terres arables (2 kgN.ha⁻¹.an⁻¹), des prairies (0.9 kgN.ha⁻¹.an⁻¹) et des forêts (1.5 kgN.ha⁻¹.an⁻¹). Cette estimation est cohérente avec celle obtenue par la méthode préconisée par l'IPCC (2006) (8.2 ktonN.an⁻¹), qui considère 1% des apports d'azote au sol sous forme d'engrais et de résidus de culture. Depuis, les mesures directes d'émission de N_2O se sont multipliées et montrent des valeurs sensiblement plus faibles que celles synthétisées par Garnier et al. (2009) : autour de 1 kgNha⁻¹.an⁻¹ en sol arable de plateau (Vilain et al. 2012; Benoit et al. *inpress*) ou inférieure (Jeuffroy et al. 2013); de l'ordre de 0.7 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ en prairies et 0.5 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ en forêt (Vilain et al. 2012), ce qui conduirait à une valeur d'émission de N_2O par les sols de plateau du bassin de la Seine de l'ordre de 5.2 ktonN.an⁻¹, sans compter toutefois les émissions indirectes par les zones ripariennes, encore mal connues et potentiellement élevées, et celles par les surfaces en eau, qui restent elles relativement faibles (cf. ci-dessous, et (Garnier et al. 2009)).

2.3.1.2. La dénitrification riparienne et in-stream et émissions indirectes de N_2O

Comme on l'a vu plus haut, une part significative des nitrates dissipés par lixiviation est éliminée par dénitrification dans les zones d'interface entre les aquifères et les cours d'eau (dénitrification riparienne) ou dans les sédiments des cours d'eau eux-mêmes ou de leurs annexes stagnantes (Thouvenot-Korppoo et al. 2009).

Par modélisation Billen et al. (2010) estiment la dénitrification riparienne à 25-30% du flux de lixiviation à l'échelle du bassin de la Seine tout entier (voir Figure 2.3), ce qui représente 35 à 40 ktonN.an⁻¹. Il faut préciser que le concept de dénitrification riparienne est pris par ces auteurs dans une acception très large, incluant toute la dénitrification qui affecte les flux d'émission de nitrates agricoles entre la sortie de la zone racinaire et les eaux de surface. Faute d'estimation directe, Garnier et al. (2009) a estimé l'émission de N_2O associée à ce processus à 0.8-1 ktonN.an⁻¹, soit 2.5% du flux de dénitrification correspondant. Les mesures directes d'émission de N_2O par les sols agricoles de bas de versant ont aussi montré des flux à l'hectare 4 fois plus importants qu'en haut de plateau (Vilain et al. 2010, 2012). Plusieurs études (Oehler et al. 2009; Anderson et al. 2014) ont montré que les zones potentiellement humides de bas de versant, si elles ne représentent que moins de 20% de la surface des bassins versant concentrent jusqu'à 40% des émissions totales de N_2O .

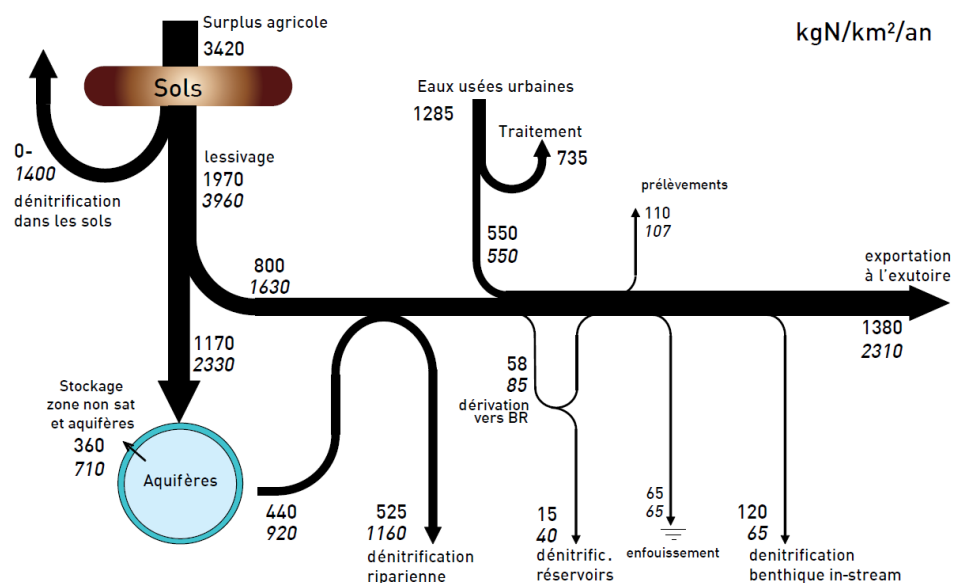


Figure 2-3 Flux d'azote dans le réseau hydrographique de la Seine (Billen et al. 2011)

La dénitrification dans les cours d'eau eux-mêmes, plus particulièrement dans les sédiments, ne représenterait que 5 à 10% des flux nitriques émis par l'agriculture (Figure 2.3). Cette évaluation est corroborée par les mesures directes disponibles de dénitrification à l'interface sédiment-eau (Billen et al. 2007b ; Thouvenot-Korppoo et al. 2009) qui montrent aussi que la plus grande partie de la dénitrification benthique a lieu à l'aval du réseau hydrographique, dans les cours d'eau d'ordre supérieurs à 5, et en particulier en aval de l'agglomération parisienne. Les émissions de N_2O par le réseau hydrographique ont été estimées à partir de la mesure de la sursaturation et des coefficients de transferts eau-atmosphère (Garnier et al. 2006; 2009). Elles représentent un total de 0.135 – 0.250 ktonne $N.an^{-1}$ dont la plus grande partie (0.090-0.200 ktonne $N.an^{-1}$) se déroule autour et aval de l'agglomération parisienne. La nitrification de l'ammonium rejeté par les stations d'épuration parisienne y contribue très significativement.

2.3.1.3. Les émissions de N_2O liées à l'assainissement des eaux usées

Le traitement de l'azote en station d'épuration, s'il fait appel au processus de dénitrification, ou simplement au processus de nitrification en conditions sub-oxique, peut donner lieu à des émissions significatives de N_2O (Tallec et al. 2007). Pour la période 2000-2006, où seules les stations Seine Centre (Colombes), Seine Amont (Valenton) et Marne Aval (Noisy le Grand) ont recours à un traitement de l'azote, les émissions de N_2O ont été estimées à 0.020-0.045 ktonne d' $N.an^{-1}$ (Tallec et al. 2007).

2.3.2. Les modifications récentes de la cascade de l'azote

Nous avons cherché à actualiser les transferts et transformations de l'azote en prenant en compte le traitement des eaux usées dans l'agglomération Parisienne pour la période la plus récente postérieure à la mise en place de la nitrification (2007) et la dénitrification (2011) dans toutes les stations d'épuration parisiennes. Nous disposons pour cela de toutes les mesures de débits et de concentrations acquises dans le cadre des mesures de surveillances (Banque Hydro, bases de données de qualité de l'AESN) ainsi que des mesures que nous avons effectuées en profil longitudinal en situations de bas débits ($< 200\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ à Austerlitz).

2.3.2.1. Evolution de la contamination nitrique agricole en amont de Paris

La contamination en nitrates par les bassins amont agricoles est visible en aval du cours d'eau de la Marne et en aval de la confluence Marne-Seine juste avant les rejets d'eaux usées traitées de la station d'épuration SAV. La tendance des concentrations en nitrate depuis le début des années 1990 montre une augmentation de la contamination. Cette pollution provient principalement du lessivage des cultures intensives des terres arables. Alors que jusque dans les années 2007 (Passy et al. 2013) il n'apparaissait pas de diminution claire des charges azotées, une diminution semble être amorcée aux stations amont de l'agglomération Parisienne à partir de 2010 (stations de mesure de St Maurice et de Paris 12 (Figure 2.4). Il est cependant difficile de hiérarchiser le rôle des conditions hydrologiques et d'une meilleure efficacité d'utilisation de l'azote agricole.

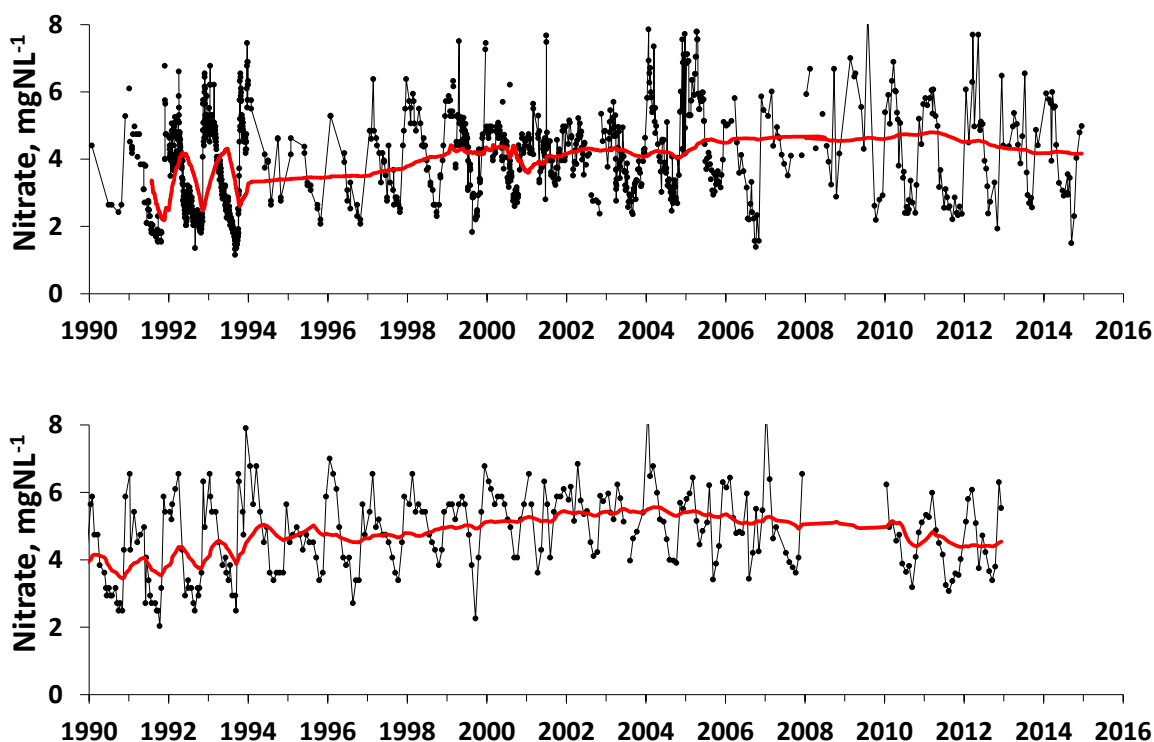


Figure 2-4 Chroniques de concentrations en nitrates depuis 1990 à la station Saint Maurice en Marne (en amont de Paris et avant la confluence avec la Seine) et à la station de mesure Paris 12 à Charenton en Seine à l'entrée de Paris après la confluence avec la Seine (moyenne mobile).

2.3.2.2. Contamination azotée par l'agglomération parisienne

Le traitement de l'azote en station d'épuration a évolué lors de ces deux dernières décennies. Toutefois, c'est depuis 2007 que les stations d'épuration de l'agglomération parisienne traitent par nitrification l'ammonium des eaux usées par un procédé de biofiltration par cultures fixées appelé « Biostyr® (OTV) ». Ce procédé transforme l'azote ammoniacal des eaux usées en nitrate. Les microorganismes présents dans l'eau se fixent sur des filtres constitués d'un matériau granulaire de faible densité, le Biostyrène, colonisé par des bactéries fixées. L'insufflation d'oxygène permet à ces bactéries de transformer l'azote ammoniacal en nitrate. Les stations d'épurations rejettent donc beaucoup moins d'ammonium, mais apportent alors des nitrates (ainsi que des nitrites qui malgré leurs concentrations assez faibles sont déclassant pour la qualité de l'eau). C'est alors en 2012 qu'intervient la dénitrification complète, accompagnant la nitrification. Lors de la dénitrification, le procédé « Biofor® » (Dégrémont) transforme les nitrates en azote gazeux. Des bactéries fixées sur des billes d'argile et dopées au méthanol (apport d'énergie sous forme de carbone) sont alors privées d'oxygène. Dans ces conditions d'anaérobiose, l'oxygène des nitrates est donc consommé par ces bactéries et transformé en azote gazeux. Au final, l'azote total en station d'épuration est éliminé à hauteur de

70%. La figure 2.5 montre l'amélioration du traitement par nitrification à la station d'épuration Seine Aval pour (a) la situation avant mise en place du traitement de l'azote et (b,c) la situation après l'introduction de la nitrification pour l'ammonium. Les nitrates, ont faiblement diminué après la mise en place de la dénitrification (c).

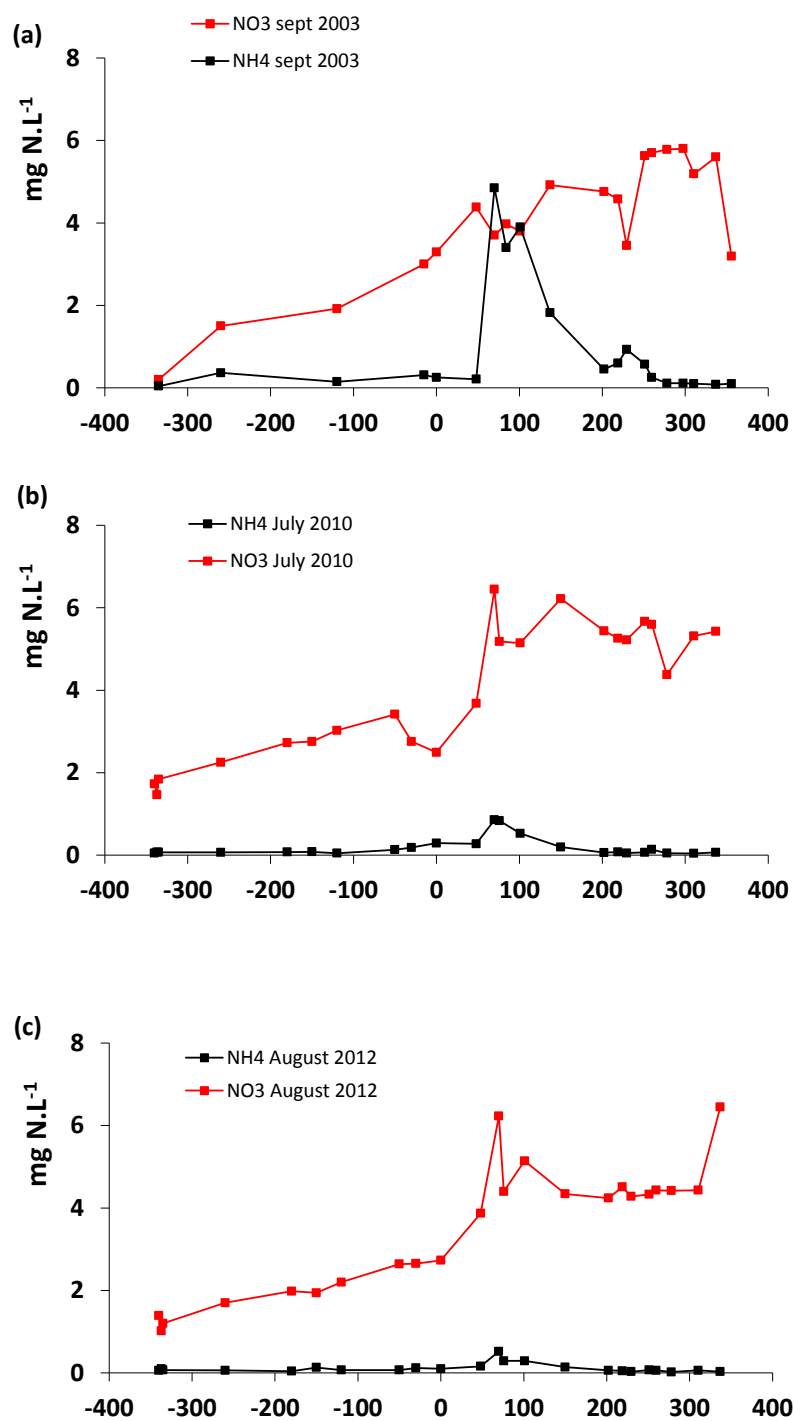


Figure 2-5 Profils longitudinaux des concentrations en nitrates et ammonium dans la Marne aux Pk de - 400 à 0 et dans la Seine aux Pk de 0 à 400. (a). Avant l'implantation de la nitrification à la STEP Seine Aval (campagne de septembre 2003) (b). Après l'implantation de la nitrification à SAV (campagne de juillet 2010) (c). Après l'implantation de la dénitrification à SAV (campagne d'août 2012)

2.3.2.3. Emissions de N₂O

Tallec et al. (2007) ont montré que la mise en place du traitement de l'azote dans l'ensemble des stations d'épuration de l'agglomération parisienne allait inévitablement s'accompagner d'un accroissement considérable des émissions de N₂O par ces usines (Tableau 2.2).

Tableau 2-2 Emissions de N₂O par les stations d'épuration de l'agglomération parisienne

	Flux de N ₂ O en tonnesN.an ⁻¹	
	2000-2006	2012-2015
	(Tallec et al. 2007)	
Seine Aval	0	71-149
Seine-Centre	10-20	10-20
Seine Amont	9-21	28-51
Marne Aval	1.5	5.5-10
Les Grésillons	-	17-36
La Morée	-	3-6
Total	21-43	135-273

Ces émissions supplémentaires de N₂O en station, sont cependant en grande partie compensées par une diminution de celles qui auraient eu lieu dans le milieu aquatique sans la disparition des rejets d'ammonium et de l'activité de nitrification en Basse Seine (Garnier et al. 2007).

2.4. Conclusion

Malgré l'amélioration du traitement de l'azote des eaux usées, et les mesures de raisonnement de la fertilisation agricole, les concentrations en nitrates dans les eaux souterraines et superficielles restent supérieures aux limites du bon état écologique. Des changements radicaux dans les pratiques agricoles sont nécessaires pour inverser significativement la tendance de la contamination nitrique, quelques que soient les conditions hydrologiques. Des efforts supplémentaires pour réduire encore les apports ponctuels seraient vains compte tenu de la dominance des apports diffus. Des améliorations des procédés en stations d'épuration peuvent toutefois réduire les rejets de nitrites (et les émissions de N₂O), produits intermédiaires des processus de nitrification et dénitrification encore déclassants pour la qualité de l'eau.

3

***The response of river nitrification to changes
in wastewater treatment (The case of the
lower Seine River downstream from Paris)***

Les rejets en Seine d'ammonium et de matière organique issus de l'agglomération parisienne étaient responsables jusqu'il y a peu de temps de deux zones d'hypoxie, l'une à l'aval immédiat des rejets, l'autre, liée à la nitrification différée de l'ammonium plus de 100 km en aval. Nous examinons ici les changements récents intervenus dans la nitrification en Basse Seine en réponse à la réduction drastique de ces rejets suite à l'amélioration de leur traitement. Cette étude de cas débouche sur des conclusions plus générales sur la dynamique du processus de nitrification en rivière.

Najla Aissa Grouz^a, Josette Garnier^{a,b}, Gilles Billen^{a,b}, Benjamin Mercier^a, Anunciacion Martinez^a

^a University of Pierre and Marie Curie, UMR 7619 Metis, box 105, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France, Fax : +33 (0)1 44 27 45 88

^b National Center of Scientific Research, UMR 7619 Metis, box 105, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France, Fax : +33 (0)1 44 27 45 88

3.1 Abstract

In the early 2000s most of the effluents from the Paris agglomeration (12 million inhabitants) were still discharged after only a standard activated sludge treatment of carbon, thus releasing a high ammonium load. This triggered the growth of nitrifying bacteria in the river and caused a deficit of dissolved oxygen concentration 200 km downstream, at the entrance of the estuarine area. From 2007 on, improvements of the wastewater treatment plant (WWTP) helped to nitrify most of the ammonium, and to denitrify 70% of the nitrate produced since 2012. This paper documents the effect of these recent changes in the treatment of Paris effluents, based on measurements of nitrogen species concentrations and nitrifying activities along longitudinal profiles of the lower Seine River. These observations are put into perspective with respect to previous observations, and a modeling approach is developed to evidence the role of ammonium and nitrifying organisms released with the wastewater treatment plant effluents into the receiving water body. Today, a larger biomass of ammonium-oxidizing microbes is being discharged by the WWTP, but the microorganisms released do not grow, possibly because of the low substrate in the river. The same is true for nitrite-oxidizing microbes, which explains the persistence of nitrite often discharged with the effluents because of incomplete nitrification and/or denitrification in the treatment line. Taking into account the development of microbial populations of nitrifying organisms is essential to explain the observed spatial and temporal pattern of the nitrogen species.

3.2. Introduction

Nitrification plays a major role in rivers and estuaries, not only as a key step in the nitrogen cycle, converting ammonium to nitrite and nitrate with N_2O emissions (Somville et al., 1982; de Wilde and de Bie, 2000; Garnier et al., 2006a), but also in the oxygen balance: in water bodies receiving urban effluents, nitrification can be responsible for a significant and sometimes dominant proportion of their oxygen depletion, as was the case, for example, in the lower Rhine River in the late 1980s (Müller and Kirchesch, 1985; Admiraal and Botermans, 1989) and in the Pearl River estuary (He et al., 2014). In small, shallow rivers nitrification is mainly a benthic process (Curtis et al., 1975; Cooper, 1984; Pauer and Auer, 2000): very few nitrifying organisms are present in the water column because of their low growth rate and their propensity to attach to particles and to settle with them (Prosser, 1989; Brion et al., 2000). In turbid estuaries, by contrast, tidal mechanisms concentrate particles in a defined sector of the estuary where suspended solids experience a longer residence time than the water masses themselves, offering the attached nitrifying organisms the opportunity to develop a high biomass (Xia et al., 2004). The maximum turbidity zone of macrotidal estuaries is therefore a spot of high potential nitrification (Billen, 1975; Helder and De Vries, 1983; de Wilde and de Bie, 2000; de Bie et al., 2002; Garnier et al., 2001). Owens (1986) even compared estuarine nitrification to a naturally occurring fluidized bed reaction.

The case of large rivers is intermediate. Given that the low ratio of sediment surface with respect to water column volume seriously reduces the significance of benthic processes, the potential for nitrification in rivers depends on the capacity of nitrifying bacteria to maintain and develop significant populations in the water column. By comparing nitrification rates in three branches of the lower river Rhine, Admiraal and Botermans (1989) concluded that factors leading to resuspension of sediments, such as a high flow rate or turbulence linked to shipping, are major determinants of the intensity of nitrification. Indeed, rivers with high turbidity such as the Yellow River have high nitrification potential (Xia et al., 2004). Another major factor controlling nitrification in rivers is the inoculation of nitrifying bacteria along with urban wastewater, often supplying the receiving river stretch both with the substrate (ammonium) and the organisms able to metabolize it (Brion et al., 2000).

The application of both national and European directives (e. g., EU-Urban waste water treatment directive, UWWTD, 1991; EU-Water framework directive, WFD, 2000) incited water managers to improve wastewater treatment. Mainly targeting urban point sources, this policy led to massive decreases of carbon, ammonium and phosphorus emissions to rivers and considerably improved surface waters quality (Bouraoui and Grizzetti, 2011; Garnier et al., 2013; Passy et al., 2013).

The particularly well-studied lower Seine, receiving the effluents from the Paris agglomeration (12 million inhabitant equivalents), represents an interesting case study because the changes in the in-stream nitrification processes related to the gradual improvement of wastewater purification can be followed. Until the late 1990s, the removal of organic loading was the main objective of water quality managers. In the 1970s a significant fraction of Paris wastewater was still discharged without treatment, causing a major drop in oxygen concentration in a 100 km river stretch immediately downstream the largest WWTP of Paris conurbation, called Seine Aval (SAV) at 65 km, (Chesterikoff et al., 1992). Better organic matter elimination from sewage improved the oxygenation level in this sector. However, in the early 2000s most of the effluents were still discharged after only a standard, low residence time, activated sludge treatment of organic matter, thus releasing a high ammonium load. Cébron et al. (2003, 2005) and Garnier et al. (2007) described how these massive ammonium concentrations triggered the growth of nitrifying bacteria in the river, which resulted in a serious deoxygenation of the water column, 200 km downstream, at the entrance of the estuarine area. Moreover, using denaturing gradient electrophoretic analysis of the DNA from the ammonia-oxidizing bacterial community in the lower Seine River, Cébron et al. (2004) showed the subsequent growth of the ammonia-oxidizing *Nitrosomonas* strains coming from the effluents in the ammonium-enriched river water. Similar results were obtained with the nitrite-oxidizing bacterial community (Cébron and Garnier, 2005), *Nitrospira* dominating downstream along the river, whereas both *Nitrobacter* and *Nitrospira* were brought by the effluents.

Recently considerable advances made to wastewater treatment in the Paris region have profoundly changed the biogeochemical functioning and water quality of the main branch of the Seine River. From 2007 on, all ammonium from wastewater was nitrified, and 30% of the nitrate formed was denitrified. Since 2012, the SAV WWTP has achieved its full transformation with complete nitrification (up to 95% of the ammonium treated by nitrification) and denitrification of all effluents (elimination of 70% of the nitrate produced) (V. Rocher, personal communication). The objective of the present paper is to document the changes in the dynamics of nitrogen and nitrifying microbial communities in the lower Seine River, in view of the new treatments of Paris effluents. We analyze the effect of these most recent changes with respect to previous observations. Attention is paid to the dynamics of nitrite, an intermediate in the two steps of nitrification, which is above standard values in the effluent-impacted sectors of the river (EU-WFD, 2000). We also developed a modified modeling approach (Cébron et al., 2005; Garnier et al., 2007) to represent the dynamics of ammonium-oxidizing and nitrite-oxidizing microbial populations before and after the implementation of nitrification treatment of Paris wastewater.

3.3. Materials and methods

3.3.1. Study site and long-term water-quality data

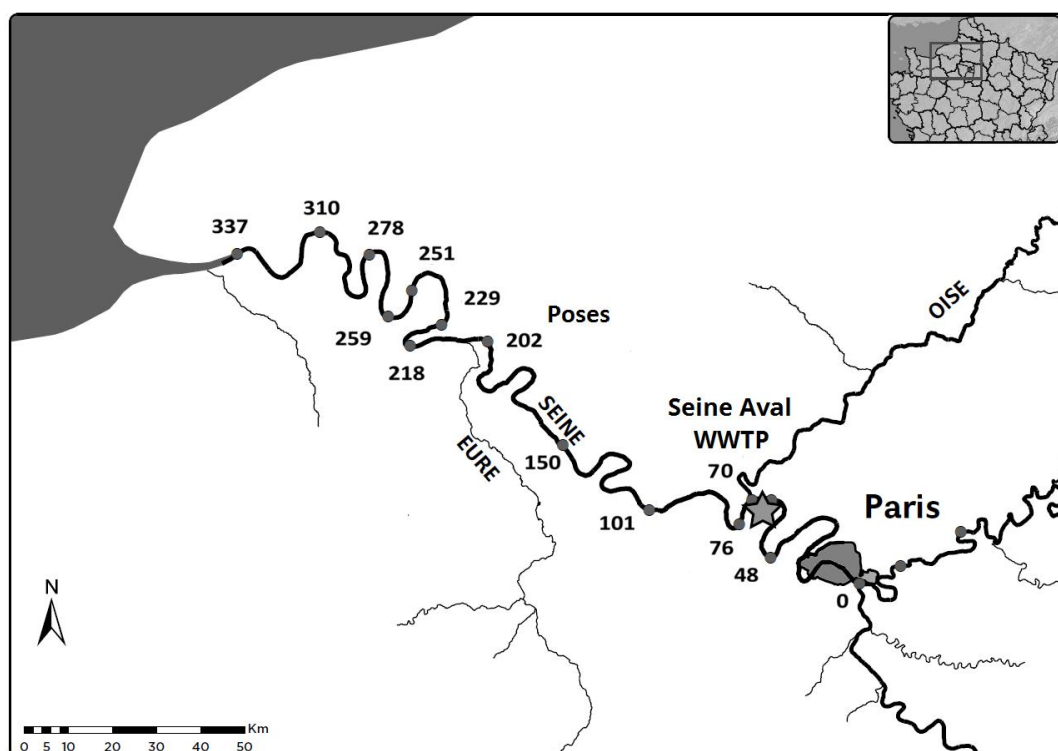


Figure 3-1 Sampling stations in the major branch of the lower Seine River from Paris to Tancarville (*km 0 to km 337*)

The study site (**Figure 3.1**) embraces the Seine River from the confluence of the Marne River, just upstream of Paris (km 0), to the lower part of the Seine estuary at Tancarville, 337 km downstream. Poses, at km 202, marks the limit between the lower Seine River and its estuary, with tidal movement stopped by a navigation weir. The Seine-Aval (SAV) wastewater purification plant at Achères, at km 65, is one of the largest in Europe and treats the domestic effluents of up to 6 million inhabitant equivalents of the Paris conurbation. Table 1 provides a summary of the improvements made to its performance over the last 40 years.

Tableau 3-1 Improvement in the performance of the Seine Aval treatment plant at Achères under dry weather since 1970.

	Treatment capacity Mm ³ /day	Inhab equiv, million	Volume treated, m ³ /s	Treatment applied	Comments
1970	0.6	1.5	6.9	Conventional high loading activated sludge process	Achères I+II
1972	1.5	3.75	18	“	Start Achères III
1978	2.1	5.25	25	“	Start Achères IV
1987	2.1	6	25	“	Abstraction of a fraction of the load to Seine Amont plant
2000	2.1	5.9 ^a	23	Phosphorus treatment	
2007	1.7	6.5 ^b	20	Tertiary nitrification	
2012	1.7	5-5.5 ^c	17	95% nitrification and 70% denitrification	

Sources: ^a Tusseau-Vuillemin et al. 2002; ^b Garnier et al. 2008; ^c Vincent Rocher (personnal communication)

The water quality database from the RNB (Réseau National de Bassins) initiated by the AESN (Agence de l'Eau Seine Normandie), together with the results of our own measurements, were used to characterize the changes of water quality at the stations upstream and downstream of the SAV plant over the period from 1993 to 2013. We selected the values corresponding to summer situations of low flow (< 200 m³s⁻¹ at Paris *intra muros*), and nitrogen fluxes (ammonium NH₄⁺, nitrite NO₂⁻, nitrate NO₃⁻) were calculated by multiplying the concentrations with the corresponding discharge values, taking into account the discharge of wastewater effluents by the WWTP itself.

3.3.2. Sampling strategy

Eight sampling campaigns were organized to analyze the longitudinal distribution of inorganic nitrogen forms. During five of them (April, June and August 2012, September 2013 and May 2014), potential nitrifying activity was measured. All campaigns were carried out by relatively low flow periods; discharge could vary however from campaign to campaign between 200-100 m³s⁻¹, with obvious differences in nutrient concentrations. NH₄⁺, NO₂⁻, were less concentrated for flows close to 200 m³s⁻¹ than during campaigns done during low flow (~ 100 m³s⁻¹).

Water samples were collected at 15 stations along the longitudinal profiles for nitrogen analysis. At each station, 20 L of water was collected with a bucket from bridges: a 10-L container was

stored until treatment and analysis in the laboratory within 24 h and the other 10 L was immediately used for field measurements (temperature, pH, oxygen and conductivity).

Representative samples of treated water from the SAV WWTP were also collected in a refrigerated sampler over a 24-h cycle, with the assistance of the SIAAP (Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) at the outflow effluent pipes.

3.3.3. Chemical analysis

The water was filtered in the field or in the laboratory 4–5 h after sampling through a glass fiber membrane filter GF/F (Whatman) with 0.7- μm porosity. The filtrate was frozen to analyze the inorganic nitrogen components. Ammonium, nitrite and nitrate concentrations were determined using an automatic analyzer (Quattro, Bran & Luebbe) based on colorimetric techniques. The indophenol blue method was used to measure the ammonium concentration according to (Slawyk et al., 1972). Nitrate was determined after cadmium reduction to nitrite. Nitrite levels were automatically measured following the sulphanilamide colorimetric method (Jones, 1984).

3.3.4. Measurement of nitrifying activities

Potential nitrification activities were measured by following changes in nitrite concentration in samples enriched with ammonium and nitrite and treated with specific inhibitors of either ammonium or nitrite oxidation according to the method described by Cébron et al. (2003).

For each station, three series of samples were prepared in triplicate for four incubation times. All samples were analyzed for nitrite concentrations after being enriched with with 28 $\text{mgN-NH}_4^+ \text{L}^{-1}$ of NH_4Cl and 0.3 $\text{mgN-NO}_2^- \text{L}^{-1}$ of KNO_2 (Brion et al., 1998), i.e. at least 10 times the half-saturation constant values of ammonium and nitrite oxidizing microorganisms. To determine the ammonium and nitrite oxidation rates, triplicate tests (with substrates, no inhibitor) were prepared and two other sets of triplicate separate samples were inhibited for all stations. One set of triplicate samples for determining the rate of ammonium oxidation was treated with allylthiourea (10 mgL^{-1}). The other set of samples dedicated to the measurement of the potential of nitrite oxidation was treated with sodium chlorate (NaClO_3 ; 10 mM). Nitrite was analyzed after 0, 3, 7 and 24 h of incubation. The increase in nitrite concentrations generally remained linear during the whole incubation period. Microbial activities were blocked by adding mercuric chloride to the triplicate samples (0.06% of HgCl_2), so as to postpone the analysis. During incubation, samples were wrapped in aluminium foil to maintain them in the dark and gently shaken at a lab temperature of $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

The nitrite concentrations for each specific inhibitor were plotted in relation to incubation time, and the slope of their regression line calculated for the ammonium and nitrite oxidation rates. The slope values were kept only when the regression coefficient was significantly different from zero (i.e., $R > 0.5$ for 12 pairs of data). The ammonium oxidation activity (AOA, $\mu\text{N L}^{-1} \text{h}^{-1}$) represents the difference between the slope of the control and the slope of the regression line for the samples inhibited with allylthiourea. For nitrite-oxidizing activity (NOA, $\mu\text{N L}^{-1} \text{h}^{-1}$), the difference between the slope of the linear regression of the samples inhibited with sodium chlorate and the slope of the control was calculated. An example of the results is provided in Figure 3.2.

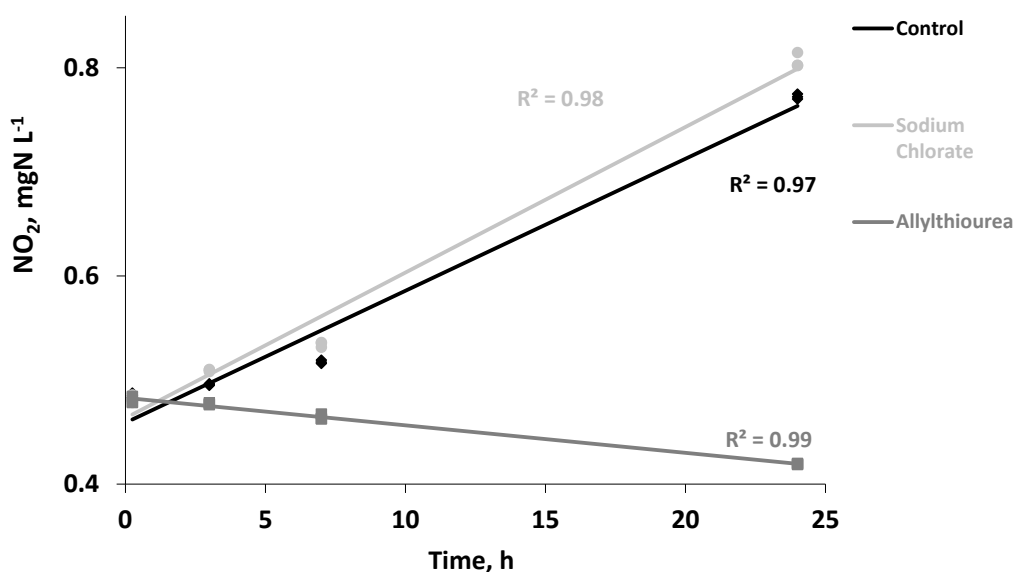


Figure 3-2 Changes in nitrite concentrations within a control and the two inhibitors leading to the determination of the nitrification activities at Caudebec 310 km in September 2013. AOA: ammonium-oxidizing activity; NOA: nitrite-oxidizing activity

To express these potential activity measurements in terms of biomass of the corresponding microorganism, we used the values proposed by Brion and Billen (1998) for the maximum specific activity of ammonium-oxidizing and nitrite-oxidizing microorganisms, respectively $0.95 \mu\text{N h}^{-1}\mu\text{gC}^{-1}$ and $3 \mu\text{N h}^{-1}\mu\text{gC}^{-1}$ at 20°C :

$$\text{Ammonium-oxidizing biomass } (\mu\text{gC L}^{-1}) = \text{AOA } (\mu\text{N L}^{-1} \text{h}^{-1}) / 0.95 (\mu\text{N h}^{-1}\mu\text{gC}^{-1})$$

$$\text{Nitrite-oxidizing biomass } (\mu\text{gC L}^{-1}) = \text{NOA } (\mu\text{N L}^{-1} \text{h}^{-1}) / 3 (\mu\text{N h}^{-1}\mu\text{gC}^{-1})$$

3.4. Results

3.4.1. Flux of nitrogen and microorganisms discharged by the SAV plant (1993–2014)

Compared with the 2001-2002-2003 concentrations (Cébron et al., 2003; Cébron and Garnier, 2005), the analysis performed in 2012, 2013 and 2014 on treated water from the SAV wastewater treatment plant sampled during several campaigns (Table 2) revealed lower NH_4^+ concentrations (0.8–19 mgN L^{-1} vs. 22–46 mgN L^{-1}), and higher NO_2^- (0.6–3.4 mgN L^{-1} vs. 0.07–0.28 mgN L^{-1}) and NO_3^- concentrations (4–37 mgN L^{-1} vs. 2.4–3.5 mgN L^{-1}). This change is the obvious result of the implementation of nitrification/denitrification processes in the sewage treatment. Within the river, the median concentrations of ammonium at Conflans (km 70) was also lower for the recent period (0.6 mgN L^{-1} vs. 4.2 mgN L^{-1} formerly), clearly showing the improvement of Parisian effluent treatment (**Figure 3.4**) from 2007 onwards, despite occasional peaks observed during periods (Sept 2013, May 2014) when the nitrification treatment line was shortcut for maintenance (see below).

Tableau 3-2 *Estimates of the fluxes of ammonium and nitrifying biomass discharged in 2002–2003 (Cébron et al. 2004) and 2012–2014 (this study) by the SAV treatment plant estimated from direct measurements of nitrogen species and nitrifying biomass in treated wastewater effluents (the average discharging flow was 20 m³ s⁻¹ in 2002–2003 and 17 m³ s⁻¹ in 2012–2014).*

	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Ammonium flux	Oxidizing ammonium activity	Oxidizing nitrite activity	Ammonium -oxidizing biomass fluxes	Nitrite- oxidizing biomass fluxes
	mgNL ⁻¹	mgNL ⁻¹	mgNL ⁻¹	tonsNday ⁻¹	µgNL ⁻¹ h ⁻¹	µgNL ⁻¹ h ⁻¹	kgCday ⁻¹	kgCday ⁻¹
Prior N Treatment 2002–2003								
May-02	29.9	0.09	2.7	51,67	6.7	0	12.2	0
July-02	21.5	0.24	3.12	37.5	143	2.8	26	1.6
Sept-02	33	0.3	3	57	18.6	3.5	33.8	2
April-03	45.7	0.24	2.4	97	3.2	4.2	5.8	2.4
May-03	43	0.07	2.8	74	2	3.4	3.6	2
Sept-03	33.6	0.2	3.5	58	51.5	5.6	93.7	3.2
Median	33.6	0.22	2.9	57.54	10.5	3.5	19.1	2
SD	9.6	0.09	0.38	15.2	18.5	1.85	33.7	1
With N Treatment 2012–2014								
April-12	6.35	3.4	9.1	9.3	31.6	41.2	48.9	20.2
June-12	3.9	0.7	7.2	5.7	23.9	10.7	37	5.2
August-12	0.75	0.6	20	1.12	18.7	0.6	24.8	1.6
Median	3.9	0.7	9.1	5.7	23.9	10.7	37	5.2
SD	2.8	1.6	6.9	4.1	6.5	21.1	10	10.3
Maintenance Situations								
Sept-13	18.7	0.6	8.7	27.5	70.5	7	109	3.4
May-14	10.7	0.9	4	15.7	49.2	2.8	76	1.4
Median	14.7	0.75	6.35	21.6	59.85	4.9	92.5	2.4
SD	5.6	0.2	3.3	8.3	15	3	23.3	1.45

Nitrogen fluxes from the SAV plant were calculated as the difference between the fluxes downstream of the SAV at the Conflans station (km 70) and those upstream at Maisons-Laffitte (km 48). Ammonium fluxes released by SAV were estimated at 71.1 ± 28.1 tons N day⁻¹ from 1993 to 2006 and reduced to 15.3 ± 20.5 tons N day⁻¹ from 2007 on (**Figure 3.3**), except during the maintenance situations. Nitrite fluxes discharged have slightly increased from an average 1.2 ± 1.9 tons N day⁻¹ between 1993 and 2006, to 2.4 ± 2.4 tons N day⁻¹ between 2007 and 2013. Similarly, nitrate fluxes, negligible before 2007, increased after 2007, reaching an average flux of 41.2 ± 23.6 tons N day⁻¹. Since 2012, the implementation of denitrification treatment clearly reduced the flux of discharged nitrate to 10.0 ± 16.6 tons N day⁻¹ (**Figure 3.3**). These flux estimates obtained by the difference between upstream and downstream fluxes are consistent with those calculated as the product of the concentrations measured in the wastewater samples by the WWTP discharge (about 25 m³s⁻¹ in the 1990s and 17 m³s⁻¹ after 2007) (Table 2). They are also in good agreement with the average daily fluxes reported by the managers of the SAV plant and summarized in **Figure 3.3**.

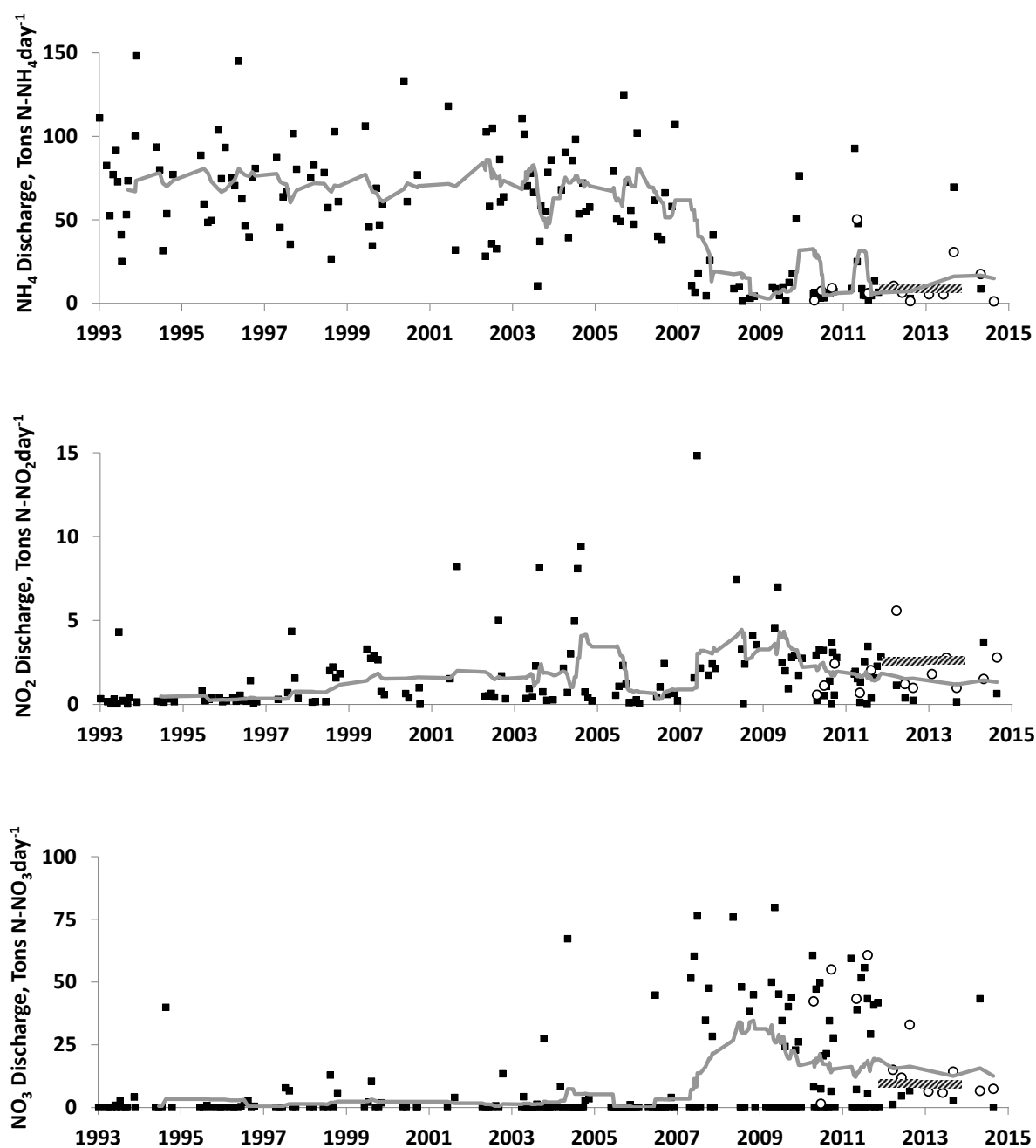


Figure 3-3 Variations in ammonium, nitrite and nitrate fluxes discharged by the SAV treatment plant from 1993 to 2014 (calculated as the difference of fluxes between upstream and downstream stations, represented as squares). The solid line is the floating average (step, 14 months) through the data. Flux estimates from our own measurements on the effluents (circles), and average estimates provided by the managers of the SAV plant (hatched rectangles) are also shown for comparison.

Through direct measurements of potential nitrifying activity in the WWTP effluents, we estimated the fluxes of nitrifying organisms discharged by the SAV WWTP (Table 3.2).

Values recorded for the 2002–2003 period by Cébron (2004, p. 131) for ammonium-oxidizing bacteria were in the 2–51.5 $\mu\text{gN L}^{-1}\text{h}^{-1}$ range and for the nitrite-oxidizing bacteria in the 0–5.6 $\mu\text{gNL}^{-1}\text{h}^{-1}$ range. For the period after 2007, after implementation of a nitrification step in the treatment line, our measurements show values twice as high (Table 3.2).

3.4.2. Longitudinal distribution in inorganic nitrogen and nitrifying activities by low flow (2002–2003 vs. 2011–2014)

During the April–September period of 2012, 2013 and 2014, low flows were generally observed in the lower part of the Seine River, varying from 81 to 242 m^3s^{-1} at Paris *intra muros*, similar to those observed in the 2002–2003 period. Water temperatures varied between 12 and 22°C, pH between 6.8 and 8.6, and oxygen between 6.1 and 10.8 $\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$. The longitudinal distribution of oxygen and inorganic forms of nitrogen are compared with that observed during the 2002–2003 period by Cébron et al. (2003, 2004).

The improvement in Parisian wastewater treatment is clearly reflected by the distribution of inorganic nitrogen forms along the lower Seine River continuum by low summer flows. The first striking result concerns the areas of oxygen deficiency (**Figure 3.4**). Two such areas occurred in 2002–2003, the first one immediately downstream of the WWTP related to organic matter degradation by heterotrophic bacteria and the second one in the estuarine zone, assigned to nitrification (Billen et al., 2001; Garnier et al., 2001). Both oxygen deficit areas completely disappeared in the 2012–2014 period and hypoxia no longer occurs.

The longitudinal profiles of ammonium concentration also reflect the changes in nitrogen treatment at the SAV plant (**Figure 3.4**). In 2001–2003, ammonium concentrations reached 7 mgN L^{-1} downstream of the SAV and remained at high levels, until the beginning of the estuarine sector where they were totally oxidized, while they have been lowered between 0.5 and 1.5 mgN L^{-1} since the implementation of the new wastewater treatment. Even if ammonium concentrations remain above the EU-WFD's good quality criterion of 0.5 $\text{mg NH}_4^+ \text{L}^{-1}$ (DRIEE 2007), since 2007 the estuarine zone is much less ammonium-contaminated than it was before.

Nitrate concentrations, which increased progressively downstream of Paris following the nitrification of ammonium, are now showing a slight increase directly downstream of the SAV WWTP followed by a stable level along the profile (**Figure 3.4**). The Eure River tributary, with a higher nitrate concentration, is responsible for a slight increase between km 202 and 250.

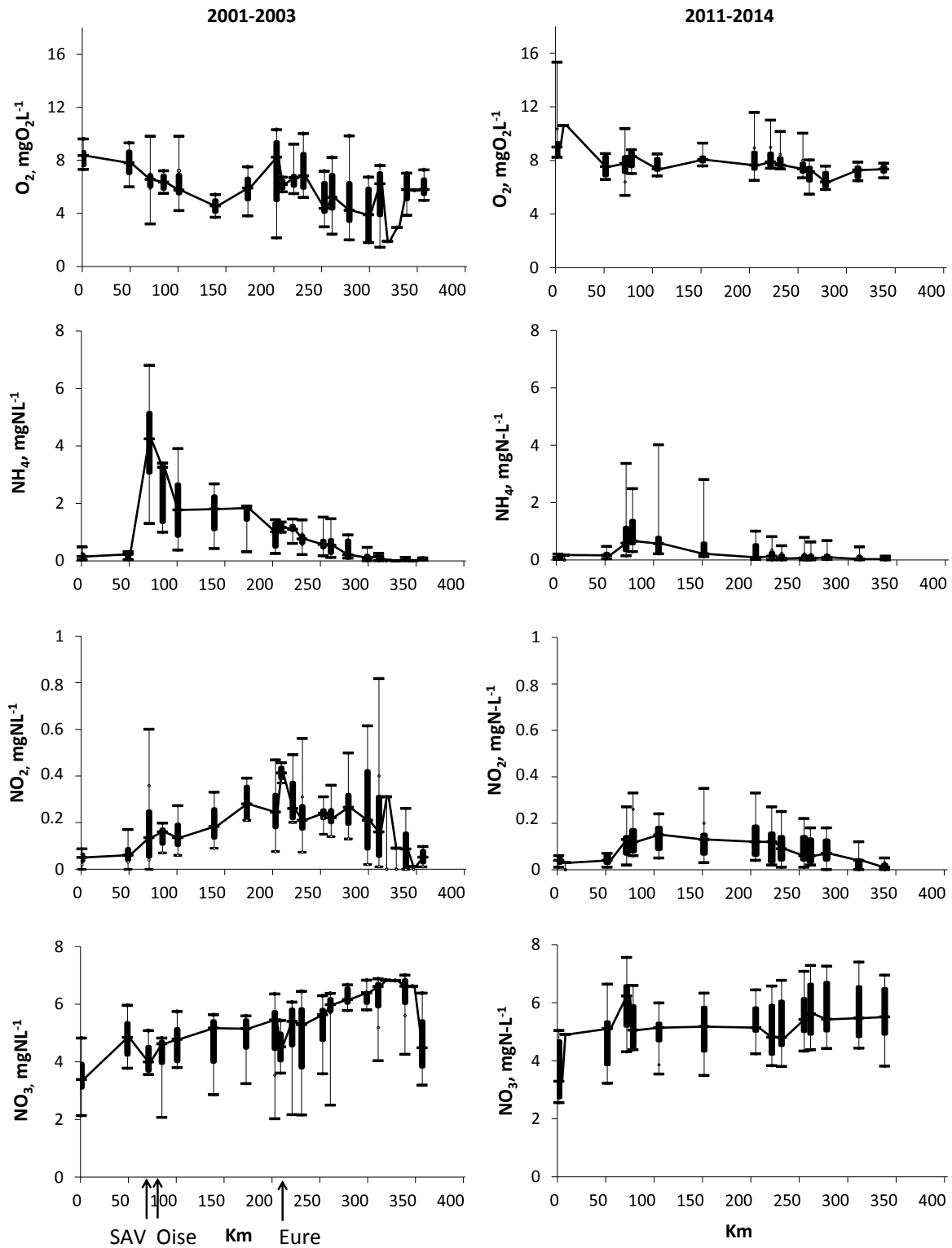


Figure 3-4 Longitudinal variations of oxygen, ammonium, nitrite and nitrate concentrations along the lower Seine River and estuary. Comparison of the 2001–2003 and 2011–2014 periods from upstream of Paris, at the confluence with the Marne River (km 0) to Tancarville downstream of the estuary (km 350). SAV wastewater treatment plant is at km 65 and Poses the limit of the estuary at km 202

Today, elevated nitrite concentrations are perceived as the most serious water quality problem in the Lower Seine River sector beginning from km 76 at Poissy to km 229 at Oissel, with NO_2^- concentrations above the good EU-WFD quality criteria of $0.3 \text{ mg NO}_2^- \text{ L}^{-1}$. As an intermediate product in nitrification and denitrification, nitrite is a good indicator of the equilibrium between these two processes. The measurements show that the sectors affected by high nitrite concentrations are much less extended today than they were 10 years ago for low spring and summer discharges (**Figure 3.4**). At that time, levels of NO_2^- well above $0.09 \text{ mgN-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ were frequently observed in the lower Seine River and its fluvial estuarine zone from km 101 at Porcheville to km 337 at Tancarville, as a result of ammonium oxidation not immediately balanced by nitrite oxidation. Nowadays, the currently observed high nitrite concentrations originates from the direct impact of the SAV WWTP effluents, characterized by higher nitrite concentrations than before 2007.

In 2002–2003, the potential ammonium- and nitrite-oxidizing activities showed only a slight increase downstream of the treatment plant, followed by a gradual increase down to the estuarine zone, reaching a peak in the area of its maximum turbidity. The presence of high concentrations of ammonium and nitrite in the water clearly stimulated the growth of the nitrifying microorganisms (**Figure 3.5**). In the recent period, the profiles carried out in April, June, and August 2012 and May 2014 show a different general trend that begins with a peak of nitrifying activity immediately downstream of the SAV WWTP and then a decrease in these activities in the downstream sector. Only in the maximum turbidity zone is a slight increase observed, as a result of the attachment of microbial biomass onto particulate material and the concentration of this material. The overall pattern observed in the recent period is consistent with a large input of organisms with the effluents of the WWTP, followed by a gradual disappearance of the organisms that have limited growth possibly due to a lack of substrate availability.

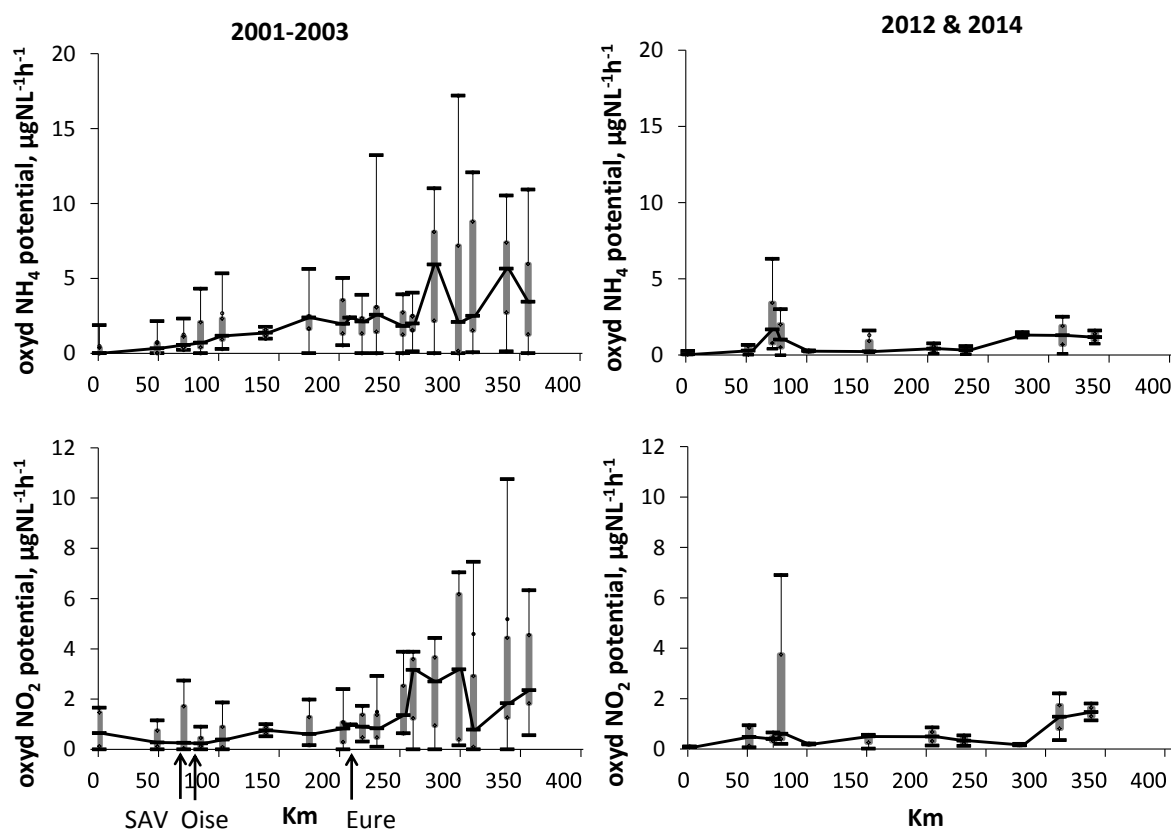


Figure 3-5 Longitudinal variations of oxidizing ammonium and nitrite potentials along the lower Seine river in 2001–2003 and 2012 and 2014.

3.4.3. Interruption of SAV nitrogen treatment

The profiles in May 2011 and September 2013 showed two situations when nitrification treatment at the SAV WWTP was interrupted for maintenance purposes (**Figure 3.6**). During these periods the effluents from the SAV treatment plant contained high concentrations of ammonium, 30.6 and 18.7 mgN L⁻¹, respectively, i.e., about 20 times more than observed in the other profiles. Logically, the corresponding longitudinal profiles of nitrogen forms and nitrifying organisms reflect the return of the conditions to those observed before the implementation of the nitrification treatment. Ammonium concentrations downstream of SAV were up to 4 mgN L⁻¹ at Porcheville km 101 and elevated nitrite concentrations extended to the downstream estuarine zone until they disappeared at Tancarville km 337 (**Figure 3.6**). During the September 2013 campaign, a peak in the ammonium oxidation activity reaching 15.3 µgN L⁻¹h⁻¹ was observed in the estuarine zone at Caudebec km 310 (**Figure 3 6**). The high ammonium concentrations clearly allowed the growth of nitrifying microorganisms in the lower Seine River and led to a higher nitrite concentration reaching 0.36 mgN-NO₂ L⁻¹ at Vernon km 150, beyond levels achieved in today's normal WWTP functioning conditions. The dynamics of nitrogen forms

and nitrifying organisms resemble those observed between 2001 and 2003 before the introduction of nitrogen treatment in the SAV plant (**Figures 3.4 and 3.5**).

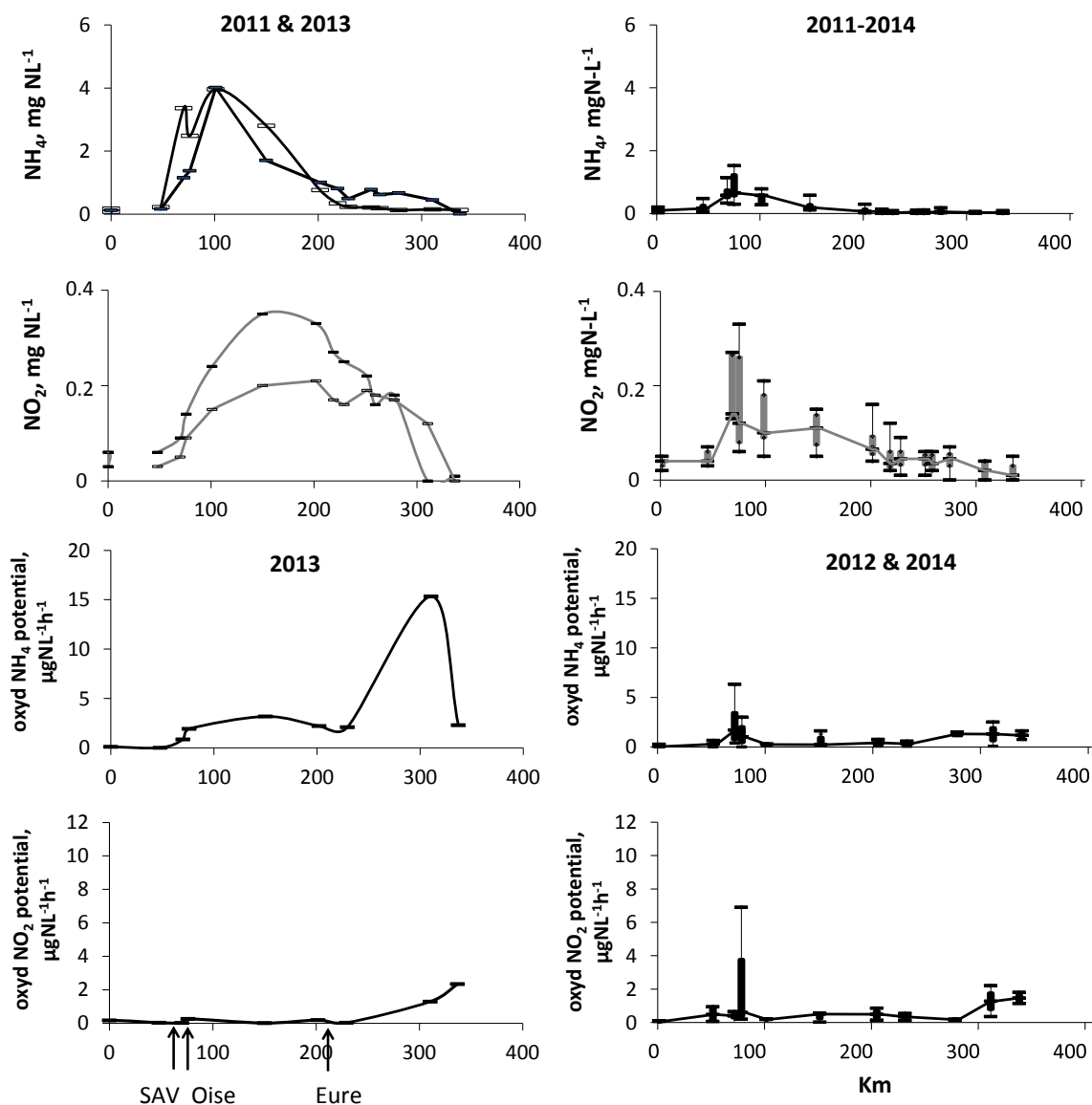


Figure 3-6 Along the Seine River continuum, comparison of ammonium and nitrite concentrations between two WWTP maintenance periods (May 2011 and September 2013) (*left panel*) and five campaigns carried out in 2011–2014 during normal WWTP operation and comparison of potential ammonium and nitrite oxidation activities during WWTP maintenance in September 2013 (*left panel*) and normal operation in 2012 and 2014

3.5. Discussion

3.5.1. Modeling nitrogen and nitrifying organism dynamics

In order to analyse the coherence of the results, a simplified biogeochemical model was constructed for permanent flow conditions to simulate the variation of O_2 concentrations, organic matter (OM), NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- , bacterial heterotrophic biomass (BAC), ammonium-oxidizing biomass (NIT) and nitrite-oxidizing biomass (NAT) during the downstream transfer of a Seine water body from upstream of Paris to the estuary. This water mass is subject to the inputs of organic matter, nitrogen nutrients and microorganisms from the SAV plant as estimated above, and the dynamics of nitrogen species and nitrifying microorganisms is represented according to the formalism developed for the RIVE model based on studies of cultivated bacterial populations and experiments with natural communities (Billen, 1991; Billen et al., 1994; Garnier et al., 2002; Brion et al., 1998; Cébron et al., 2004; Garnier et al., 2005; Garnier et al., 2007). Table 3 summarizes the kinetic representation used for the model and the values of the corresponding parameters. Processes related to algal activity and benthos are not included in this simplified model. Hydraulic processes are represented as a simple plug-flow in a fairway with a constant wetted cross-section (400 m^2 and 600 m^2 , respectively, for upstream and downstream of the confluence with the Oise River) and therefore only determined by the Seine flow at the Paris *intra muros* station ($150\text{ m}^3\text{s}^{-1}$) and the Oise flow at the Conflans station ($100\text{ m}^3\text{s}^{-1}$). The navigation dams are taken into account to calculate the re-aeration. The model is implemented in a simple Excel sheet.

Tableau 3-3 Formalism of oxygen, organic matter, inorganic nitrogen species and nitrifying bacteria dynamics in the Seine River with associated parameter values

$$dO_2/dt = k_{rea} (O_{2sat} - O_2) - a_{het} \cdot Acthet - a_{nit} Nitros - a_{nat} Nitrat$$

$$dOM/dt = -Acthet + k_{d_{bac}} BAC$$

$$dBAC/dt = Y_{bac} Acthet - k_{d_{bac}} BAC$$

$$dNH_4/dt = -Nitros + b Acthet$$

$$dNO_2/dt = Nitros - Nitrat$$

$$dNO_3/dt = Nitrat$$

$$dNIT/dt = Y_{nit} Nitros - k_{d_{nit}} NIT$$

$$dNAT/dt = Y_{nat} Nitrat - k_{d_{nat}} NAT$$

$$\text{with } Acthet = Het_{max} OM / (OM + K_{OM})$$

$$Nitros = Nit_{max} NH_4 / (NH_4 + K_{NH_4}) O_2 / (O_2 + K_{nitO_2})$$

$$Nitrat = Nat_{max} NO_2 / (NO_2 + K_{NO_2}) O_2 / (O_2 + K_{natO_2})$$

Parameter		BAC (heterotr. Bacterial biomass)	NIT (ammonium -oxidizing biomass)	NAT (nitrite- oxidizing biomass)	Unit
Het _{max}	max sp. rate of OM degradation	0.6			h ⁻¹
Nit _{max} , Nat _{max}	max. sp. activity		0.95	3	mgNmgC ⁻¹ h ⁻¹
Y _{het}	growth yield	0.4			mgC.mgC ⁻¹
Y _{nit} , Y _{nat}	growth yield		0.07	0.02	mgC.mgN ⁻¹
K _{OM}	Half saturation constant	0.2			mgC L ⁻¹
K _N	Half saturation constant		1	0.1	mgN L ⁻¹
K _{nit O₂/nat O₂}	Half saturation constant		0.5	1.2	mgO ₂ L ⁻¹
K _d	Mortality constant	0.07	0.005	0.005	h ⁻¹
A _{het}	Stoichiometric constant	2.67			mgO ₂ mgC ⁻¹
a _{nit} , a _{nat}	Stoichiometric constant		6.86	2.29	mgO ₂ mgN ⁻¹
B	Stoichiometric constant	0.14			mgN mgC ⁻¹
K _{rea}	Reaeration constant	0.02			h ⁻¹

Nitros/Nitrat: oxidizing ammonium/nitrite activity, Acthet: heterotrophic activity

This simple model correctly simulates the processes described above in the lower Seine River (**Figure 3.7**). Given the value of the inputs of nutrients and microorganisms released by the SAV plant, it calculates the dynamics of organic carbon, ammonium, nitrite, nitrate, oxygen and nitrifying organisms along the downstream trajectory of the water mass, starting upstream of the Paris agglomeration.

With inputs of organic carbon, ammonium, nitrite and nitrate from the SAV plant prior to the implementation of nitrogen treatment, evaluated at 30 tons orgCday⁻¹, 8 tons C of heterotrophic biomass, 60 tons N-NH₄⁺ day⁻¹, 0 ton N-NO₃⁻ day⁻¹, 1 ton N-NO₂⁻ day⁻¹, respectively (along with minor contributions from the Clichy km 30 and Rouen km 247 wastewater releases), and considering an average release of 20 kgC day⁻¹ of ammonium oxidizing biomass and 4 kgC day⁻¹ of nitrite oxidizing biomass (Table 3), the model reproduces the main trends of oxygen concentrations and nutrients observed in the 2002–2003 period. A significant oxygen deficit accompanied by a high concentration of nitrite is accurately simulated in the estuarine zone, following the growth of nitrifying organisms stimulated by high ammonium concentrations (**Figure 3.7**).

With the releases corresponding to the post-2007 period (i.e., 15 tons orgC day⁻¹, about 1 ton C day⁻¹ of heterotrophic biomass, 10 tons N-NH₄⁺ day⁻¹, 30 tons N-NO₃⁻ day⁻¹, 5 tons N-NO₂⁻ day⁻¹, 20 kgC day⁻¹ of ammonium oxidizing biomass and 7 kgC day⁻¹ of nitrite oxidizing biomass), the simulation (**Figure 3.7**) shows different nitrifying dynamics, close to the observations conducted during the 2012–2014 campaigns. The oxygen deficit in the estuarine zone is no longer present. The growth of nitrifying microorganisms is limited by the very low substrate concentrations in the environment. The nitrite supply by the SAV plant is metabolized progressively downstream from the treatment plant outfall.

The good agreement with the simulations and the observations for both periods, taking into account their respective constraints (i.e. inputs), indicate a good representation of the kinetics of the processes and a correct evaluation of the associated parameters.

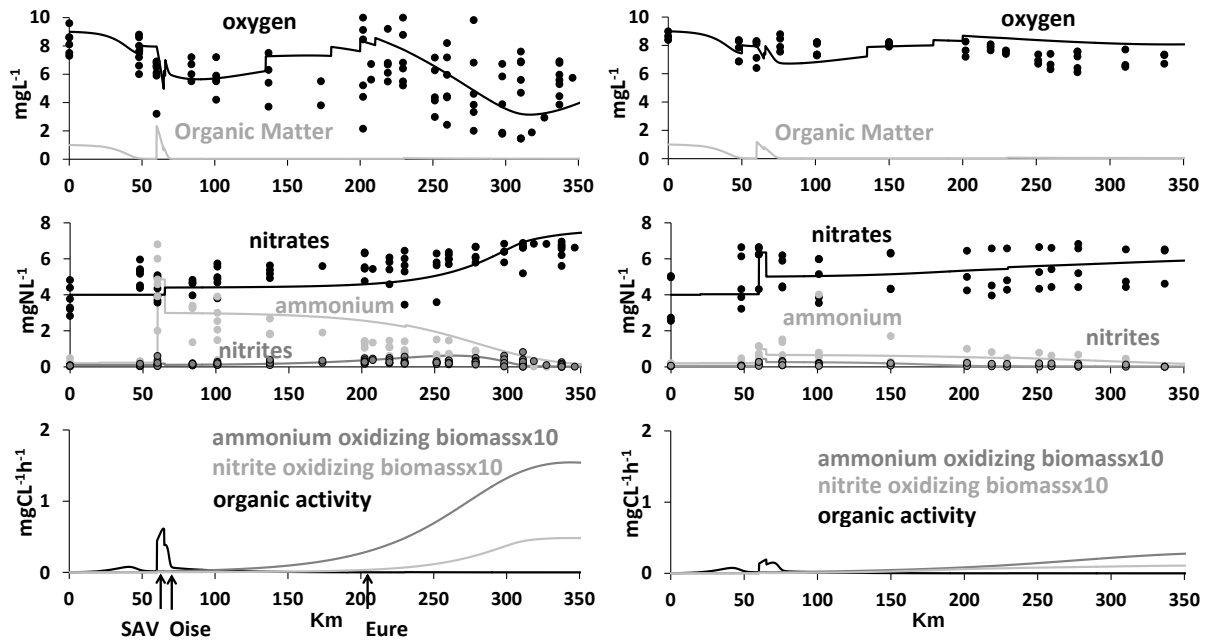


Figure 3-7 Simulation of oxygen, organic matter, ammonium, nitrite, ammonium and nitrite oxidizing biomass and heterotrophic (organic) activity for the 2001–2003 period (left panel) and 2011–2013 period (right panel) in the Seine River continuum from Paris, at the confluence with the Marne River (km 0) to Tancarville, downstream of the estuary (km 337)

Pauer and Auer (2000) developed the view that nitrification in rivers is mainly a sediment-based process and, as such, should be modeled by zero-order kinetics rather than by a first-order reaction driven by water column ammonium concentration. The analysis of nitrification in large European rivers and estuaries contaminated by urban pollution like the Seine River contradicts this point of view and shows that water column nitrification is affected by the activity of planktonic or sestonic communities of microorganisms largely originating from wastewater releases themselves. However, simple first-order kinetics would be unable to reproduce the observed dynamics of inorganic nitrogen and oxygen concentrations downstream from wastewater release. The present results on the Seine River clearly show that taking into account the development of microbial populations of nitrifying organisms is essential to explain the observed spatial and temporal pattern of nitrification, with a delay of several days (more than 100 km along the Seine profile) before the ammonium begins to be oxidized.

3.5.2 Long-term observations of water quality for acknowledging major changes

The data presented above, obtained at approximately 10-year intervals, before and after the implementation of nitrification treatment of the Parisian wastewater in the SAV plant, shows the considerable changes that affected the nitrification dynamics in the system. Our measurements indicate strong modifications in the fluxes of nitrogen forms and microorganisms released by the

WWTP, with much less ammonium, more nitrite and more nitrifying microorganisms presently released compared with the previous situation. As a consequence, ammonium-oxidizing microorganisms, although released in higher amounts by the effluents, are no longer very active in the river due to a lack of substrate in sufficiently high concentrations (less than their K_s value of about $1 \text{ mgN-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$). This results in the disappearance of the oxygen deficit area that previously occurred in the upstream estuarine zone.

For the same reason, much less nitrite is produced by ammonium oxidation and the major source of nitrite contamination is the direct release with treated effluents of the SAV plant, which might be caused by an imbalance between ammonium and nitrite oxidation rates in the wastewater treatment process and is only slowly metabolized in the river by nitrite-oxidizing microorganisms. The area affected by nitrite contamination therefore moved from the upstream estuary to the Seine River stretch immediately downstream of the SAV plant. In spite of this nitrite contamination problem, the water quality of the whole Seine River downstream from Paris has significantly improved following the implementation of the new nitrogen treatment.

Nevertheless, when this treatment is interrupted, as observed on two occasions in our sampling program, a return to the conditions prior to 2007 is observed, showing the complete reversibility of the changes described.

Besides the changes in the brought substrates, all these results illustrate and confirm the role of the SAV WWTP as a seeding source of nitrifying bacteria for the Seine River (Servais et al. 1999; Brion et al. 2000; Cébron et al., 2003; Garnier et al., 2006b; Garnier et al., 2007). The release of these microorganisms is even more significant today (a majority in *Nitrospira*, T. Cazier, pers. comm) than in the early 2000s, but the strong reduction of ammonium contamination would prevent the development of these microorganisms in the river.

The long-term trajectory of water quality improvement of the lower Seine River over the last 40 years is summarized in **Figure 3.8**, where the average nitrification rate in the Seine river stretch downstream of Paris is plotted against the maximum ammonium concentration recorded by low flow conditions, combining the observations reported in this paper and those of (Brion et Billen 2000) and Garnier et al. (2006a).

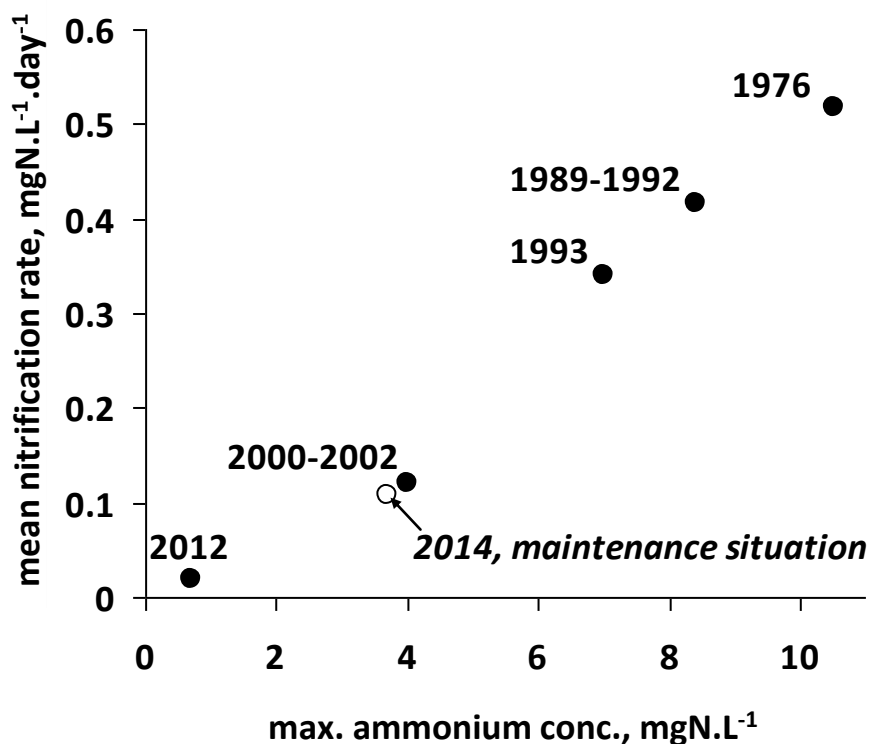


Figure 3-8 Observed average nitrification rate in the lower Seine River (km 70 to 300) plotted against the maximum ammonium concentration downstream of Paris since the 1970s. Data from Brion and Billen (2000), Garnier et al. (2006b) and this study. Nitrification rate is defined here as the sum of ammonium and nitrite oxidation rates either measured together or separately. Maximum ammonium concentration is taken here as an indicator of the ammonium input by WWTP.

The observations in figure 8 for the Seine are in agreement with several other studies although we did not found the quantitative data for including them in the figure. For example, He et al. (2014) attested that controlling sewage discharge and local urban runoff is very important in order to improve water quality in the Pearl river estuary in China. They indeed, showed that NH_4^+ derived from sewage loadings dominates the nitrification process and the associated oxygen consumption. McMellor and Underwood (2014) also demonstrated that the reduction in nutrient concentrations in the Colne Estuary (England) between 1980 and 2010 and the abatement in ammonium inputs were due to active interventions in wastewater treatment industry in the catchments. Similar changes have been reported in long term studies from the Scheldt estuary (Belgium and Netherlands) from the mid 1970s (Soetaert et al., 2006), in the Marsdiep, Helgoland, Odense Fjord, Gulf of Riga systems (Duarte et al., 2009), in Nervión in the Basque region of Spain (Borja et al., 2010), and in some US estuaries (Alexander and Smith, 2006; Carstensen et al., 2011).

As a whole, once ammonium contamination has been considerably reduced with the new treatment lines of the WWTPs, encouraged by European and national directives, nitrite levels above the recommended values still contribute to downgrade the water quality. However, the nitrite concentrations previously produced in the river water column were higher than the present ones, mostly originating from the WWTP effluents. Even though their progressive elimination is observed in the lower Seine, nitrite remains persistent along 200 km downstream before being either completely metabolized by nitrite-oxidizing microbes or diluted by sea water in the estuary.

Acknowledgements

This study was undertaken within the framework of the R2DS Ile-de-France and the PIREN-Seine research program. The authors are part of the Ile-de-France Federation for Research on the Environment (FIRE FR3020 CNRS & UPMC). We are grateful to the SIAAP (Public Sewage Company of the greater Paris Area) and to AESN (Seine-Normandy Water Agency) for the data they supplied.

Partie II.

Dynamique du phosphore et du phytoplancton

4

Cycle et cascade du phosphore dans le bassin de la Seine

Comparé à celui de l'azote, le cycle biogéochimique du phosphore est beaucoup plus simple. Le phosphore en effet ne subit aucun changement rédox dans les conditions environnementale, ni ne possède aucune forme chimique gazeuse. Son cycle chimique implique donc seulement les transformations entre formes inorganiques et organiques. La mobilité de cet élément est aussi beaucoup moindre. Toutefois, le phosphore est un des éléments essentiel à la vie et sa disponibilité constitue bien souvent, au moins dans les milieux aquatiques suffisamment pourvus en azote, le facteur limitant de la croissance autotrophe.

L'action humaine, agricole mais surtout urbaine a conduit à un enrichissement considérable en phosphore des eaux continentales, qui se traduit par le processus d'eutrophisation, lié à un accroissement de la croissance algale.

Dans le bassin de la Seine, l'ampleur de cet enrichissement a été très largement réduite au cours de la dernière décennie.

4.1. Le cycle du phosphore

Si le cycle de l'azote doit sa complexité au grand nombre d'état d'oxydation que peut prendre l'élément azote, le phosphore au contraire, dans les conditions environnementales qui règnent sur la planète, est toujours à l'état d'oxydation +5. Les formes réduites, comme la phosphine (PH_3), sont totalement instables dans les conditions régnant sur terre ; elles constituent cependant une part importante de l'atmosphère primordiale des grandes planètes comme Jupiter et Saturne. Le cycle du phosphore se limite donc à transformation des formes minérales (phosphates) en formes organiques (esters phosphoriques d'acides organiques présents dans les lipides et les acides nucléiques), et à la reminéralisation par hydrolyse du phosphore organique en phosphate (Figure. 4.1).

Le phosphore minéral n'est pas rare dans la lithosphère : il est classé onzième par ordre d'abondance dans la croûte terrestre (Castillon 2005). Mais il y est cependant très peu concentré en général, ce qui constitue sa relative rareté par rapport aux besoins des êtres vivants. Trouvé essentiellement dans les roches ignées comme les apatites et les dépôts sédimentaires, il est solubilisé par les processus, en partie biologique d'altération des roches et ainsi introduit dans le cycle de la matière organique. Il constitue en effet un élément indispensable aux fonctions vitales, et sa rareté en fait un élément souvent limitant de la croissance autotrophe, tant dans les milieux terrestres que dans les milieux aquatiques.

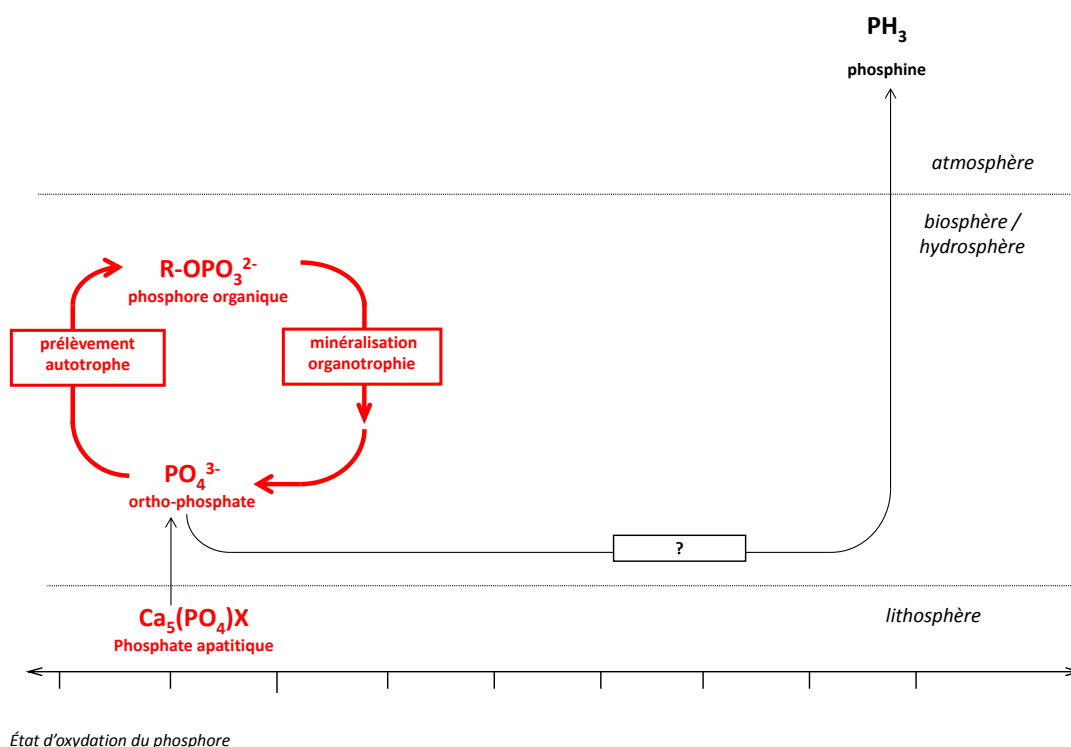


Figure 4-1 Le cycle du phosphore

Aux pH rencontrés dans les eaux de surface et la phase aqueuse des sols, **le phosphore inorganique dissous** existe sous la forme d'ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} . On dose généralement la somme des deux formes exprimée en P-PO_4^{3-} encore appelés ortho-phosphates (ou phosphore réactif dissous). Cette forme représente la fraction la plus active biologiquement et chimiquement, ce qui lui confère un rôle central dans le cycle du phosphore. Dans les sols, moins de 0.1% du phosphore total est sous forme de phosphates libres dans la solution du sol (Rodier 1995). Cette fraction est souvent beaucoup plus importante dans les eaux.

Accompagnant l'orthophosphate libre, les phosphates condensés, acides pyrophosphoriques et métaphosphoriques, regroupés sous le terme de polyphosphates, d'origine naturelle ou industrielle sont instables. Ces composés, très réactifs sont rapidement hydrolysés et sont présents en faibles proportions dans les eaux naturelles (Aminot et al. 1993). **Le phosphate organique dissous** représente quant à lui l'ensemble des produits intermédiaires de la dégradation de la matière organique qui sont rapidement hydrolysés exo-enzymatiquement en orthophosphate.

Les formes particulières ont tendance à sédimenter et une partie peut être présente temporairement en suspension dans l'eau sous une fraction particulière organique ou minérale.

La fraction organique particulière représente l'ensemble des phosphates de la matière organique animale et végétale vivante ou en voie de dégradation (nucléotides, ADN,

Phospholipides membranaires, ATP, enzymes). Cette fraction peut représenter une part importante du phosphore particulaire (50% observés dans les sédiments de rivières de zone agricole (Dorioz et al. 1998), 30% dans les sédiments de la baie de Seine(Aminot et al. 1993). Les sols cultivés contiennent généralement une fraction de phosphore organique autour de 25 à 30% du phosphore total et celle-ci peut atteindre 75 à 80% dans les écosystèmes à couverture végétale permanente tels que les prairies ou les forêts où la matière organique s'accumule (Fardeau and Conesa 1994).

La fraction inorganique particulaire désigne le phosphore minéral apatitique, le non apatitique et la forme adsorbée. La forme apatitique se trouve généralement sous forme de sels solubles cristallisés, liée au calcium ou encore au manganèse, et plus particulièrement aux fluoroapatites et hydroxyapatites qui comptent parmi les formes les moins solubles des phosphates de calcium (Andrieux and Aminot 1997). La forme non apatitique désigne la forme complexée par Fer ou l'Aluminium et le phosphore adsorbé (physiquement ou chimiquement) à la surface des particules (carbonate de calcium, hydroxyde de Fer et d'aluminium, argile, matière organique). La forme adsorbée est constituée de phosphates qui précipitent ou s'adsorbent à la surface de certaines particules comme la précipitation des phosphates de calcium sur les carbonates de sodium, les phosphates d'aluminium précipités sur les aluminosilicates ou sur la gibbsite ou les phosphates de fer précipités sur des oxydes de Fer (Andrieux-Loyer 1997).

Bien que des processus telluriques puissent aussi y contribuer, c'est principalement le prélèvement par les organismes autotrophes, puis les mécanismes de concentration par les chaînes trophiques qui sont à l'origine des rares ressources concentrées de phosphore susceptibles d'être exploitées industriellement : elles sont restreintes à un petit nombre de pays parmi lesquels le Maroc, la Chine et les Etats Unis (Smil 2000; Elser and Bennett 2011; Jasinski 2011). L'industrie d'extraction et de production des super-phosphates utilisables comme engrais en agriculture s'est développé à partir des années 1840s (Boulaine 2006; Dawson and Hilton 2011), mais dépend aujourd'hui de ressources limitées et très inégalement distribuées ce qui pose de graves problèmes géopolitiques.

4.2. La cascade du phosphore

L'absence de forme gazeuse du phosphore, et la faible solubilité des ortho-phosphates ainsi que leur potentiel d'adsorption sur les particules minérales, limitent très fortement la mobilité environnementale de cet élément dans les conditions naturelles. Les écosystèmes terrestres ont la capacité d'accumuler à long terme du phosphore dans la biomasse et dans la matière organique des sols. La minéralisation de cette matière organique alimente la croissance

des autotrophe permettant un cycle fermé très efficient du phosphore. Les pertes sous forme dissoutes, par lixiviation sont extrêmement faibles et c'est surtout par érosion que le phosphore est transféré des milieux terrestres au milieu aquatique.

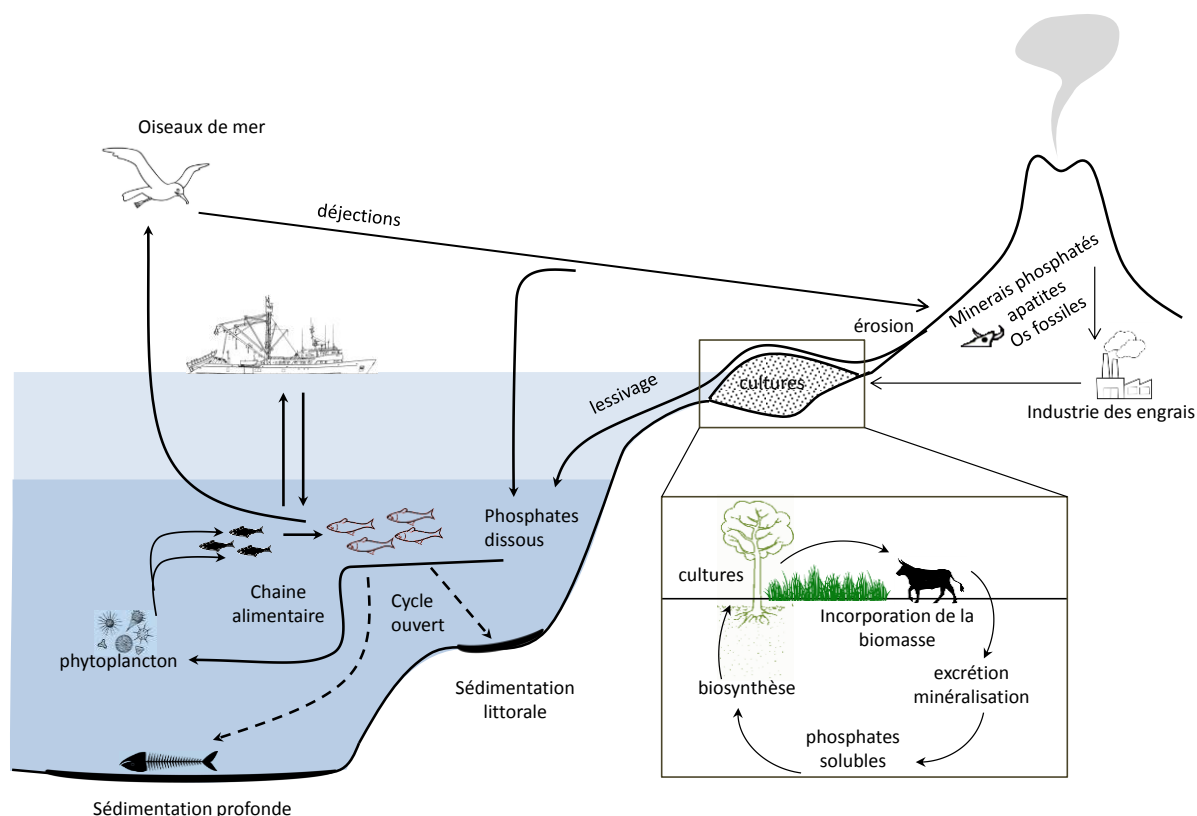


Figure 4-2 Cycle biogéochimique global et cascade du phosphore

Dans ces conditions, on comprend que le phosphore soit l'élément limitant principal de la croissance des plantes aquatiques dans les eaux douces (Grobbelaar and House 1995; Reynolds and Davies 2001; Mainstone and Parr 2002; Jarvie et al. 2006), puisque les apports d'azote y sont proportionnellement plus importants (relativement aux besoins des algues caractérisés par les rapports molaires de Redfield C :N :P = 106 :16 :1 (Redfield 1934), en raison de la mobilité plus grande de ce dernier élément, et de la capacité de certains microorganismes azotrophes d'enrichir le milieu en azote à partir du pool d'azote atmosphérique.

Au total, en conditions pristes, la cascade environnementale du phosphore (Figure 4.2) est caractérisée par de faibles flux et un caractère assez limitant de cet élément. Cependant les activités humaines, tant agricoles qu'urbaines ont entraîné une augmentation très importante des flux de P du milieu terrestre aux systèmes aquatiques, entraînant l'eutrophisation souvent

préoccupante des eaux douces et des zones côtières (Heathwaite et al. 1996; Billen et al. 1999; Smil 2000; Billen et al. 2005; Neal and Heathwaite 2005, Camargo et al. 2005).

4.2.1. L'accroissement des transferts de P depuis les sols agricoles.

Dans les sols agricoles biens drainés, la concentration en phosphore dans la nappe profonde est généralement inférieure à 0.01 mg.L^{-1} (Oenema and Roest 1998). C'est donc surtout l'accroissement de l'érosion des sols par des pratiques agricoles inappropriées, joint à l'usage massif des engrais phosphatés qui, dans les pays industrialisés, ont conduit à un accroissement sans précédent de la teneur en P des sols agricoles (Bennett et al. 2001; MacDonald et al., 2012a, 2012b; Sattari et al. 2012) qui a conduit à l'accroissement des apports diffus de phosphore vers les eaux de surface.

Oenema et Roest (1998) ont défini 2 principales voies de transport du phosphore des terres agricoles vers les eaux de surface :

L'érosion et l'eau de ruissellement : L'érosion des sols et le ruissellement de surface sont importants dans les zones où le taux d'infiltration est faible. De même, sur un sol gelé, l'infiltration en profondeur du phosphore dissous vers les sols est plus important lors de la fonte des neiges que lors d'une chute de pluie sur un sol gelé (Braun and Leuenberger 1991). Un certain nombre d'études a montré que la perte est proportionnelle à la quantité de phosphore à la surface du sol (Sharpley et al. 1997). Globalement, le déplacement du phosphore vers les plans d'eau via le ruissellement de surface et l'érosion est un processus discontinu dépendant de la distribution de la pluie, l'hydrologie et les pratiques agricoles.

L'écoulement souterrain et l'écoulement des tuyaux de drainage. Dans certains cas, un niveau critique de saturation des processus d'adsorption des ortho-phosphates sur la fraction particulaire des couches supérieures du sol est dépassée, donnant lieu à un lessivage du phosphore (Heckrath et al. 1995; Sims and Vadas 2005). En Europe, dans les zones d'élevage intensif, les surplus de P liés à l'épandage des déjections animales peuvent dépasser $200 \text{ kgP.ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ (Elkolm et al., 2005; Lemerrier et al. 2008; Nielsen and Kristensen 2005) et les concentrations en P dans les eaux souterraines sous sols sableux et acides peuvent dépassent 0.15 mg.L^{-1} (Van der Zee and Van Riemsdijk 1988). Les sols sableux et la géologie de grès sous-jacente sont particulièrement vulnérables car ils ont une très faible capacité d'adsorption du phosphore. D'autres sols et structures géologiques sont moins vulnérables, mais peuvent-être plus exposés en raison de la présence de macropores et de fissures dans la structure du sol ou de la roche (Heathwaite et al. 1997).

Le contrôle des sources diffuses de phosphore est difficile (Leon et al. 2001; Neal and Heathwaite 2005). Les zones tampon permettent de retarder le transfert du phosphore par stockage. Pendant le transfert vers l'exutoire, le phosphore solubilisé peut être assimilé par de la matière végétale. Ensuite, le ruissellement peut stagner et décanter dans des dépressions peu perméables et déconnectées du réseau hydrographique. D'une façon ou d'une autre, la lutte contre les apports diffus de phosphore passe par la lutte contre l'érosion et la réduction des matières en suspensions (MES) dans les eaux de surface. Les MES jouent en effet un rôle majeur et souvent négatif dans le fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques. Elles constituent des transporteurs de nutriments, de carbone organique (Meybeck 1982), de composés métalliques (Estebe 1996; Grouhel et al. 2003), de pathogènes (Droppo et al. 2009; Pandey et al. 2012), de PCB (polychlorobiphényles) et de HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) (Chesterikov et al. 1998).

4.2.2. Les apports urbains de P aux eaux de surface

Mais ce sont surtout les apports ponctuels d'eaux usées urbaines qui sont responsables de la plus grande partie des apports de P aux eaux de surface. Ils résultent de l'accroissement de la collecte centralisée des eaux usées et de leur rejet, sans traitement suffisant, dans le milieu naturel. La charge provenant de ces sources ponctuelles est généralement facilement biodisponible.

La charge en P par habitant résultant des excréments représente environ $1.2 \text{ gP.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$ (soit $0.438 \text{ kgP.hab}^{-1}.\text{an}^{-1}$) (Elser and Bennett 2011). L'introduction, au cours des années 1970 des polyphosphates dans les poudres à lessiver venues remplacer sur le marché les produits à base de savon de Marseille, a conduit à multiplier par 4 cette charge par habitant. En France, il faudra attendre les années 1990 pour que les polyphosphates soient remplacés par d'autres agents séquestrant du calcium dans les produits lessiviels. A partir des années 2000, le traitement du phosphore des eaux usées, le plus souvent par des procédés physico-chimiques de flocculation-décantation, ou des procédés biologiques, assez facile à mettre en œuvre, se généralise sous l'impulsion des directives Européennes dans les plus grosses stations d'épuration, conduisant à une réduction considérable des apports ponctuels de phosphore au milieu aquatique. Le phosphore retenu dans les boues produites est valorisé à 50% dans l'agriculture (CORPEN 1998).

4.2.3. Les transferts et transformations du P dans les cours d'eau

Le phosphore est transporté par les cours d'eau sous forme essentiellement particulaire et aussi sous forme dissoute. Les organismes aquatiques incorporent uniquement le phosphore sous sa forme dissoute (orthophosphate). Cette biodisponibilité dépend alors de l'équilibre adsorption/ désorption s'établissant avec les matières en suspension (Némery et al. 2005). En effet, le contenu en phosphore de la matière en suspension va s'équilibrer naturellement tout au long de son parcours d'amont en aval avec les concentrations en orthophosphate dans le milieu, et ce n'est qu'une fois en zone estuarienne, lors du mélange progressif avec l'eau de mer très appauvrie en phosphore, que celui-ci se désorbera (Némery and Garnier 2007a).

Une fois dans la rivière, le phosphore est très chimiquement et biologiquement actif, subissant de nombreuses transformations et se déplaçant entre les particules et les phases dissoutes, entre les sédiments et la colonne d'eau, et entre le biote et l'environnement abiotique (Mainstone and Parr 2002). Dans l'eau des cours d'eau de tête de bassin, le phosphore inorganique particulaire est désorbé et la forme ortho-phosphate s'équilibre avec la phase particulaire. Plus en aval, les rejets directs de phosphates, ou la dégradation microbienne des formes organiques du phosphore accroissent les concentrations en ortho-phosphate, dont une partie s'adsorbe sur la phase minérale en suspension. La sédimentation et la remise en suspension des particules sont les voies évidentes de transfert de phosphore entre la colonne d'eau et les sédiments. Mais les phénomènes d'adsorption directe/désorption entre les deux compartiments (Figure 4.3) sont également importants, et dépendent de la concentration en phosphore à l'équilibre dans les sédiments appelée EPC dans la littérature, qui représente la concentration en PO_4^{3-} dans la colonne d'eau ou l'eau interstitielle qui ne produit pas de flux net entre les particules et la phase dissoute (House et al. 1995). Les concentrations en phosphore réactif soluble dans l'eau sus-jacente, l'EPC et la vitesse du courant sont les paramètres qui contrôlent les échanges entre la colonne d'eau et les sédiments.

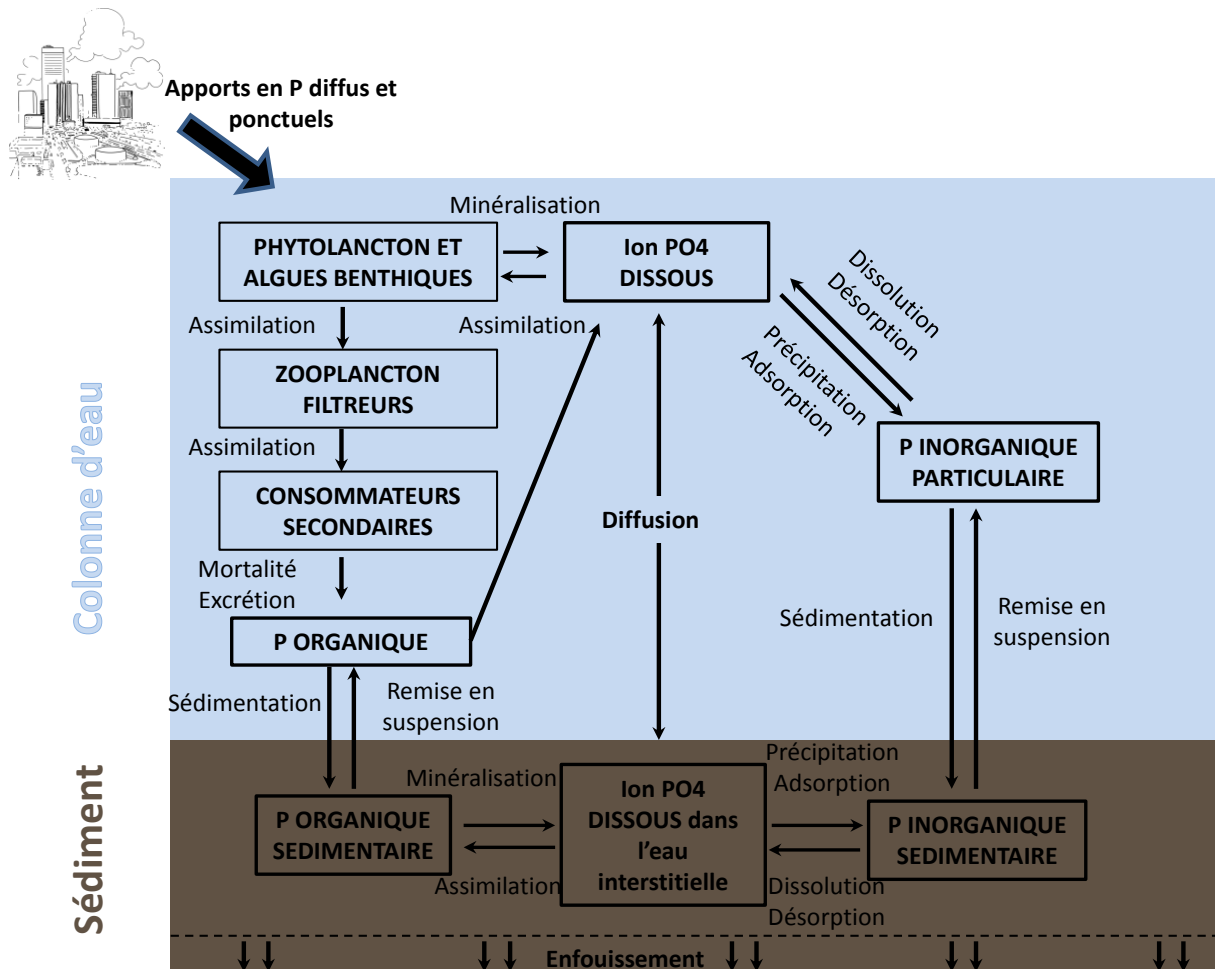


Figure 4-3 Cycle biogéochimique du Phosphore dans les milieux aquatiques (D'après Némery 2003)

4.2.4. Eutrophisation en milieu dulcicole et marin

L'excès de phosphore induit des nuisances liées à une croissance excessive du phytoplancton ainsi que des algues épiphytes et benthiques (Jarvie et al. 2004).

Si le phosphore est l'élément limitant principal de la production primaire dans la plupart des milieux d'eau douce en raison de la plus grande abondance des nitrates issus du lessivage des sols, il n'en est plus nécessairement de même en milieu marin. Dans la première partie de 20^{ième} siècle, de nombreux auteurs ont montré que la production primaire dans les écosystèmes marins était limité par l'azote (Johnstone 1908; Ryther 1954; Nixon et al. 1986). Ces premiers travaux ont largement été confirmés au début des années 1970 et 1980 (Ryther and Dunstan 1971; Vince and Valiela 1973; Boynton et al. 1982; Nixon et al. 1995). Ce retournement de rôle entre le phosphore et l'azote peut s'expliquer d'une part par la plus grande vitesse de recyclage

du phosphore que de l'azote organique dans les milieux marins, d'autre part par l'appauvrissement en azote en fin de continuum aquatique par les mécanismes de dénitrification, et enfin par le fait de l'extrême enrichissement en phosphore du continuum aquatique qui caractérisait la plupart des systèmes hydrographiques ou estuariens dans la seconde moitié du XXe siècle. La forte diminution récente de cet enrichissement suite à la mise en œuvre du traitement du phosphore en station d'épuration a conduit dans de nombreux cas à un renversement de tendances de la limitation en milieu marin, et le phosphore apparaît maintenant souvent comme l'élément limitant même en milieu marin (Tyrrell 1999).

4.3. Bilan des transferts de phosphore dans le bassin de la Seine

Nous allons tenter ici de quantifier les principaux flux de transfert de phosphore sous ses formes principales dans le réseau hydrographique de la Seine, conformément au schéma de la Figure 4.4. qui synthétise les mécanismes décrits précédemment. Nous essayerons surtout de mettre en évidence les modifications intervenues dans ces transferts au cours des dernières décennies.

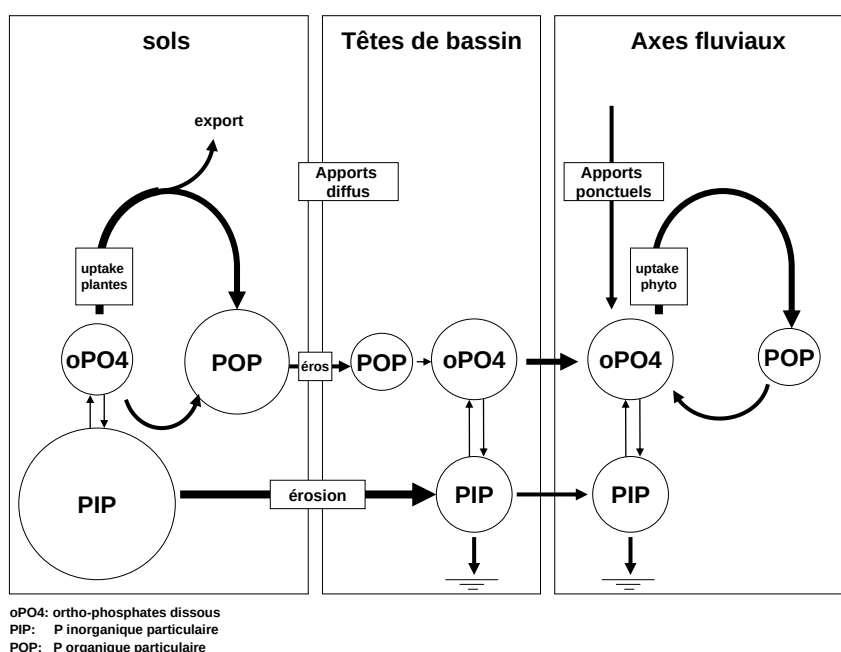


Figure 4-4 Schéma des transferts de P sous ses différentes formes entre les sols et les différents secteurs du réseau hydrographique dans le bassin de la Seine

4.3.1. Les sols agricoles et leur érosion

4.3.1.1. Teneur en P des sols

Sous couvert forestier, dans le bassin de la Seine la teneur en phosphore est de l'ordre de 0.1 g.P.kg^{-1} de sol (Billen and Garnier 2009) ; elle est 3 à 10 fois plus forte pour les sols cultivés et fertilisés (Nemery and Garnier 2007a; Passy 2012). Nemery and Garnier (2007a) ont estimé l'apport de phosphore aux sols agricoles dans le bassin de la Seine en 2000 à $36 \text{ kgP.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, dont 59% proviennent des engrais chimiques, le reste des résidus de récolte (23%), des déjections animales (16%), de l'épandage des boues de stations d'épuration urbaines (2%) et des dépôts atmosphériques (1%). L'apport par altération des roches profondes, évalué à partir du bilan d'érosion des terres semi-naturelles (Garnier et al. 2015), est négligeable. Le bilan montre un surplus de $2.8 \text{ kg.P.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ qui constitue une accumulation à long terme dans les sols agricoles. (Figure 4.5).

Seine River (2000)

kgP km⁻² yr⁻¹

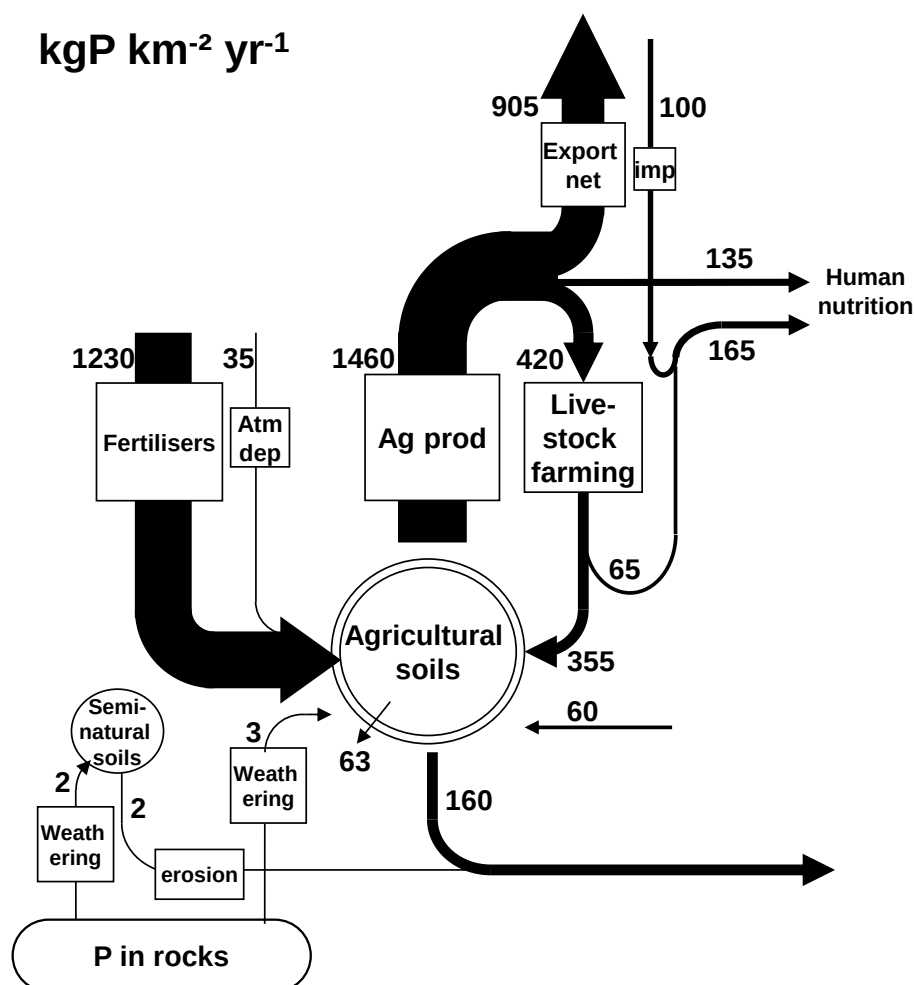


Figure 4-5 Bilan des apports de P aux sols agricoles du bassin de la Seine (Garnier et al., 2015 en annexe)

Nemery and Garnier (2007a) ont montré que la teneur en P des suspensions charriées par les cours d'eau en hautes eaux ont une composition semblable à celle des sols agricoles drainés. Ils ont ainsi pu estimer les flux d'apports de P au réseau hydrographique depuis les sols agricoles par érosion en multipliant le débit solide (flux annuel de MES) par cette teneur. Cela conduit à une estimation du flux d'érosion de P particulière de 2700 (+/- 30%) TP.an⁻¹ pour le bassin de la Seine à Poses (65000 km²) à quoi s'ajoutent 340 tP.an⁻¹ de P dissous par ruissellement et 33 tP.an⁻¹ par lessivage.

L'analyse des tendances récentes de fertilisation montrent une nette diminution des apports d'engrais phosphatés sur les sols français en général (Garnier et al. 2015 ; Figure 4.6), sans pertes de rendement, ce qui indique une diminution considérable du surplus, et à terme, une stabilisation du niveau de P dans le sol.

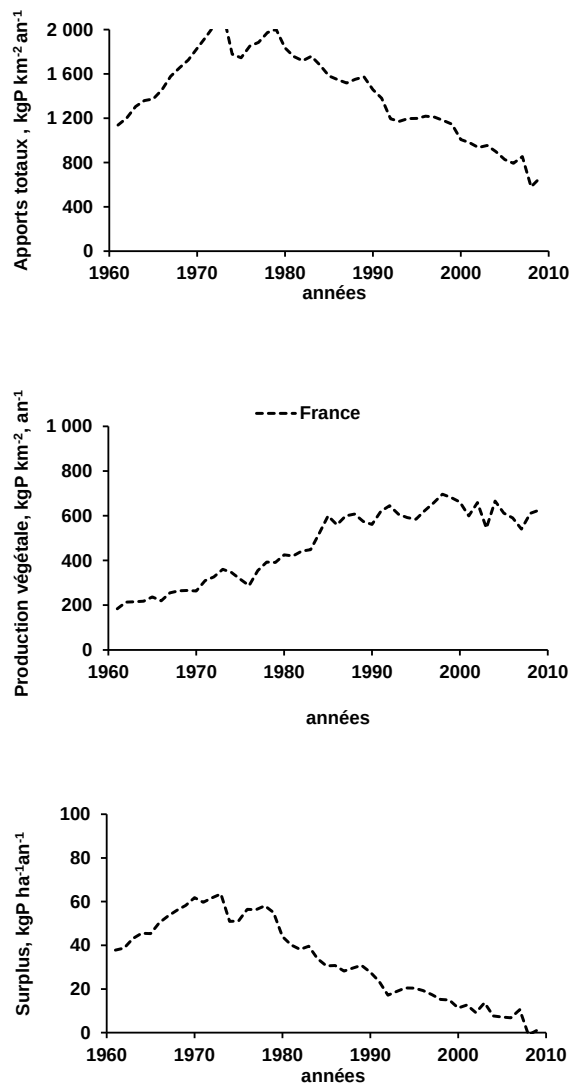
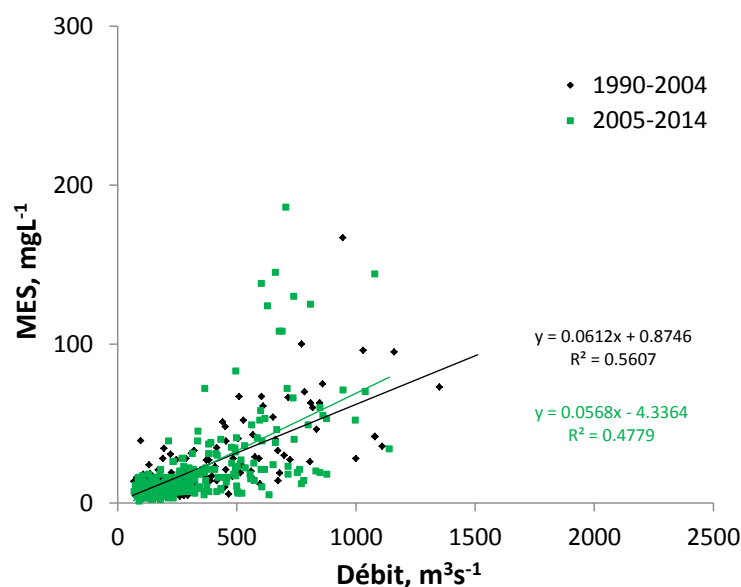
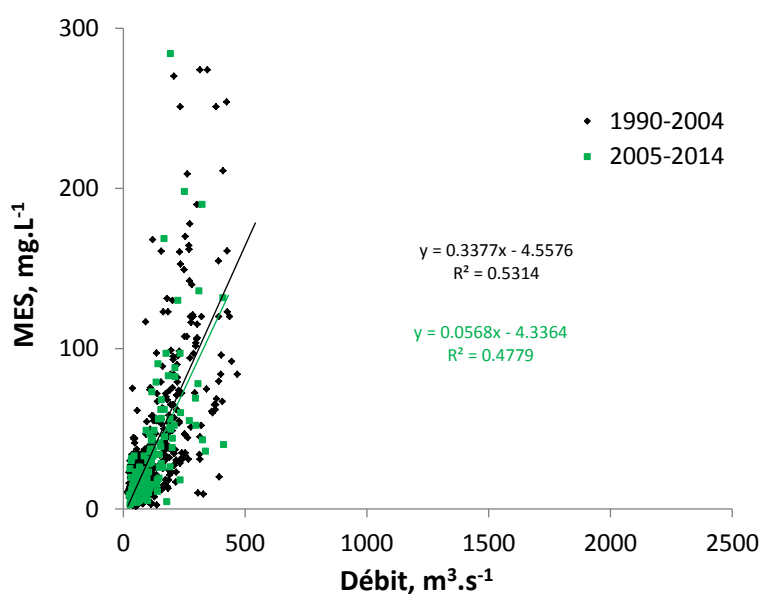


Figure 4-6 Tendances de la fertilisation phosphorée en France (Garnier et al. 2015, voir Annexe 1)

4.3.1.2. Erosion et teneur en MES des cours d'eau

A l'échelle du Bassin versant de la Seine, les reliefs modérés et les faibles pentes du réseau hydrographique (0.1 à 0.3‰) caractéristiques des rivières de plaine génèrent une érosion relativement faible (Meybeck et al. 1998). L'érosion brute évaluée à partir des coefficients d'érosion de Cerdan et al. (2010) s'élève à 160 kgP.km⁻².an⁻¹. Les flux de matières en suspension transférés par le secteur fluvial de la Seine, calculés par Meybeck et al. (2003) pour la deuxième moitié du XXe siècle sont seulement autour de 10 t km⁻².an⁻¹, correspondant à une concentration de 50 mg.L⁻¹ en moyenne. La différence entre les deux estimations correspond au stockage des particules érodées soit en bas de versant, soit dans les secteurs amont du réseau

hydrographique. Les concentrations en matières en suspension ont plutôt diminué et sont actuellement en moyennes annuelles autour de 30 mg.L⁻¹ avec des variations qui dépendent essentiellement des débits. Les pics de haut débit sont de l'ordre de 150 mg.L⁻¹, mais peuvent atteindre 300 mg.L⁻¹. Il semble qu'une diminution moyenne des MES soit encore observée depuis 2005 (25 mg.L⁻¹ contre 30 mg.L⁻¹) pour des débits moyen similaires (Figure 4.7). L'analyse des concentrations en MES en fonction du débit (Figure 4.7) depuis 1990 à 2014 surtout aux stations Saint Maurice et Poses montre en effet une légère diminution des MES à partir de 2005. Les concentrations moyennes en MES sont passées de 28.6, 18.2, 32 mg.L⁻¹ pendant la période 1990-2004 à 23.5, 17.75 et 22 mg.L⁻¹ de 2005 à 2014 respectivement à Saint Maurice, Conflans et à Poses. Les concentrations en MES descendent très rarement en dessous de 5mg.L⁻¹ même en période d'étiage.



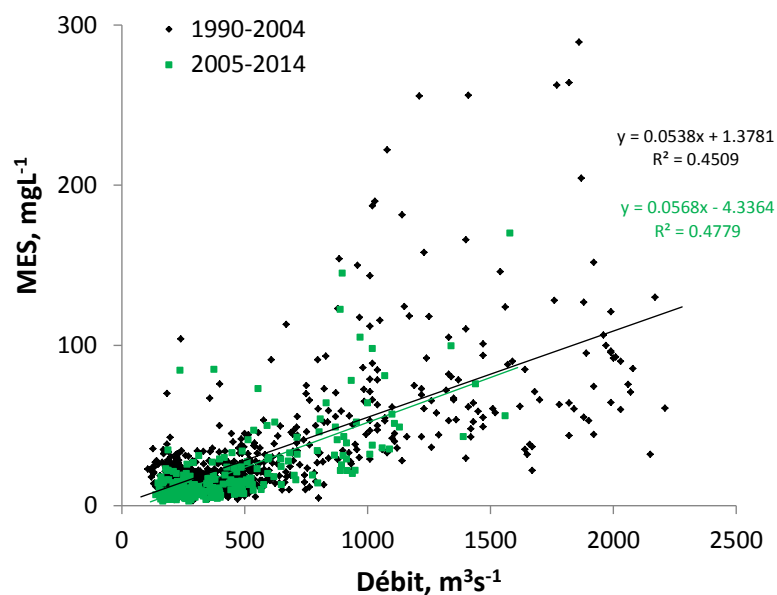


Figure 4-7 Variations des MES en fonction du débit dans les 3 stations de mesure (de haut en bas : Saint Maurice en Marne, Conflans Saint Honorine en Seine et Poses en Seine)

La faible diminution récente pourrait correspondre aux mesures rendant obligatoire la mise en place de bandes enherbées dans le cadre de la conditionnalité des aides de la PAC à partir de 2005 puis de la loi Grenelle en 2010. Ces dispositifs (Figure 4.8) permettent en effet une réduction significative du transfert des flux érosifs vers les cours d'eau avec une implantation sur au moins 5 mètres de largeur le long des rivières et des ruisseaux.



Figure 4-8 un cours d'eau en Brie, avant et après mise en place de bandes enherbées

Au total, la stabilisation probable de la teneur en phosphore des sols agricoles, et la légère diminution des flux de MES peut laisser penser à une réduction récente de l'ordre de 25% de la contamination diffuse des cours d'eau en phosphore.

4.3.2. Les rejets urbains ponctuels de phosphore

Tableau 4-1 Récapitulatif des rejets ponctuels de phosphore depuis 1990 à 2011 d'après les études précédentes

année	Rejets de phosphore en ktonnesP.an ⁻¹				
	Step SAV	Autres SIAAP	Total aggl parisienne	Total bassin	sources
1990	6-12	5.2-11	-	11-23	Billen et al. 1998
2000	1.9-2.5	-	3-3.9	5-6.6	Thieu et al. 2009, Passy et al. 2013
2007	-	-	-	3.1	Passy et al. 2013
2007-2011	0.34-0.50	0.23-0.24	0.57-0.74	1.14-1.5	Vilmin et al 2014
BE-HE					

* HE= hautes eaux, BE= basses eaux

En 1990, La step SAV rejetait 6 kTonnesP.an⁻¹ et 12 kTonnesP.an⁻¹ respectivement en bas débit et en haut débit. Les autres stations d'épurations, rejetaient 5.2 kTonnesP.an⁻¹ et 11 kTonnes P.an⁻¹ respectivement en haut débit et en bas débit. Soit un total de rejets ponctuels entre 11 et 23 kTonnes P.an⁻¹. En 2000, les rejets de la step SAV ont diminué d'une manière drastique suite à l'implantation de la déphosphatation avec des rejets entre 1.9 et 2.5 kTonnesP.an⁻¹. Elle contribuait de l'ordre de 38% des apports de P totaux du bassin (Némery and Garnier 2007a). Les rejets urbains totaux ont été réduits par un facteur 2 atteignant entre 5 et 6.6 kTonnesP.an⁻¹. Les sources ponctuelles comptaient dès lors pour 75-81% de la charge totale en phosphore du réseau hydrographique de la Seine, avec près de 60% issus de l'agglomération Parisienne (Némery and Garnier 2007). En 1996 (année sèche) et 2001 (année humide), le Phosphore provenant des sources ponctuelles de tout le bassin égalait 5.5 kTonnesP.an⁻¹ soit 72 kg P.km⁻².an⁻¹ ce qui correspondait à 61% des apports totaux du bassin versant en année sèche et 44% en année humide (Thieu et al. 2009). Une reconstitution de la charge en phosphore rejetée par l'ensemble des stations d'épuration du bassin de la Seine a été réalisée par Passy et al. 2013 sur la période 1984-2007 montrant que la décharge de phosphore dans la Seine a diminué atteignant en 2007 10 tonnes de P.j⁻¹. D'après les résultats de Vilmin et al. (2014) les rejets

urbains totaux du bassin de la Seine ont été réduits d'un facteur 10 depuis 1990 à 2012. Cette différence est due à une diminution des flux ponctuels de P à partir de la step SAV.

Les rejets ponctuels ont diminué durant les dernières décades dans la Seine (Neal et al. 2010; Garnier et al. 2013; Vilmin et al. 2014). Alors que les apports urbains dominaient très largement jusqu'au milieu des années 1990, les apports diffus et urbains ont été ramenés à des flux similaires dans la Seine depuis la fin des années 1990 (Garnier et al. 2013c). La situation est aujourd'hui (Figure 4.9) inversée (Garnier et al. 2013c).

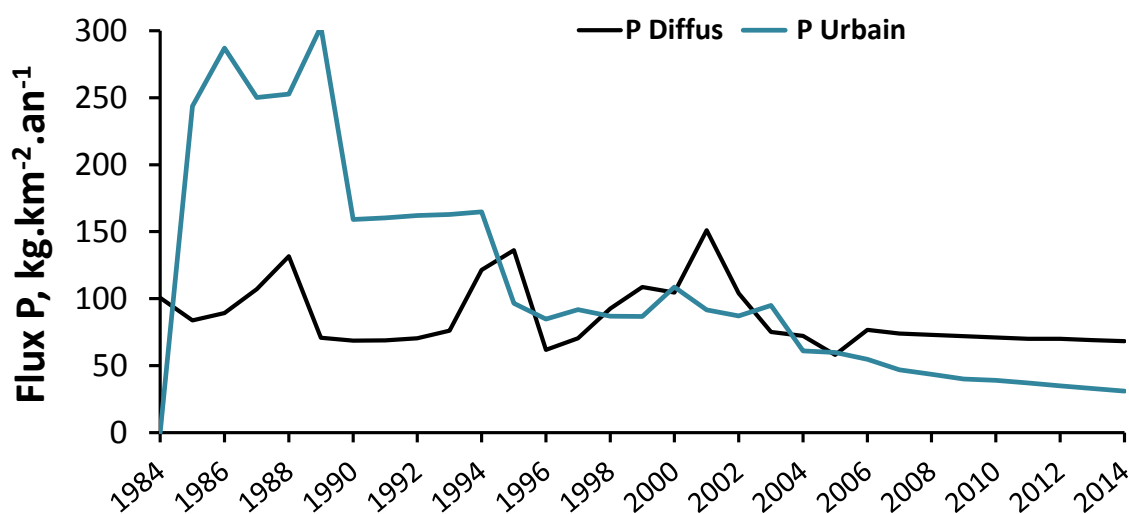


Figure 4-9 Reconstitution de l'évolution des apports ponctuels et diffus de phosphore au réseau hydrographique de la Seine de 1984 à 2006 (Garnier et al. 2013c) et de 2008 à 2014 (cette étude).

4.3.3. La charge en phosphore de la Seine

Des analyses effectuées en stations fixes depuis 1990 La concentration o-phosphate est mesurée par la méthode d'Eberlein and Kattner (1987) sur l'eau filtrée sur un filtre en fibre de verre (GF/F) grillé à 500°C. Le phosphore total est mesuré par cette même méthode après digestion de l'échantillon au persulfate de sodium, à l'autoclave (120°C pendant 1h).

Les Figures 4.10. et 4.11 montrent l'évolution depuis les années 1990 de la concentration en ortho-phosphates et en P total en 3 stations (Saint Maurice sur la Marne, Conflans, juste en amont de la confluence avec l'Oise et en aval des rejets de la station d'épuration SAV, et à Poses). La tendance à la diminution des concentrations depuis le début des années 1990. Plus loin encore, dans la seconde moitié des années 1980, les concentrations maximales en Phosphore total dans la Seine à Poses atteignaient 2 mgP.L⁻¹ avec une moyenne annuelle de 1mgP.L⁻¹ (Passy

et al. 2013). La chronique de concentrations en phosphore total et orthophosphates à la station Saint Maurice montre une diminution depuis le début des années 1990 jusqu'à l'année 2000 : les concentrations passent de 0.18 à 0.11 mgP.L⁻¹ pour le phosphore total (Figure 4.11) et de 0.13 à 0.06 mgP-PO₄³⁻.L⁻¹ pour les orthophosphates (Figure 4.10). Les concentrations en Phosphore total et en orthophosphates montrent aussi la même évolution à la diminution à partir de l'année 2000 de 1 à 0.37 mgP.L⁻¹ et de 0.83 à 0.3 mgP-PO₄³⁻.L⁻¹ à Conflans et de 0.7 à 0.3 mgP.L⁻¹ à 0.5 à 0.18 mgP-PO₄³⁻.L⁻¹ à Poses. Mais une autre décroissance est observée à ces deux stations entre 2007 et 2014 atteignant 0.22 mgP.L⁻¹ et 0.11 mg P-PO₄³⁻.L⁻¹ à Conflans et 0.14 mgP.L⁻¹ et 0.11 P-PO₄³⁻.L⁻¹ à Poses. Au début des années 1990, les concentrations en phosphore total maximales dépassaient des fois 2 mgP.L⁻¹ à Conflans et à Poses et depuis 2000, ces concentrations maximales dépassent rarement 0.4 mgP.L⁻¹ en Seine. Passy et al. (2013) ont estimé que le pourcentage de diminution entre 1984 et 2007 était le plus important enregistré depuis un siècle avec une diminution des concentrations en orthophosphates de l'ordre de 90%. En ce qui concerne les flux de P transféré à Poses ont diminué de 290 kgP.km⁻² en 1985 à 90 kgP.km⁻² en 2007 (Passy et al. 2013) après avoir atteint 100 kgPkm⁻².an⁻¹ en 2000 (Thieu et al. 2009). Selon nos observations les concentrations en P_{tot} et en ortho-phosphates ont diminué de 78% et de 86% à Conflans et de 80% et 78% à Poses respectivement entre les périodes 1990-1999 et 2007-2014.

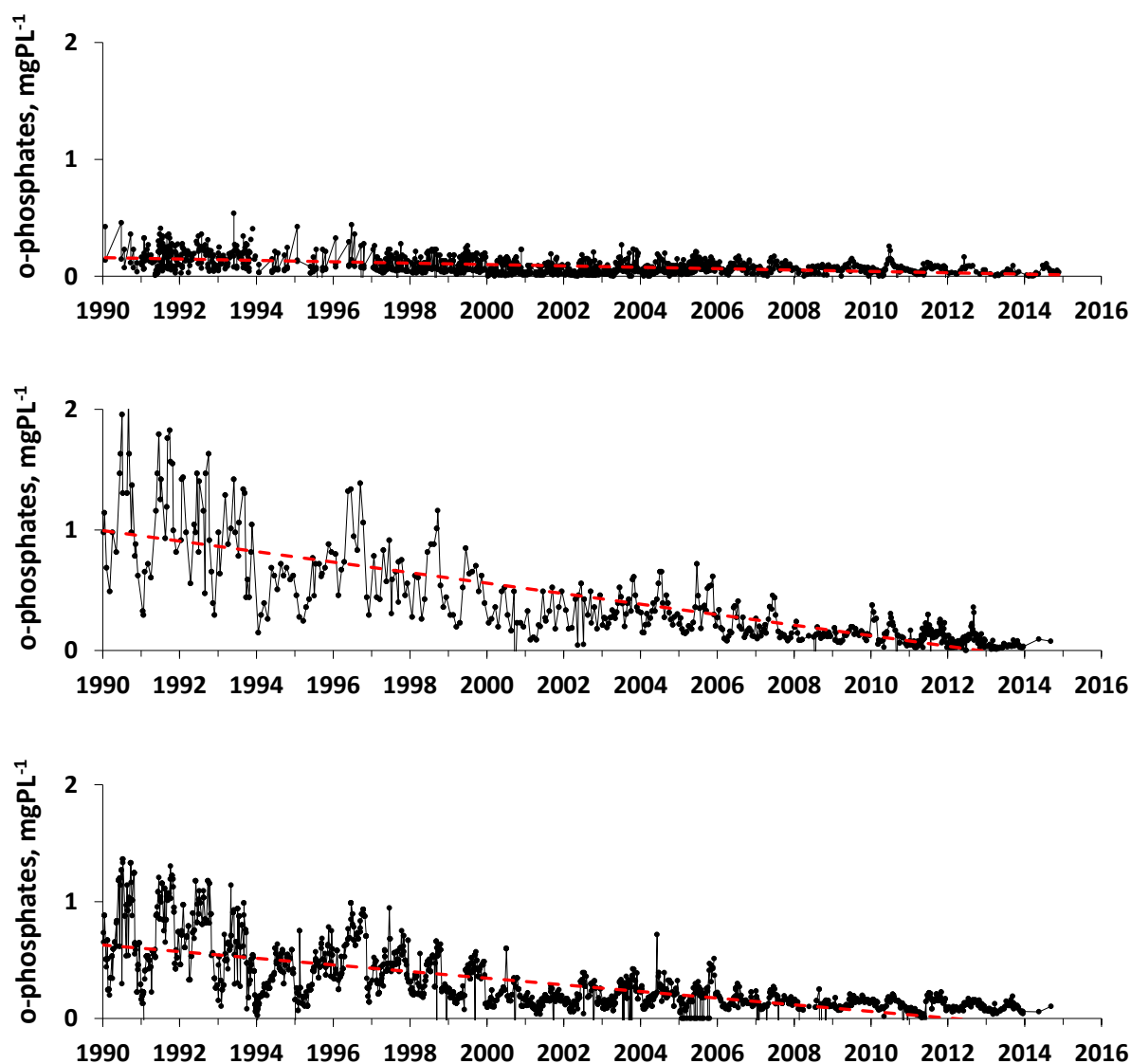


Figure 4-10 Evolution du suivi à long terme des variations de concentrations en orthophosphates dans les 3 stations de mesure (de haut en bas : Saint Maurice en Marne, Conflans Saint Honorine en Seine et Poses en Seine)

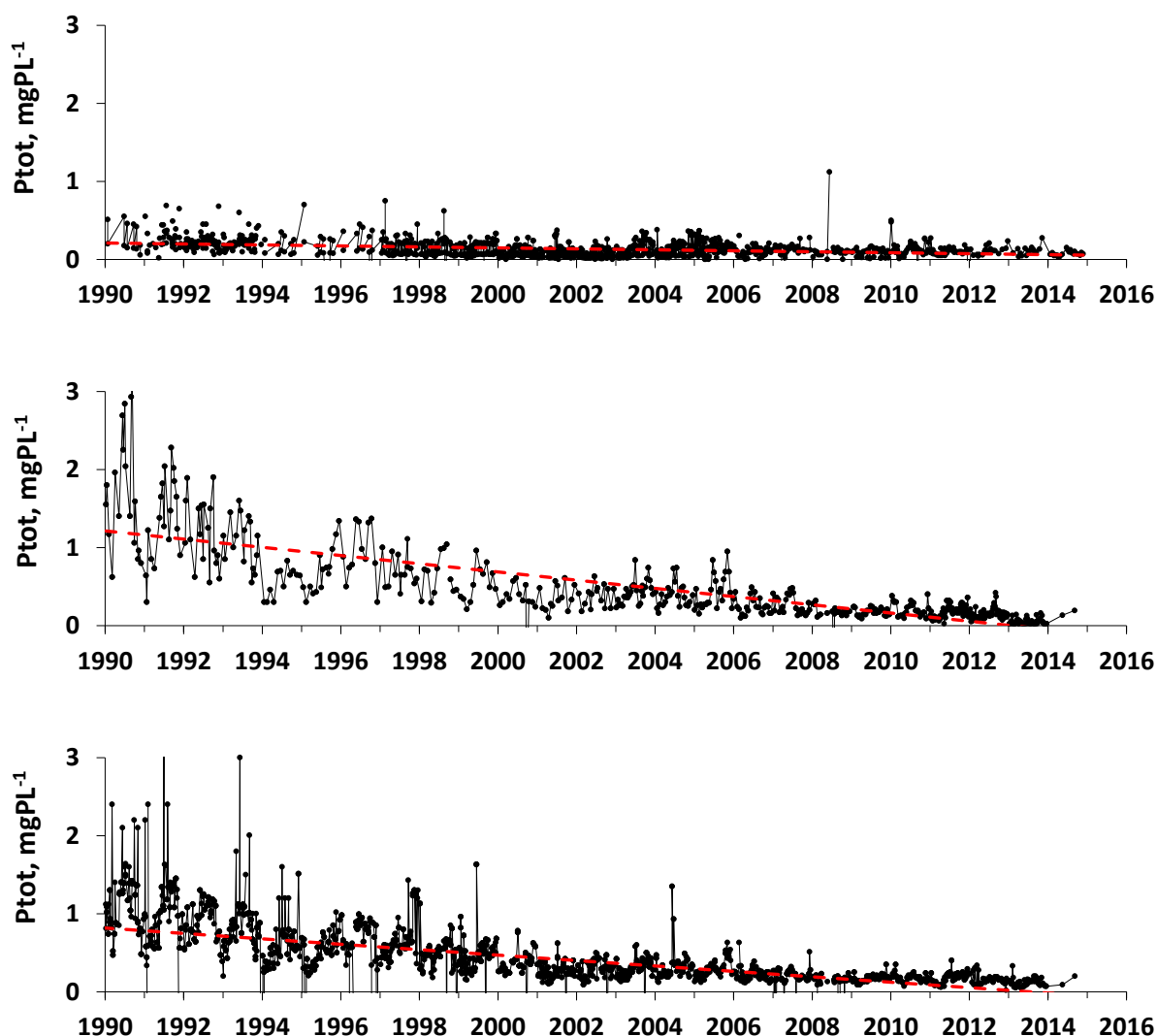


Figure 4-11 Evolution du suivi à long terme des variations de concentrations en phosphore total dans les 3 stations de mesure (de haut en bas : Saint Maurice en Marne, Conflans Saint Honorine en Seine et Poses en Seine)

4.3.4. Spéciation du P en Seine

Les mesures effectuées entre 2010 et 2014 en profils longitudinaux de l'amont (axe Marne) à l'aval (Basse Seine) de l'agglomération parisienne permettent de préciser les processus qui affectent la dynamique du phosphore dans ce secteur. Elles montrent un accroissement des concentrations en PO_4^{3-} aux environs de la station d'épuration Seine-Aval. Les concentrations en phosphates sont de l'ordre de 30-50 $\mu\text{gP.L}^{-1}$ dans l'axe Marne, parfois proches de la limite de détection lors de période de développement algal, alors qu'à l'aval les valeurs sont proches de 100-150 $\mu\text{gP.L}^{-1}$. Les orthophosphates (PO_4^{3-}), dissous, n'augmentent pas davantage dans le secteur estuarien. Au contraire, le phosphore total s'accroît de manière spectaculaire en lien

avec le maximum de matière en suspension dans l'estuaire, et en particulier dans le bouchon vaseux qui se situe autour de Tancarville en bas débits estivaux. La part des ortho-phosphates dans le phosphore total est de l'ordre de 57% dans l'ensemble des profils, avec une augmentation d'amont en aval, puis une chute très nette à 30% dans le secteur du bouchon vaseux (Figure 4.12).

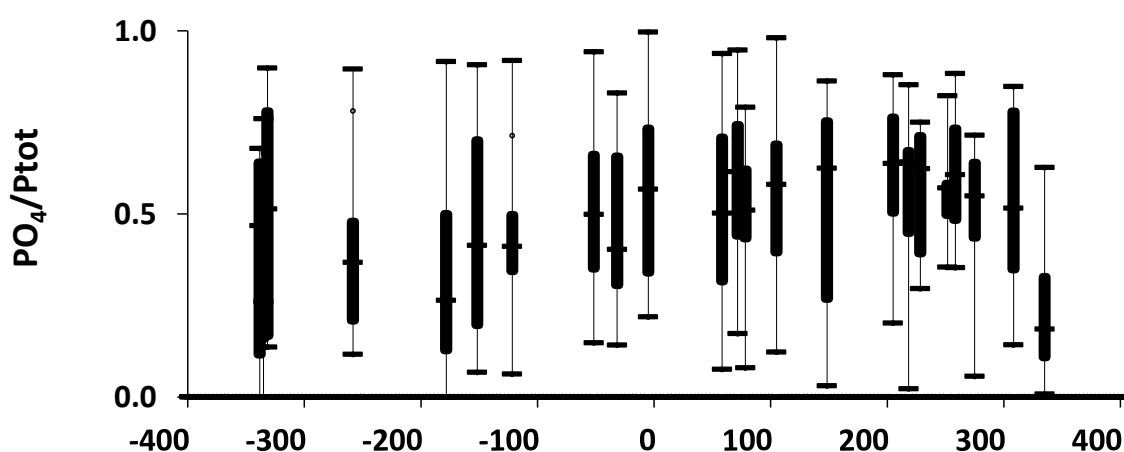


Figure 4-12 Evolution moyenne du rapport PO_4/P_{tot} sur les profils longitudinaux de la Marne et de la Seine. Indication de la médiane et des premiers et troisièmes quartiles

En considérant les valeurs de carbone organique particulaire des différents profils et un rapport de $C/P = 41$, on peut estimer le phosphore organique particulaire (POP). En soustrayant au phosphore total, les PO_4 et le POP, on obtient le phosphore inorganique particulaire (PIP). En rapportant enfin, le POP et le PIP au phosphore total, il apparait que le POP représente une faible proportion par rapport au PIP (Figures 4.13 et 4.14). La proportion de POP dans le P_{tot} varie faiblement le long des profils longitudinaux: autour de 3% mais augmente dans la zone du bouchon vaseux pour atteindre 26%. Il semble peu influencé par les apports des stations d'épuration parisiennes. Ce résultat important montre que le PIT représente désormais de loin la partie prépondérante du phosphore total. Le PIP est en moyenne plus important dans le secteur amont de la Marne (57%) que dans la basse Seine (38%). Le phosphore inorganique particulaire rencontré semble plus influencé par les apports d'origine agricole des bassins amont.

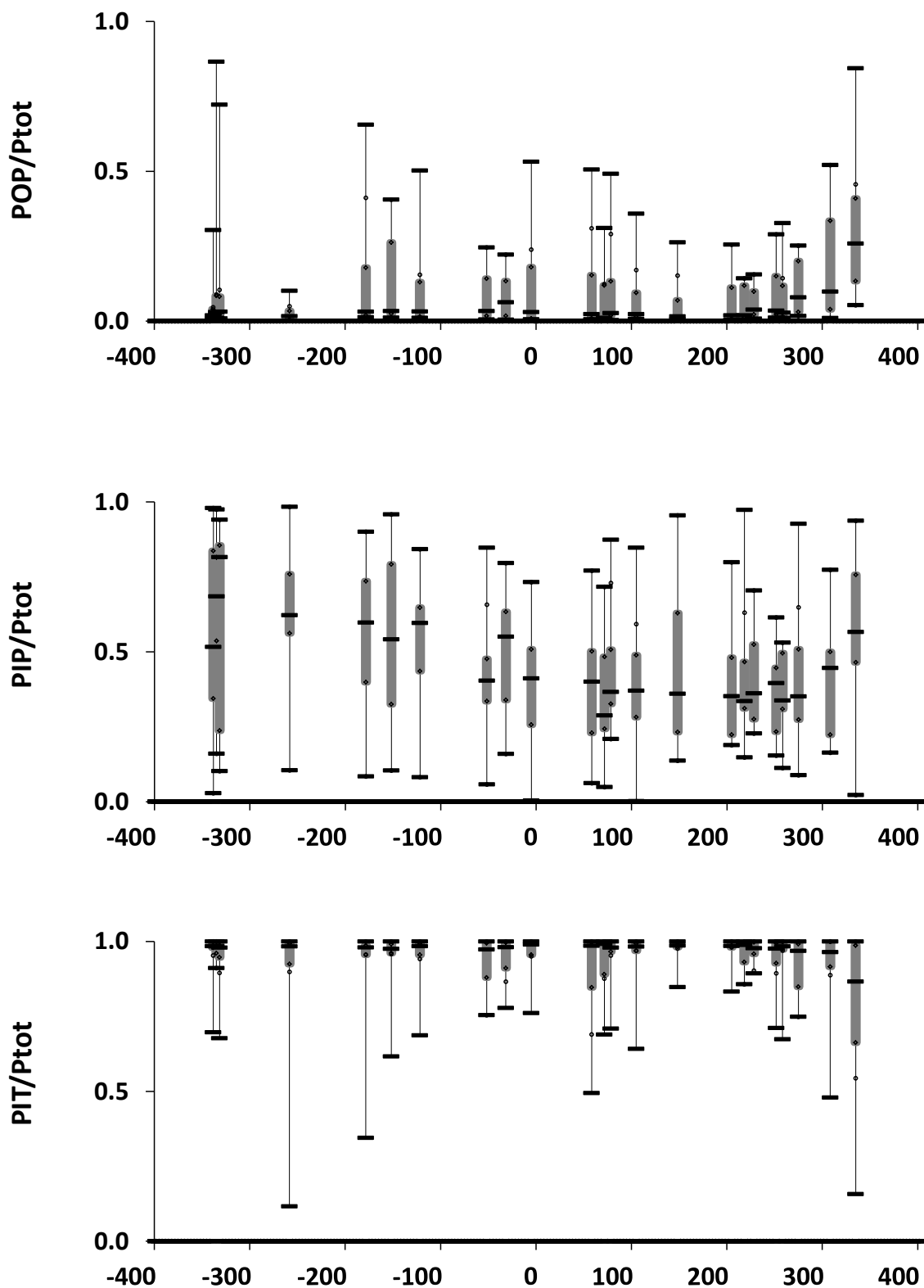


Figure 4-13 Evolution moyenne du rapport PO_4/P_{tot} , PIP/P_{tot} et PIT/P_{tot} sur les profils longitudinaux de la Marne et de la Seine réalisés entre 2010 et 2014. Indication de la médiane et des premiers et troisièmes quartiles

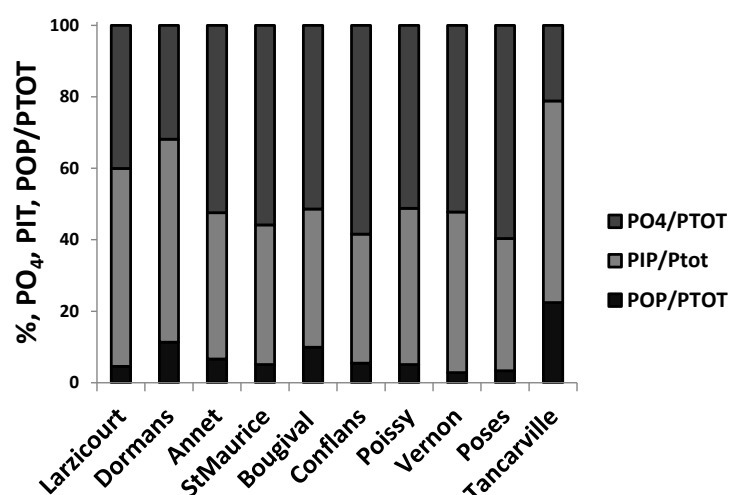


Figure 4-14 Evolution de la moyenne des pourcentages de PO₄/TotP, POP/TotP et PIP /TotP sur les profils longitudinaux de la Marne (de Larzicourt à St Maurice) et de la Basse Seine (de Bougival à Tancarville).

Les observations réalisées dans le réseau hydrographique de la Seine avant 2003 avaient permis à Némery (2003), Billen and Garnier (2009) et Passy (2012) de proposer le schéma suivant pour la dynamique du phosphore dans le continuum amont aval de la Seine : les matières en suspension issues des sols, avec une concentration aux alentours de 0.5 gP.kg MES⁻¹ s'enrichissent progressivement en phosphore jusqu'à l'aval de l'agglomération parisienne à cause des rejets urbains qui s'adsorbent à leur tour sur la matière en suspension dont ils accroissent la teneur en phosphore. Ce n'est qu'à l'estuaire, lors du mélange avec l'eau de mer très appauvrie que le phosphore se désorbe à nouveau. La Figure 4.15. résume ces processus dans le gradient amont-aval du réseau hydrographique de la Seine, tel qu'on pouvait les décrire dans les années 2000 (cf Billen et al. 2007; Némery and Garnier 2007a). Ces observations réalisées dans le réseau hydrographique de la Seine avant 2003 avaient permis de suggérer une valeur des paramètres d'adsorption du phosphore sur les MES à :

$P_{ac} = 0.0055 \text{ mgP.mgMES}^{-1}$ soit $0.18 \text{ } \mu\text{molP.mgMES}^{-1}$

$K_Ps = 0.7 \text{ mgP.L}^{-1}$ soit $22 \text{ } \mu\text{M.L}^{-1}$

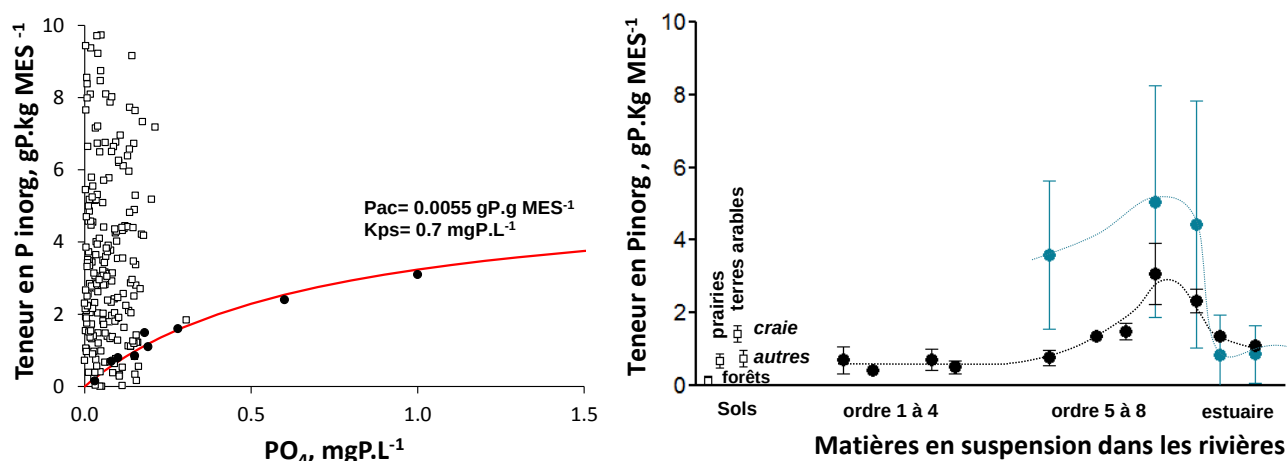


Figure 4-15 Relation entre la teneur en phosphore des suspensions de la Seine et la concentration ambiante en ortho-phosphate (figure de gauche) dans le réseau hydrographique de la Seine dans la période 1995-2003 (courbe rouge) (Billen et al. 2007b) et 2010-2014 (points carrés) et relation entre la teneur en phosphore inorganique des matières en suspensions dans les sols du bassin de la Seine et des matières en suspension dans la Seine (figure de droite) au début des années 2000 (courbe noire) et pour la période 2011-2014 (courbe bleue)

Nous avons reporté sur cette Figure 4.15 les valeurs correspondantes issues de nos propres mesures réalisées entre 2010 et 2014. Elles montrent qu'aux concentrations sensiblement plus faibles en ortho-phosphates observées en Seine, correspondent aussi des teneurs plus faibles en P des suspensions.

Ce changement appelle à une révision de la détermination des constantes d'adsorption du phosphore sur la matière en suspension minérale de la rivière (voir **Chapitre 6**).

4.3.5. Bilan des transferts de P dans le réseau hydrographique de la Seine

En conclusion, la Figure 4.15 synthétise les données discutées ci-dessus concernant l'importance et l'origine des flux de phosphore dans le réseau hydrographique de la Seine entre la fin des années 1990 et la période 2010-2014. Les changements récents intervenus dans la maîtrise des apports ponctuels urbains de phosphore, et dans une moindre mesure sur les flux diffus d'origine agricole ont en effet considérablement modifié la distribution du phosphore dans le réseau hydrographique de la Seine. Les apports diffus, par érosion des sols agricoles, que l'on considérait auparavant comme secondaires sont devenus aujourd'hui une source dominante d'apport de phosphore pour l'hydrosystème.

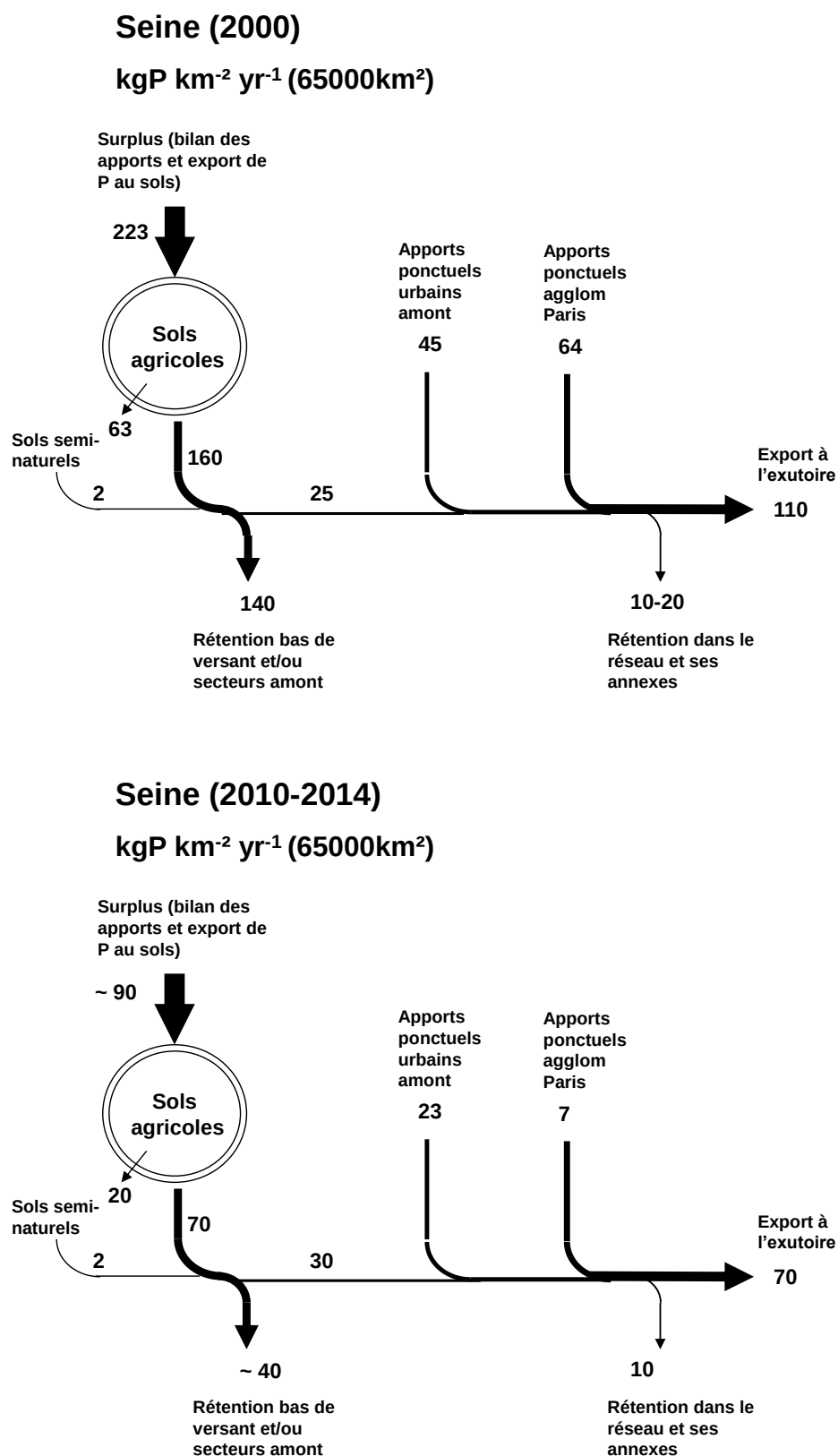


Figure 4-16 Comparaison du bilan simplifié des apports de phosphore au réseau hydrographique de la Seine dans la période 1995-2003 et dans la période 2010-2014.

4.4. Conclusion

Le comportement du phosphore dans le continuum sol-réseau hydrographique-estuaire est complexe par la forte réactivité chimique et biologique de cet élément. Les résultats rapportés ici montrent l'évolution de la prise en compte des formes du phosphore, nécessaire dans un contexte où des mesures de réduction d'apports sont variées. Les changements récents intervenus dans la maîtrise des apports ponctuels de phosphore ont en effet considérablement modifié la distribution du phosphore dans le réseau hydrographique de la Seine. Les apports diffus, par érosion des sols agricoles, que l'on considérait auparavant comme secondaires sont devenus aujourd'hui une source dominante d'apport de phosphore pour l'hydrosystème malgré la diminution des surplus.

5

Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River

Les processus hydro-sédimentaires régissent le fonctionnement biogéochimique d'un système fluvial. Les matières en suspensions participent en effet au transport de nutriments, et en particulier du phosphore. Le processus d'adsorption des orthophosphates sur les matières en suspension dans la colonne d'eau constitue le principal contrôle de sa disponibilité dans le milieu. Dans ce chapitre, les processus d'adsorption à l'échelle de l'axe Seine sont pris en compte dans la simulation des concentrations en Phosphore Réactif Soluble (PRS) avec le modèle ProSe et un bilan de la dynamique des flux des différentes formes du phosphore est dressé. Il a fait l'objet d'une publication dans le Journal Biogeochemistry (Vilmin et al. 2014).

**Lauriane Vilmin, Najla Aissa-Grouz, Josette Garnier, Gilles Billen,
Jean-Marie Mouchel, Michel Poulin, Nicolas Flipo**

L. Vilmin . M. Poulin . N. Flipo
Geosciences Department, MINES Paris Tech, PSL Research University, 35 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau cedex, France
e-mail: Nicolas.flipo@mines-paristech.fr

L. Vilmin . N. Aissa-Grouz . J. Garnier . G. Billen ; J.M. Mouchel
Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 6, UMR 7619 METIS, BP 123, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France
e-mail : lauriane.vilmin@mines-paristech.fr

J. Garnier . G. Billen
CNRS, UMR 7619 Sisyphe, boîte 123, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

5.1. Abstract

This paper focuses on soluble reactive phosphorus (SRP) dynamics along a 225 km stretch of the Seine River, including the Paris urban area, for the 2007-2011 period. The impact of hydro-sedimentary processes on SRP concentrations and fluxes is estimated under various hydrological conditions. Sorption interaction parameters between SRP and suspended matter are experimentally determined on river water samples and are included in a hydro-ecological model. Simulated concentrations are compared to weekly measurements at 11 monitoring stations. The introduction of sorption in the model reduces the root mean square error of simulated SRP concentrations by 20 % and allows the simulation of particulate inorganic P (PIP) accumulation in the system. With these ameliorations, the model constitutes a reliable management tool, which is compatible with the requirements of new regulations as the European Water Framework Directive. P mass balances are assessed upstream and downstream

the major waste water treatment plant of the Paris urban area. P fluxes in the system are mainly driven by hydrological conditions and sediment-related processes. While SRP is the predominant P form during low flow, PIP accounts for more than 70 % of the total P during high flow. Moreover, SRP sorption fluxes are of the same order of magnitude than biotic fluxes affecting SRP concentrations. According to the model, and based on all the available data, 75 % of the SRP release by the river bed sediments occurs during high flow periods, and PIP exchanges at the sediment-water interface are more than 4 times higher during high flow periods than during low flow periods.

Keywords soluble reactive phosphorus . particulate inorganic phosphorus . hydro-sedimentary processes . hydro-ecological modelling . sorption . sediment-water fluxes

5.2. Introduction

Phosphorus (P) is one of the most common elements on earth (Steen 1998; Liu et al. 2008) but is usually available in small amounts in the hydrosphere. It is usually the limiting nutrient for biological productivity of freshwater bodies (Wetzel 1983; Hecky and Kilham 1988). Essential for all living species, it plays a major role in the biological metabolism, notably photosynthesis and plant growth.

P is present in the aquatic environment under various forms, either organic or inorganic. Particulate organic P (POP) constitutes the living or biodegradable organic matter; dissolved organic P (DOP) is an intermediate state during mineralization of solid organic matter. The reactive part of mineral dissolved P, commonly called soluble reactive P (SRP) is the only usable form of inorganic phosphorus by living species (Wetzel 1983). SRP, and notably orthophosphate (PO_4^{3-}), concentrations in the river water column are driven by various biogeochemical processes (Figure 5.1). SRP is notably taken up by phytoplankton and plants for growth (Cotner and Wetzel 1992), but its concentration in the water column is also regulated by sorption processes (Froelich 1988; James and Barko 2004; Nemery et al, 2005; Houser and Richardson 2010). Particulate inorganic P (PIP) constitutes a very complex pool. It encompasses SRP linked to sediments *via* surface adsorption as well as precipitated forms, issued for example from the co-precipitation of phosphate with calcite or from the precipitation of iron, hydroxyde and phosphate (House 2003; Avilés et al. 2006; Withers and Jarvie 2008). Sediment associated P can be substantial in the P total flux of many aquatic ecosystems (Wang and Li 2010; Walling et al. 1997).

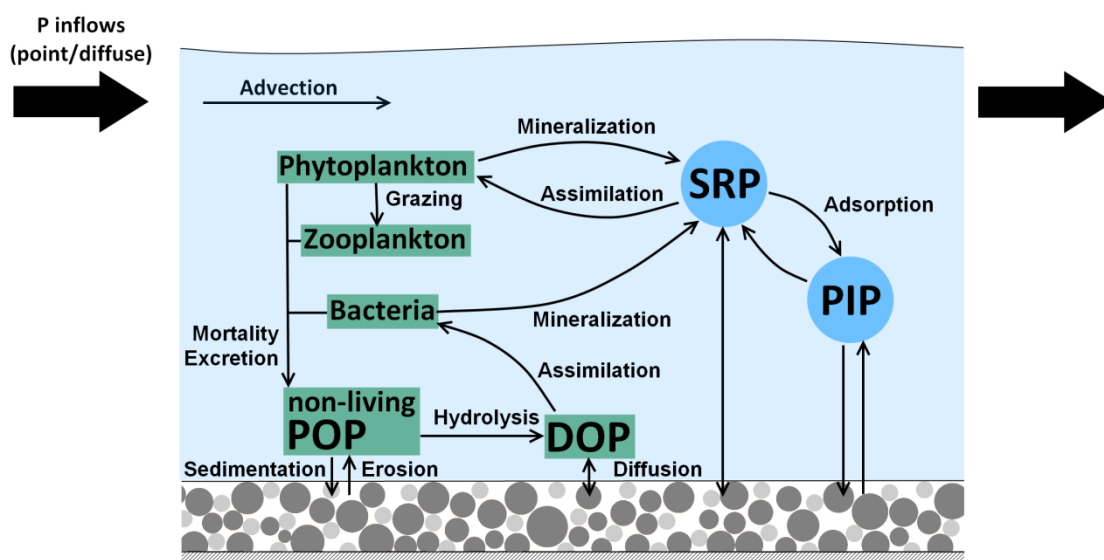


Figure 5-1 P cycle simulated by the PROSE model [inspired by Némery (2003) and La Jeunesse (2001)]

Since the beginning of the industrial era, the natural cycle of P has been totally modified by industrial and agricultural activities (Billen et al. 2007b; Garnier et al. 2013b; Smil 2000; Billen et al. 2001; Billen et al. 2005; Seitzinger et al. 2010; Yuan et al. 2011). Modern activities and urbanization have increased P loads in sewage collection systems, and have amplified fertilizer use due to agricultural intensification (Caraco 1995; Heathwaite et al. 1996; Billen et al. 1999). The relative contribution of P fluxes linked to human activities on total P fluxes has regularly increased (Billen et al. 2007a) and can even prevail in some situations (Wagener et al. 2010). The increase of cropland areas, overgrazed permanent pastures, and urban areas, due to human activities, has also accelerated natural P fluxes, so that erosion by wind and water has doubled between 1800 and 2000 (Smil 2000). Consequently, transport of P from terrestrial to aquatic environments has been amplified (Melack 1995), which has led to a massive eutrophication of surface waters (Meybeck 1982; Billen et al. 2005; Neal and Heathwaite 2005; Némery et al. 2005).

Diffuse pollution, notably agricultural inputs, and point source pollution, related to waste water treatment plant (WWTP) effluents, are the cause of disturbances of the natural biogeochemical cycles, such as eutrophication of both surface freshwaters (Meybeck 1982; Billen et al. 2005; Némery et al. 2005) and coastal zones (Turner and Rabalais 1994; Lancelot et al. 2007). While it has been possible to control and reduce P point sources within a decade (Garnier et al. 2005; Némery and Garnier 2007a,b; Neal et al. 2008, 2012), it is more challenging to remediate diffuse pollution (Leon et al. 2001), since such measures are mostly driven by socio-economical and political decisions (Neal and Heathwaite 2005).

In Europe, SRP and total P (TP) concentration standards are fixed by the European Water Framework Directive (WFD, Parliament Council of the European Union (2000)). These standards define the “good status” that should be reached in European water bodies by 2015. The understanding of the processes affecting SRP concentrations, and their representation in models are required for their use as reliable management tools. These models can then be used to assess the impact of the implementation of new measures or of changes in physical and climatic forcings (Wade et al. 2002; Kalbacher et al. 2012; Crossman et al. 2013; Richter et al. 2013). Regarding the strong link between SRP concentrations and hydro-sedimentary processes (W. House et al. 1995; House 2003), a good representation of suspended matter transport through the water network and sorption processes is crucial to model SRP concentrations (Garnier et al. 2005).

While suspended sediments can impact SRP concentrations in the water column *via* sorption processes, dissolved exchanges between bed accumulated sediments and the water column can also impact SRP concentrations in the water column of aquatic systems (Garban et al. 1995; W. A. House et al. 1995; Jarvie et al. 2005; Lei et al. 2010). Yet, the impact of river bed sediments on the stream water quality compared to fluxes linked to other biogeochemical processes is rarely quantitatively estimated (Fauvet et al. 2001; Vervier et al. 2009).

The main goal of this paper is precisely to estimate the SRP fluxes linked to the different biogeochemical processes in the simulated network and quantify the part of the exchanges at sediment-water interface. The simulation of SRP dynamics is refined thanks to a new representation of P sorption in the ProSe modelling approach, already including major biogeochemical processes (Even et al. 1998). SRP sorption characteristics are directly deduced from laboratory experiments. SRP and TP concentrations are simulated along a 225 km stretch of the Seine River during a 5-yr period (from January 2007 to December 2011). Despite a reduction of point source P inputs in the Seine River, thanks to a reduction of P consumption by households and a generalization of P treatment in WWTPs (Passy et al. 2013), the SRP levels in the water column are still critical regarding the European WFD. After validation of the simulated concentrations, SRP fluxes linked to all simulated biogeochemical processes along the studied stretch of Seine River are assessed for different hydrological conditions, up- and downstream the major WWTP of the Paris urban area. This allows a new understanding of the ecological functioning of the system during high flow and low flow periods, and possibly an adapted management of P within the Seine basin.

5.3. Material and methods

5.3.1. Modeled area and period

225 km of the Seine River and 33 km of the Marne River (Figure 5.2) are modeled for a 5-yr period, from 2007 to 2011. The Seine River stretch runs from Ablon, 14 km upstream the confluence with the Marne River, to its estuary at Poses. The studied area includes the Paris urban area, which bears almost one fifth of the total French population and represents a heavy pressure on the Seine River water quality through WWTP effluents and combined sewer overflows (CSOs). The Seine Aval WWTP, 60 km downstream from Paris, treated 1.7Mm³ of waste water per day during the 2007-2011 period (Rocher et al. 2011), which corresponds to the waste water of over 5 million equivalent population. The P diffuse fluxes are mostly issued from the upstream runoff water issued from a drainage basin dominated by intensive cropping. In this study, these fluxes are represented by the upstream boundary conditions. Urban runoff that is not collected in the combined sewer system is neglected (Némery et al. 2005).

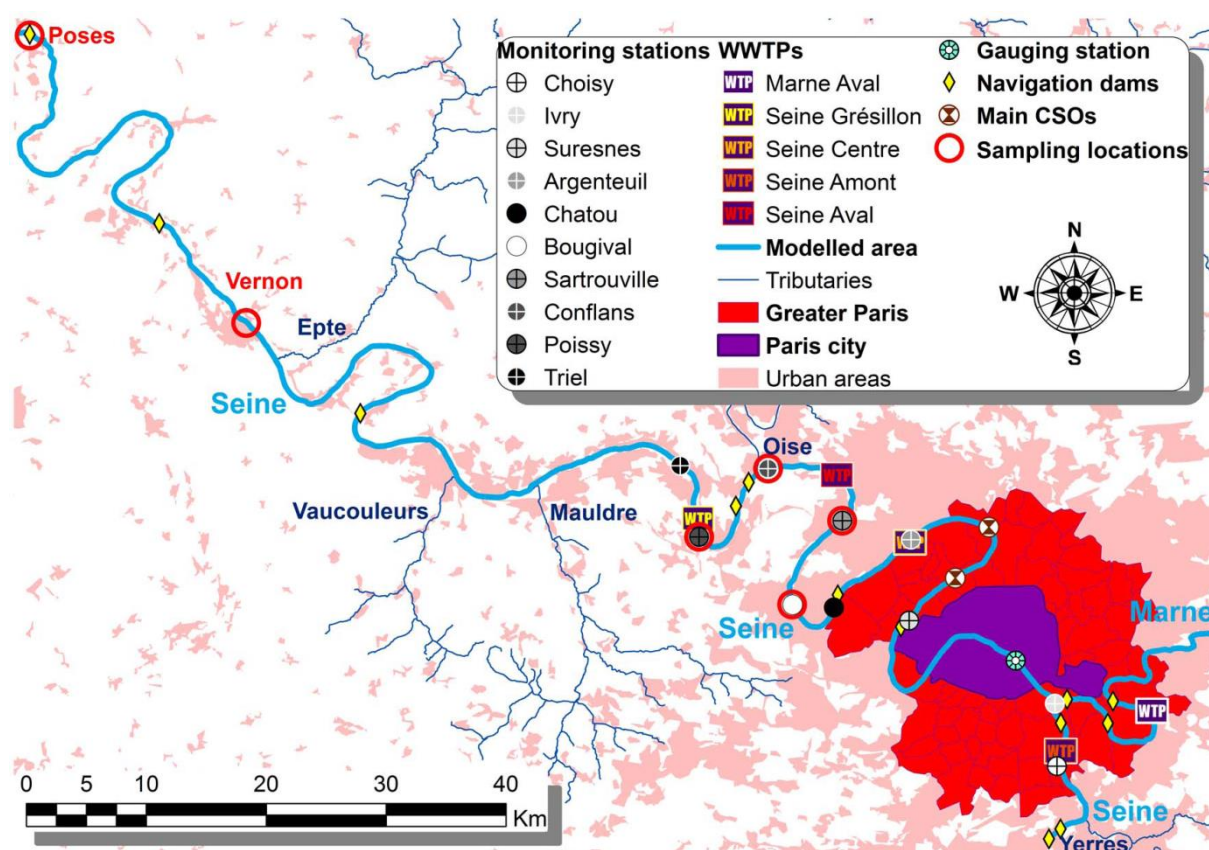


Figure 5-2 Modelled WWTPs and localization of the monitoring stations used for comparison with results

Five major WWTPs, managed by the sewage public company of the Greater Paris (SIAAP), are taken into account in the model, together with 156 CSOs and other minor WWTP effluents. Among these CSOs, three of them account for over 50 % of the total overflowed volume ($11.10^7 \text{m}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$) along the simulated stretch (Figure 5.2). The SIAAP provides daily data describing the Paris urban area's WWTP effluents and the flows of 13 CSOs, which contribute to 11 % of the total annual overflowed volume. Five tributaries are taken into account. Among them, the Oise River, which flows into the Seine 62 km downstream from Paris, brings around one fourth of the total discharge flowing at Poses. Upstream concentrations of the simulated biogeochemical species (nitrogen and phosphorus compounds, organic carbon, chlorophyll a, suspended sediments) in the Seine, Marne and Oise rivers are provided by the greater metropolitan Paris area public drinking water service (SEDIF) at a daily time step. Data used to describe the four remaining tributaries is obtained from the national river monitoring network at a monthly time step.

The SIAAP manages 10 in-river sampling and monitoring stations (Figure 5.2), which provide weekly values of SRP and TP concentrations. These observations are used to validate the model's results. The accuracy of simulated SRP concentrations is also verified at the Poses control station, which is part of the national river monitoring network. The model results are thereby validated just upstream the last navigation dam, at the entrance of the Seine estuary.

During the 5-yr study period, average values of the daily discharges of the Seine and Marne rivers upstream of the simulated domain, and of the Oise River at its confluence with the Seine River were $182 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $94 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, and $101 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. This 5-yr period is hydrologically contrasted (Table 5.1). The years 2007 and 2008 are the wettest of the 5-yr period, with no significant low flow periods. The year 2009 is the less variable regarding daily discharges at the Paris gauging station (Figure 5.2), with a low maximum daily discharge ($528 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, see Table 1).

Tableau 5-1 Minimum discharges ($Q_{\min}$), 10, 50, and 90% discharge quantiles (Q_{10} , Q_{50} , and Q_{90}) and Maximum discharges ($Q_{\max}$) at the Paris gauging station (in $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

period	$Q_{\min}$	Q_{10}	Q_{50}	Q_{90}	$Q_{\max}$
2007	116	149	222	582	955
2008	152	176	272	626	918
2009	87	107	153	334	528
2010	77	97	184	518	1110
2011	66	86	128	580	992
1978-2011	43	101	211	690	1790

The years 2010 and 2011 are both contrasted in terms of low and high flow occurrences. SRP dynamics can therefore be studied for a large range of hydrological conditions.

5.3.2. Experimental procedures

5.3.2.1. Sampling campaigns

Tableau 5-2 Dates of the sampling campaigns

Sampling point	C measurements	Determination of sorption isotherms		
	2010/05/04			
	2010/07/07			
	2010/10/04			
	2011/05/18	April 4 to 10	June 18 to 20	August 28 to
	2011/08/25	2012	2012	September 3
	2012/04/05			2012
	2012/06/20			
	2012/08/30			
Bougival			✓	✓
Conflans	✓	✓	✓	✓
Sartrouville	✓			
Poissy	✓			
Vernon			✓	
Poses		✓		✓

Eight sampling campaigns are carried out along the studied stretch, between May 2010 and August 2012 (Table 2). For these eight campaigns, carbon concentrations in the Seine River water column at Conflans, Sartrouville and Poissy are determined. Samples taken in 2012 (April, June and August) at four different locations are used to experimentally determine sorption equilibrium parameters. These three surveys are all performed during low flow periods. The measured daily river discharge at the Paris gauging station ranges from 140 to 162m³s⁻¹, from 163 to 206m³s⁻¹, and from 81 to 96m³s⁻¹ during the April, June, and August 2012 campaigns, respectively. The Seine River water is sampled from bridges with buckets and each sample is kept in a 10 L container. For the experiments, samples are stored in a refrigerator for one day before they are analyzed.

5.3.2.2. Analytical methods

The SRP concentrations are estimated by the Eberlein and Kattner (1987) method on filtrated water with a 0.7µm-diameter glass fiber filter (GF/F) (AFNOR 2005). Total P (TP) is measured as SRP, after introduction of sulfuric acid in the water sample, and digestion of the sample with sodium persulphate in an autoclave (120°C during 1 h), according to (AFNOR 1994).

Total suspended matter (TSM) is determined by weighting the material collected on a pre-weighted GF/F filter, after drying at 105°C for 4 h (Rodier 1984). The loss on ignition (assimilated to the organic matter content, OSM) is measured by a new weighting of the same

filter after partial burning in oven at 450°C during 4 h. The difference between TSM and OSM is the mineral suspended matter (MSM) content.

The particulate organic carbon (POC) contained in the suspended sediments (SS) is determined using an Elementar El vario cube analyser on 25 mm-diameter GF/F filters burnt at 450°C. POC concentrations are obtained by multiplication of the POC content by SS concentrations. The dissolved organic carbon (DOC) is measured after filtration with a Bioritech OI Analytical 1030 analyser. Finally, the total organic carbon (TOC) is calculated as the sum of POC and DOC.

Before these various elementary measurements, water samples are decarbonated with chloridric acid.

5.3.2.3. Estimation of the SRP sorption equilibrium parameters

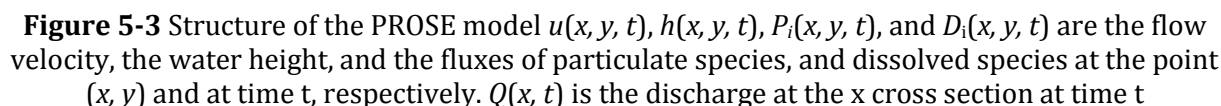
In the model, the different PIP forms are gathered in a simple PIP pool. The complex links between SRP and PIP are simplified and represented by a sorption equilibrium isotherm, with experimentally determined parameters.

The most commonly used equilibrium isotherms, both for aquatic and soil sciences, are Langmuir and Freundlich (Dubus 1997; Limousin et al. 2007). The Langmuir isotherm assumes a homogeneous sorption surface, a uniform binding energy and a monolayer coverage (Stumm and Morgan 1981). It is represented by two parameters: the monolayer maximal sorption capacity and the equilibrium constant, linked to the binding energy (Dubus 1997). This isotherm model is extensively used to describe P sorption onto sediments. Many examples of adjustments to experimental data (Del Bubba et al. 2003; Belmont et al. 2009; Wang and Li 2010; Zhijing et al. 2011; Jalali and Peikam 2013) and implementation in models (Chao et al. 2010; Rossi et al. 2012) can be found in the literature.

In this study, sorption processes are represented by a Langmuir isotherm (eq. 1), which matches most of the experimental data. This formalism requires two parameters: the maximal sorption capacity of P onto MSM (P_{ac} in mgP.g^{-1}) and a half-saturation constant (K_{ps} in mgP.L^{-1}).

$$\frac{[PIP]}{[MSM]} = P_{ac} \cdot \frac{[SRP]}{[SRP] + K_{ps}} \quad (5.1)$$

To determine both parameters, the effect of an addition of SRP in a natural water sample, which contains a concentrated suspension of riverine suspended sediments obtained by decantation, is evaluated after four hours of equilibration in the dark under agitation. Samples are over-concentrated in suspended sediments in order to avoid any detection limit issues. To extrapolate the experimental results for the pluri-annual simulation of SRP dynamics, the assumption is

$$Q(x, t) \text{ and } h(x, y, t)$$

$$[SRP] = \frac{1}{2} ([TIP] - P_{ac} \cdot [MSM] - K_{ps}) + \frac{1}{2} \sqrt{(P_{ac} \cdot [MSM] - [TIP] + K_{ps})^2 + 4 \cdot K_{ps} \cdot [TIP]} \quad (5.2)$$

The two parameters of the Langmuir isotherm are fitted to minimize the mean square deviation of the theoretical SRP *versus* TIP curve with the observations.

The ProSe model (Even et al. 1998, 2004, 2007; Flipo et al. 2004;) simulates the hydro-ecological response of a river system to point sources or diffuse pollutions, in steady or transient states. The ProSe model consists in three modules (Figure 5.3): a hydrodynamic module, a transport module and a biogeochemical module. The three modules are run consecutively at each time step.

The hydrodynamic module solves the 1D shallow water equations with a finite differences scheme. The transport module simulates the advection and dispersion of the different species (dissolved and particulate) within the river network.

The biogeochemical module is an adaptation of the RIVE model (Billen et al. 1994; Garnier et al. 1995, 2002). It simulates the different biogeochemical processes in three components of the river ecosystem --- the water column, an uncompacted sediment layer, and a periphyton layer --- and the exchanges between these three components --- erosion and sedimentation of particulate species and diffusion of dissolved species (Flipo et al. 2004).

The sediment fluxes between the water column and the sediment layer are simulated based on the transport capacity concept and with an additional term expressing the power dissipated by river navigation used for re-suspension (Even et al. 2004; Vilmin et al. 2015). A simultaneous sedimentation and erosion formulation is used.

Most of the biogeochemical parameters of the ProSe and RIVE models were determined experimentally; the others were defined empirically based on a literature review. The ProSe model was successfully applied to several case studies, most of them within the Seine river basin (Even et al. 1998, 2007; Flipo et al. 2004, 2007), and in the Seine estuary (Even et al. 2000, 2007).

Némery et al. (2005) and Garnier et al. (2005) show that the sorption exchange processes between the PIP and SRP pools are very slow and that the equilibrium is never really reached. To describe precisely the exchanges between the particle P pool and the SRP pool, kinetic processes, which take the contact time of SRP with MSM into account, have to be represented. The introduction of too much complexity in the model is avoided by considering that the dissolved and solid P phases tend towards equilibrium at each time step. The potential PIP concentration at time t ($[PIP]_{pot}(t)$) is assessed with a Langmuir equilibrium isotherm (eq. 1). The new SRP concentration at time $t+dt$, where dt is the time step, is calculated by the means of a damping coefficient: $K_{dt}=10$ min (eq. 3).

$$[SRP](t + dt) = [SRP](t) - \min \left([SRP](t), [PIP]_{pot}(t) - [PIP](t) \right) \cdot \frac{dt}{K_{dt} + dt} \quad (5.3)$$

where $\min(a, b)$ is the minimum value among a and b .

In the Seine River case study, the river network model is composed of 1021 cells, of which 687 represent the Seine River. The cell lengths range from 25 to 500 m. The simulation time step is 10 minutes. 13 navigation dams are taken into account (Figure 5.2) by the means of fixed water heads or of over- and underflow laws (Lencastre 1966).

5.3.4. Determination of the constitution of organic matter in the model boundary conditions

SRP concentrations are measured for river and WWTP boundary condition inflows; the other forms of P are indirectly determined. Inflowing PIP concentrations at the upstream boundary conditions, in tributaries and WWTP effluents are determined by the same Langmuir equilibrium isotherm as the one used to calculate sorption in the water column. The organic P forms are estimated based on correlations with total organic carbon (TOC) measurements for river boundary conditions (Servais et al. 1998) and biochemical oxygen demand (BOD) measurements for WWTP effluents (Tusseau-Vuillemin et al. 2002). TOC measurements are available on a daily basis at the river boundary conditions. TOC is split into different pools of organic matter (OM): particulate and dissolved, refractory and biodegradable. 80 % of the TOC constitute the dissolved organic carbon (DOC) pool, the remaining 20 % representing the POC pool. This is consistent with the POC and DOC measurements carried out for the 2010 to 2012 sampling campaigns carried out at Conflans, Sartrouville and Poissy (Table 5.3). For both of these pools, 70 % is considered refractory, in agreement with the proportion determined by (Servais et al. 1998). In the model, refractory organic matter does not decay at all; biodegradable organic matter is divided in moderately ($K_d=0.000225$ and 0.25 h^{-1} for particulate and dissolved organic matter, respectively, where K_d is the first order decay rate) and highly biodegradable pools ($K_d=0.005$ and 0.75 h^{-1} for particulate and dissolved organic matter, respectively). These parameters are issued from (Billen et al. 1994).

The CSO discharge flows are measured or estimated by several local institutions. TP, BOD, and TSM concentrations of CSO boundary conditions are estimated and provided by the SIAAP. The different P forms in the CSOs are determined with correlations, which are issued from former studies performed by consulting companies.

The amount of P contained in the different forms of OM is determined with the C/P ratio. Even though the Redfield ratio ($C/P = 41 \text{ mgC.mgP}^{-1}$, (Redfield 1958)) is commonly used to describe organic matter in aquatic systems, measured C/P ratios can be highly variable. The Redfield ratio, originally determined for marine plankton, cannot be representative of all organic matter in aquatic systems. For example, Pujo-Pay et al. (2011) find C/P ratios of 94 mgC.mgP^{-1} for particulate OM (POM) and 782 mgC.mgP^{-1} for dissolved OM (DOM). (Meybeck 1982), who studied the stoichiometry of world rivers, found a C/P ratio of DOM significantly larger than the C/P ratio of POM, with an average ratio of $1000 \text{ mgC.mgP}^{-1}$ for DOM and 22 mgC.mgP^{-1} for POM. Cross et al. (2005) even show that, for one given OM type, the C/P ratio can be highly variable. For example, periphyton C/P ratio can range from 10 to $6387 \text{ mgC.mgP}^{-1}$ and the C/P ratio of

bacteria can range from 2 to 143 mgC.mgP⁻¹. These authors also point out a dependence of the C/P ratio of POM on the particle size.

Tableau 5-3 Average values and standard deviations(σ) of the POC and DOC concentration measurements during the eight 2010, 2011 and 2012 sampling campaigns. POC: Particulate Organic C, DOC: Dissolved Organic C, TOC: Total Organic C

Sampling point	mean [POC] $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$	$\sigma_{\text{[POC]}}$ $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$	mean [DOC] $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$	$\sigma_{\text{[DOC]}}$ $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$	fraction of DOC in TOC %
Conflans	0.91	0.17	3.74	0.61	80.5
Sartrouville	0.73	0.15	3.07	0.57	80.9
Poissy	1.63	0.94	3.53	0.24	68.4

In this study, a C/P ratio of 100 mgC.mgP⁻¹ is used to describe the particulate organic compounds. This assumption is explicitly discussed in subsection 4.4 to justify its difference with the commonly adopted Redfield ratio (Redfield 1958). The P content of DOM is neglected, according to the extremely high C/P values found in the litterature for DOM in riverine or marine systems.

5.3.5. Model evaluation tools

The simulated SRP concentrations are compared to measured concentrations at the 10 SIAAP monitoring stations. In addition to the plotted 5-yr time series of measured and simulated SRP concentrations, basic statistical criteria are compared: the mean value, the standard deviation, the root mean square error (RMSE) between measured and simulated time series, the bias (average difference between simulated and observed concentrations), and the correlation coefficient. Meybeck and Moatar (2012) show that the relationship between in-river concentrations and river discharge differ between low flow and high flow periods. The statistical criteria are therefore calculated for various hydrological conditions: for low flow ($Q < Q_{50}$, where Q is the daily discharge at the Paris gauging station and Q_{50} is the median of the daily discharge on the whole 2007-2011 period) and for high flow periods ($Q \geq Q_{50}$). For the 5-yr studied period, the median discharge at the Paris gauging station, Q_{50} , equals 197 m³.s⁻¹. This method was successfully applied by (Vilmin et al. 2015) for sediment transport processes.

Tableau 5-4 Experimental sorption parameters of soluble reactive P onto mineral suspended matter. P_{ac} : maximal sorption capacity, K_{ps} : half saturation constant of the Langmuir sorption isotherm

	P_{ac} $mgP \cdot g^{-1}$	K_{ps} $mgP \cdot L^{-1}$	Σr^{2*} $10^{-4} \cdot (mgP \cdot L^{-1})^2$
April 2012			
Conflans	12.8	0.3	3.1
Poses	2.8	0.11	6.2
June 2012			
Bougival	2.3	$6 \cdot 10^{-5}$	297.7
Conflans	12.8	0.01	13.4
Vernon	4.6	0.02	13.0
August 2012			
Bougival	4.8	0.08	30.8
Conflans	4.8	0.07	6.4
Poses	4.7	0.1	9.3

* sum of the residuals for the least square method

The temporal variograms of measured and simulated SRP concentrations are plotted to compare the variability of measured and simulated concentrations at various time scales (Polus et al. 2011; De Fouquet et al. 2012; Vilmin et al. 2015). The temporal variogram of the $O(t)$ variable (function of the time t) is calculated as follows:

$$\gamma^O(t) = \frac{1}{2} \cdot E[(O(t + \tau) - O(t))^2] \quad (5.4)$$

τ is the time step, E corresponds to the probabilistic mean.

5.4. Results

5.4.1. Experimental SRP sorption onto MSM equilibrium curve

The experimental measurement of SRP sorption onto suspended matter carried out in the lab provides the maximal sorption capacity onto MSM (P_{ac}) and the half-saturation constant (K_{ps}) (Table 4). Regarding the sum of residuals for the least square method, all the fits match the corresponding theoretical Langmuir isotherm, except for the June 2012 Bougival sample (Table 4).

Tableau 5-5 Langmuir isotherm parameters used in other studies of the literature

Source	Study site	P_{ac} (mgP.g ⁻¹)	K_{ps} (mgP.L ⁻¹)
Belmont et al (2009)	Lake Isokpoga and Upper Chain of Lakes, Florida	0.00826-0.557 (aerobic) 0.0198-0.662 (anaerobic)	0.00180-0.926 (aerobic) 0.0286-16.7 (anaerobic)
Billen et al (2007a)	Seine River (1993-2001)	5.5	0.7
Chao et al (2010)	Mississippi Delta Lake	5.1	1.43
Huang et al (2011)	East China Lakes	0.233-0.625	0.0333-0.0667
Jalali and Peikam (2012)	Abshineh river, Iran	0.303-3.03	1.89-200
Lopez et al (1996)	Coastal areas in Balearic Islands	0.948-8.42	20.2-545
Schulz and Herzog (2004)	Müggelspre, German lowland river	0.03-0.067	0.008-1.42
Wang and Li (2010)	St. John's River, USA	0.0806	12.6
	St. Lucie Estuary, USA	0.453	2.21
	Lake Okeechobee, USA	0.0654	19.3
	Miami canals, USA	0.0679	15.4
	The Everglades wetlands, USA	0.160	6.25
	Florida Bay, USA	0.0967	15.5
Present study	Seine River (2012)	12.8*	0.01*

*All studies determine Langmuir parameters for total SS. In the present study, Langmuir parameters are determined for mineral SS. In average, organic matter represents about 10 % of the total SS in the Seine River at high flow, 30 % of the total SS upstream the Seine Aval WWTP at low flow, and 40 % of the total SS downstream the Seine Aval WWTP low flow. This means that, when given for total SS, P_{ac} values found in the present study range from 7.8 to 11.5 mgP.g⁻¹.

The values of the Langmuir parameter sets, determined for three different dates at two to three different sampling points, are very variable, especially those of the K_{ps} parameter. Without accounting for the June 2012 Bougival water sample, the K_{ps} parameter ranges from 0.01 mgP.L⁻¹ for the June 2012 Conflans sample to 0.3 mgP.L⁻¹ for the April 2012 Conflans sample. The P_{ac} parameter ranges from 2.8 mgP.g⁻¹ for the April 2012 Poses sample to 12.8~mgP.g⁻¹ for the April 2012 Conflans sample. Sorption appears to be higher at the Conflans sampling point, which is the closest sampling point downstream the Seine Aval WWTP.

5.4.2. Simulation of the sorption processes

The Langmuir parameters are estimated for 4 sampling points along the simulated network and are all tested in the model. The parameter set, which provides the best match between observed and simulated SRP concentrations, is finally adopted and used for the rest of the study:

$$-P_{ac}=12.8 \text{ mgP.g}^{-1},$$

$$-K_{ps}=0.01 \text{ mgP.L}^{-1}.$$

The best parameter set is found for the June 2012 Conflans water sample, which shows that the Conflans sampling station is more representative than the three other sampling points (Bougival, Vernon, and Poses). Bougival is in fact located in a non-navigated river branch. Vernon and Poses are located at the entrance of the Seine estuary, where the impact of the Parisian effluents is considerably reduced. Given the large variability of the experimentally

determined parameter sets, the impact of each of the Langmuir parameters is tested further below, in the discussion section.

Without sorption, the SRP peaks during low flow periods (like during the summer 2010) are largely overestimated, which results in large discrepancies between simulated and observed concentrations (Table 6). The representation of SRP sorption on MSM leads to a better simulation of SRP in the water column along the simulated stretch (Figure 5.4). The bias (mean difference between simulated and observed SRP concentrations) and the RMSE are indeed reduced when SRP sorption is taken into account both for low and high flow periods, and both upstream and downstream Seine Aval WWTP (Figure 5.4, Table 5.6). The global bias and RMSE for all monitoring stations are reduced by 0.021 and 0.012 mgP.L⁻¹ during low flow periods and by 0.017 and 0.007 mgP.L⁻¹ during high flow periods, respectively. The simulated SRP concentrations are still overestimated downstream during the 2010-2011 winter period, when very low SRP concentrations are measured at Poses. These very low concentrations are never observed in the area impacted by the effluents.

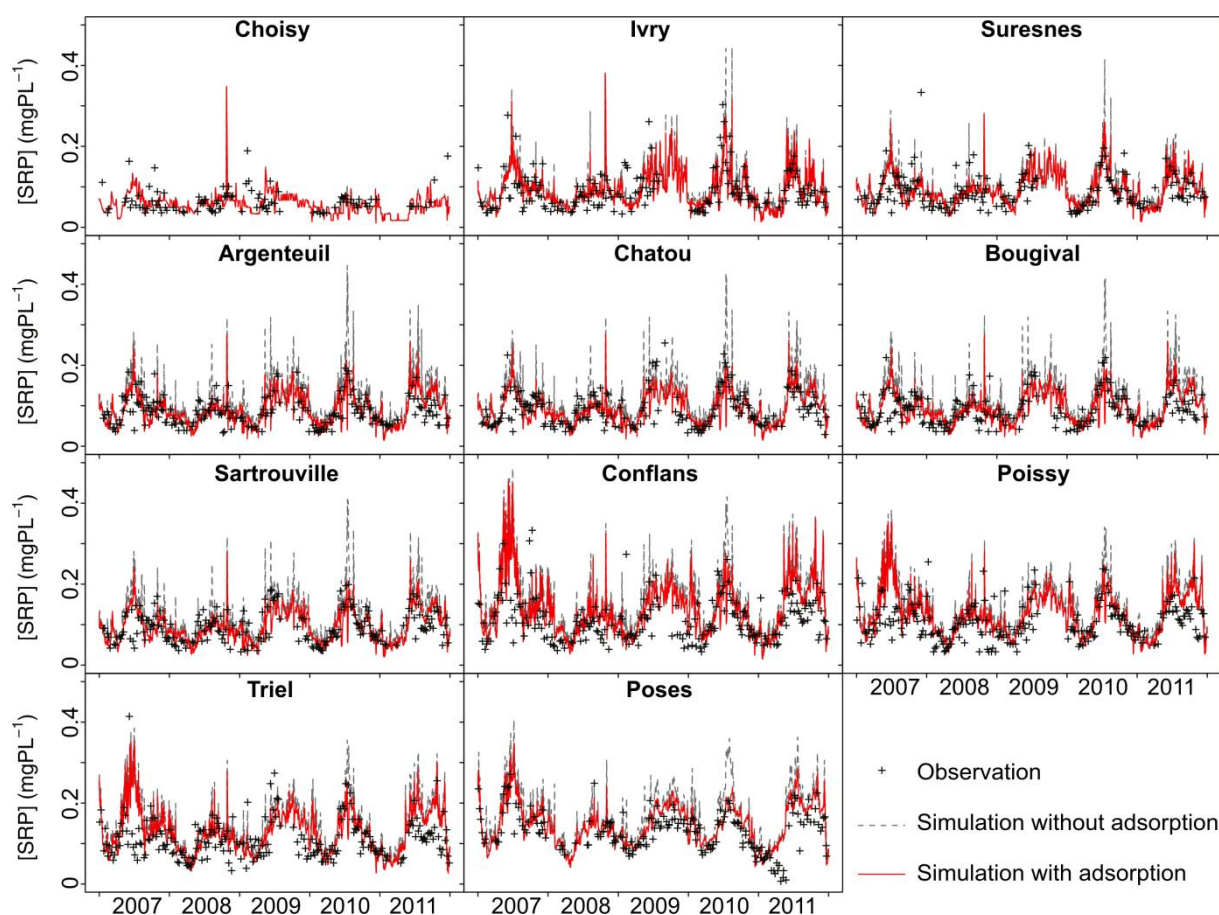


Figure 5-4 Observed and simulated SRP time series at the SIAAP monitoring stations and at Poses control station

Tableau 5-6 Statistical criteria of measured and simulated soluble reactive P concentrations for the 2007-2011 period. Low flow: $Q < Q_{50}$, high flow: $Q \geq Q_{50}$ (where Q is the daily discharge at the Paris gauging station and Q_{50} is the median value for the 2007-2011 period).

2007-2011	observations		simulation without sorption					simulation with sorption				
	$\overline{SRP}$	σ	$\overline{SRP}$	σ	ρ	bias	RMSE	$\overline{SRP}$	σ	ρ	bias	RMSE
Choisy	0.065	0.029	0.064	0.021	0.06	-0.001	0.035	0.063	0.021	0.07	-0.002	0.034
Ivry	0.092	0.049	0.101	0.041	0.58	0.009	0.043	0.092	0.038	0.57	0.000	0.041
Suresnes	0.090	0.042	0.107	0.042	0.61	0.017	0.041	0.097	0.040	0.58	0.007	0.038
Argenteuil	0.087	0.036	0.117	0.050	0.64	0.030	0.049	0.094	0.039	0.60	0.007	0.035
Chatou	0.093	0.043	0.120	0.053	0.64	0.027	0.050	0.096	0.040	0.58	0.003	0.038
Bougival	0.092	0.039	0.123	0.054	0.65	0.031	0.051	0.098	0.038	0.52	0.007	0.038
Sartrouville	0.094	0.038	0.121	0.050	0.67	0.026	0.045	0.098	0.038	0.58	0.004	0.035
Conflans	0.115	0.061	0.164	0.068	0.60	0.049	0.076	0.140	0.061	0.57	0.025	0.062
Poissy	0.107	0.046	0.144	0.056	0.63	0.037	0.058	0.124	0.049	0.58	0.017	0.047
Triel	0.112	0.049	0.150	0.058	0.62	0.038	0.061	0.130	0.052	0.56	0.018	0.051
total	0.097	0.045	0.125	0.053		0.028	0.054	0.106	0.045		0.010	0.044

Low flow	observations		simulation without sorption					simulation with sorption				
	$\overline{SRP}$	σ	$\overline{SRP}$	σ	ρ	bias	RMSE	$\overline{SRP}$	σ	ρ	bias	RMSE
Choisy	0.063	0.023	0.066	0.020	0.11	0.003	0.029	0.065	0.019	0.12	0.001	0.028
Ivry	0.113	0.053	0.117	0.040	0.57	0.004	0.045	0.108	0.037	0.55	-0.005	0.045
Suresnes	0.105	0.036	0.129	0.040	0.52	0.025	0.045	0.120	0.036	0.54	0.015	0.037
Argenteuil	0.103	0.036	0.141	0.045	0.56	0.038	0.054	0.116	0.033	0.48	0.012	0.037
Chatou	0.112	0.045	0.145	0.048	0.53	0.033	0.055	0.119	0.031	0.49	0.006	0.041
Bougival	0.108	0.041	0.149	0.050	0.58	0.040	0.059	0.121	0.031	0.39	0.012	0.042
Sartrouville	0.110	0.038	0.145	0.048	0.58	0.035	0.053	0.120	0.034	0.41	0.010	0.040
Conflans	0.137	0.064	0.198	0.064	0.57	0.061	0.085	0.173	0.055	0.52	0.037	0.069
Poissy	0.124	0.044	0.175	0.054	0.58	0.051	0.069	0.154	0.046	0.46	0.030	0.056
Triel	0.131	0.056	0.181	0.055	0.56	0.051	0.073	0.160	0.047	0.46	0.029	0.062
total	0.114	0.046	0.150	0.050		0.037	0.061	0.130	0.041		0.016	0.049

High flow	observations		simulation without sorption					simulation with sorption				
	$\overline{SRP}$	σ	$\overline{SRP}$	σ	ρ	bias	RMSE	$\overline{SRP}$	σ	ρ	bias	RMSE
Choisy	0.066	0.034	0.062	0.022	0.05	-0.004	0.040	0.061	0.021	0.05	-0.006	0.040
Ivry	0.071	0.033	0.085	0.035	0.38	0.014	0.041	0.076	0.031	0.33	0.005	0.037
Suresnes	0.075	0.042	0.085	0.032	0.57	0.010	0.037	0.074	0.029	0.45	-0.001	0.039
Argenteuil	0.070	0.028	0.092	0.043	0.50	0.022	0.043	0.072	0.031	0.42	0.002	0.032
Chatou	0.073	0.031	0.093	0.045	0.55	0.020	0.043	0.072	0.033	0.36	-0.001	0.036
Bougival	0.074	0.028	0.096	0.042	0.51	0.022	0.043	0.075	0.031	0.33	0.001	0.034
Sartrouville	0.077	0.031	0.094	0.035	0.59	0.017	0.035	0.074	0.026	0.51	-0.003	0.029
Conflans	0.092	0.048	0.129	0.052	0.44	0.037	0.065	0.104	0.046	0.39	0.012	0.053
Poissy	0.093	0.042	0.117	0.041	0.54	0.025	0.047	0.099	0.036	0.55	0.006	0.038
Triel	0.093	0.033	0.119	0.043	0.50	0.026	0.047	0.100	0.038	0.47	0.007	0.037
total	0.080	0.036	0.100	0.037		0.020	0.045	0.083	0.032		0.003	0.038

$\overline{SRP}$: mean SRP concentrations (in $\text{mgP}\cdot\text{L}^{-1}$);

σ : standard deviation of SRP concentrations (in $\text{mgP}\cdot\text{L}^{-1}$);

ρ : correlation between simulated and observed concentrations;

Without the simulation of sorption processes, 10 %, 50 % and 90 % quantiles of SRP concentrations are all overestimated by the model (Figure 5.5). The implementation of sorption processes in the model improves the estimation of SRP concentration quantiles over the 5-yr study period. The 10 % and 50 % quantiles of simulated SRP concentrations match the quantiles of observed concentrations for all the SIAAP monitoring stations between Ivry and Triel (Figure 5.5). In the scope of the European WFD, the status of water bodies is evaluated based on the 90 % concentration quantile (Polus et al. 2010). When the sorption processes are represented, the 90 % SRP concentration quantile is satisfactorily simulated upstream and slightly overestimated downstream the Seine Aval WWTP.

At the most upstream SIAAP monitoring station (Choisy), simulated quantiles do not match properly the quantiles of the observed concentrations. This might be due to discrepancies between the data set used as an upstream boundary condition (daily data provided by the SEDIF) and the weekly measurements at the SIAAP monitoring station, used for the model validation. Even though model results are compared to SIAAP measurements, the SEDIF time series is preferred as boundary condition, since it is more dense (926 measurements for the 5-yr study period, instead of 120 measurements provided by the SIAAP). No co-kriging procedure, as proposed by (Polus et al. 2011) for nitrate upstream concentrations, could be used to avoid deviations caused by differences in the sampling procedures between the SEDIF and SIAAP measurements. In fact, the correlation coefficient of the two measured SRP time series is only 0.27.

However, this boundary condition has a short range longitudinal impact, since at Ivry (5 km downstream from Choisy) and Suresnes (25 km downstream from Choisy), SRP simulated time series match the observed ones (Figure 5.4, and 5.5, Table 5.6).

At an interannual time scale, a variographic analysis proves that the simulated variability of SRP concentrations is significantly improved by the introduction of the sorption processes in the model between Argenteuil and Triel (Figure 5.6). The simulated variability with sorption is close to the variability of observed SRP concentrations for time scales ranging from one week to several years. The annual periodicity of SRP concentrations seems however to be slightly underestimated by the model between Argenteuil and Bougival. The variability of SRP concentrations is underestimated by the model at Choisy and Ivry, where discrepancies between the boundary conditions and the concentrations measured at the SIAAP monitoring stations are observed.

These boundary-linked discrepancies are smoothed out 25~km downstream, at the Suresnes monitoring station (Figure 5.6).

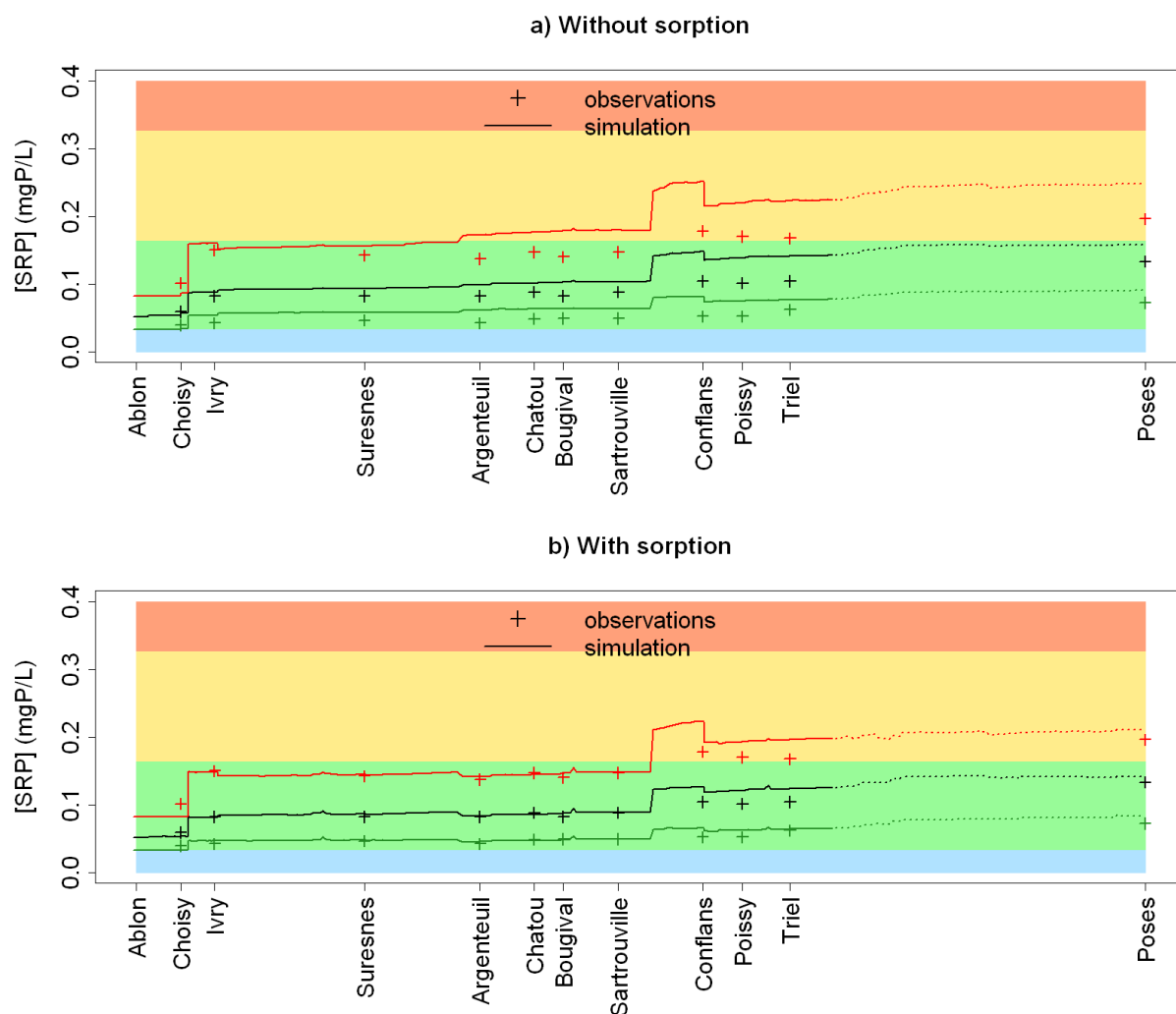


Figure 5-5 10% (green), 50% (black) and 90% (red) quantiles of observed and simulated SRP concentrations for the 2007-2011 period. The blue, green, yellow and orange areas correspond to the “high”, “good”, “moderate” and “poor” status regarding the European WFD. a) without sorption, b) with sorption. Ablon-Triel=106 km, Triel-Poses=119 km. (color figure online)

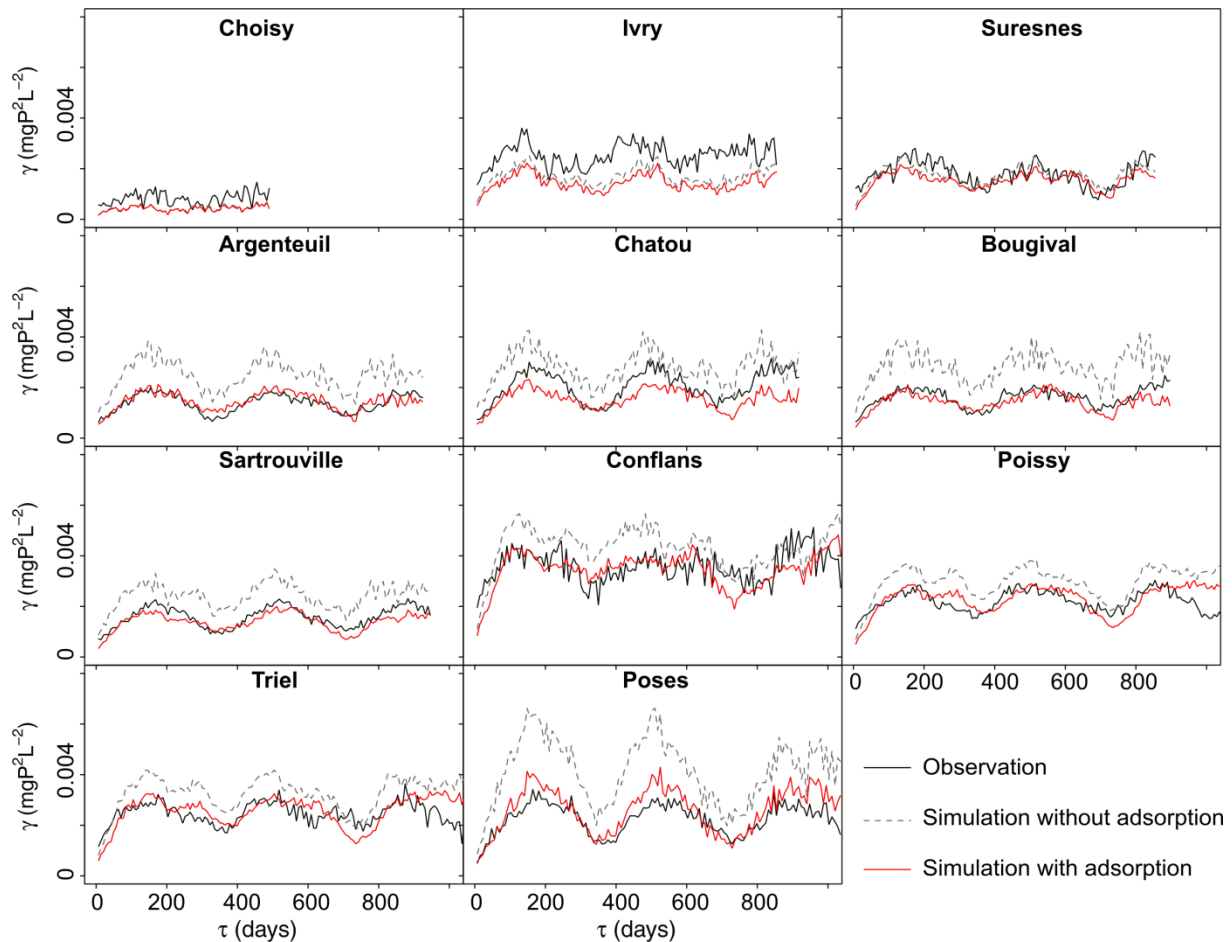


Figure 5-6 Experimental temporal variograms of observed and simulated SRP time series at the SIAAP monitoring stations and at the Poses control station

5.5. Discussion

5.5.1. Experimental determination of sorption parameters

The large variability of the Langmuir sorption parameters (Table 4) can be attributed to the imprecision of the method, linked to the equifinality of the adjustment procedure on the observed results (Beven 1989; Ebel and Loague 2006; Polus et al. 2011; Flipo et al. 2012).

The K_{ps} (0.01 mgP.L^{-1}) value found in the present study is in the range of K_{ps} parameters found in the literature, which are extremely variable (Table 5.5). The maximum sorption capacity parameter ($P_{ac}=12.8 \text{ mgP.g}^{-1}$) is high compared to those determined in other studies (Table 5.5). However, it is in the same order of magnitude as the values determined by Billen et al. (2007a), Chao et al. 2010), and Lopez et al. (1996) .

The obtained sorption parameters can be compared to those estimated by Billen et al. (2007a) ($P_{ac}=5.5 \text{ mgP.g}^{-1}$ and $K_{ps}=0.7 \text{ mgP.L}^{-1}$) on Seine River water samples for the 1993-2001 period.

The maximal sorption capacity is more than twice higher than the one determined by Billen et al. (2007a) for samples collected from 1995 to 2003. The differences regarding the K_{ps} parameter are greater. The half-saturation constant is indeed 70 times lower, which suggests that the particle sites that fix SRP are saturated for lower SRP concentrations. The parameters determined in the present study indicate higher sorption. This can be due to the generalization of the clarifloculation process in the Paris urban area major WWTPs. This process consists in the addition of ferric chloride and aluminum chloride to adsorb dissolved P before the elimination of suspended matter from the effluents. These compound additions can lead to an increase of the sorption capacity of the remaining particles in the treated effluents. The mean SS concentration in the Seine Aval effluent for the 2007-2011 period is 19 mg.L⁻¹, which is of the same order of magnitude as the measured concentrations at the SIAAP in-river monitoring stations. In average, almost 75 % of the SS contained in the Seine Aval effluent are constituted by organic matter, whereas more than about 85 % of the SS are mineral at the most upstream in-river station (Choisy). The effluent can therefore impact the SS composition in the receiving water column. This can explain the higher maximum sorption capacity parameters determined for the Conflans sample at all sampling dates compared to the other samples.

5.5.2. Sensitivity of simulated SRP concentrations to Langmuir sorption isotherm parameters

Experimentally determined Langmuir parameters are found to be highly variable (Table 4). Depending on the sampling date, K_{ps} can be multiplied or divided by 30. It is for instance the case at Conflans, where the estimated K_{ps} equals 0.3 mgP.L⁻¹ for the April sample and 0.01 mgP.L⁻¹ for the June sample. The P_{ac} values estimated for the different collected samples range from 2.8 to 12.8 mgP.g⁻¹. Therefore, it is important to evaluate the impact of the choice of a single parameter set on the simulated SRP concentrations at the monitoring stations.

As proposed by (Dubus et al. 2003), the model sensitivity is assessed by comparing the relative variation in the model output (ΔSRP_{sim}) to the relative variation in the model input parameter (ΔIP), which are calculated as follows:

$$\Delta IP = 100. \frac{IP - IP_{ref}}{IP_{ref}} \quad (5.5)$$

$$\Delta SRP_{sim} = 100. \frac{SRP_{sim} - SRP_{sim,ref}}{SRP_{ref}} \quad (5.6)$$

IP and SRP_{sim} are the input parameter values (meaning the values of P_{ac} or K_{ps}) and the corresponding mean simulated SRP concentration at all 10 SIAAP monitoring stations. The “*ref*”

index refers to the reference simulation, using $P_{ac}=12.8 \text{ mgP.g}^{-1}$ and $K_{ps}=0.01 \text{ mgP.L}^{-1}$. Only one parameter is modified at a time, as proposed by (Félix and Xanthoulis 2005) and (Cladière et al. 2014), to evaluate the effect of both parameters independently. The range of tested parameter values is based on the variability of the K_{ps} parameter, which is the most variable of the two sorption parameters. The parameters of the reference simulation are multiplied and divided by 2, 5, 10, 20, and 30, to cover the range of experimental estimates of K_{ps} and P_{ac} .

SRP concentrations are sensitive to sorption parameters especially during low flow periods, for which SRP concentrations decrease by more than 50 % when P_{ac} is multiplied by 10 (Figure 5.7a).

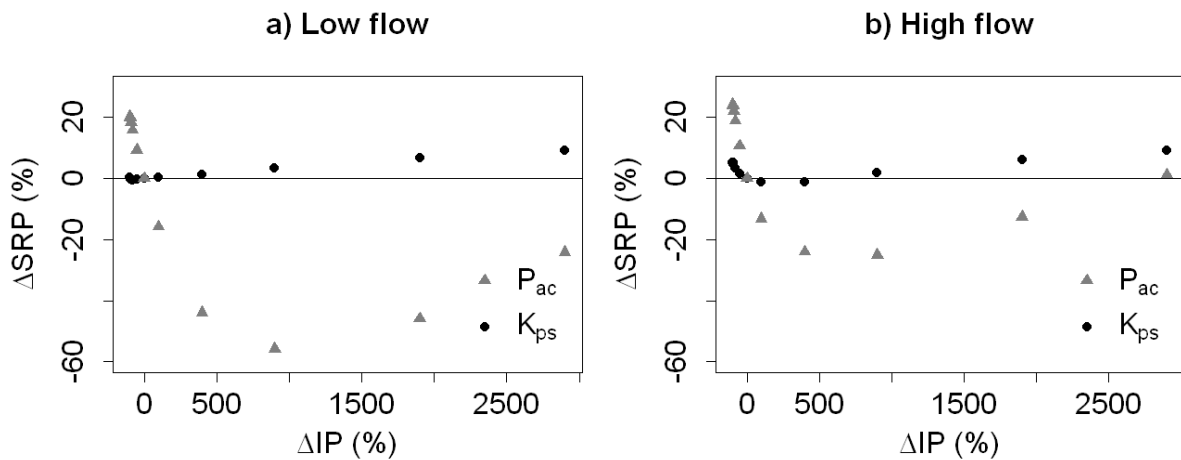


Figure 5-7 Impact of K_{ps} and P_{ac} sorption parameters on the simulated SRP concentrations at the SIAAP monitoring stations, a low flow periods, b high flow periods

Conversely, SRP concentrations are less dependent on the Langmuir sorption parameters during high flow periods, when a multiplication of either one of the parameters by 10 leads to a reduction or an increase of SRP concentrations by less than 25 % (Figure 5.7b).

The response of the model to the K_{ps} parameter for $\Delta IP < 0$ at high flow is different than at low flow. For high flow periods, an increase in K_{ps} leads to a decrease of SRP concentrations when $\Delta IP < 0$ (Figure 5.7b). This is due to the impact of the upstream PIP concentration boundary condition. Indeed, since the upstream PIP concentrations are determined with the same isotherm as the one used for the sorption equilibrium in the water column, an increase of the K_{ps} parameter diminishes the upstream PIP concentrations, and therefore the TP entering the system. The impact of boundary conditions is also visible for high P_{ac} values, during both low flow and high flow periods: for $\Delta IP > 900$, an increase in the P_{ac} leads to an increase of simulated SRP concentrations (Figure 5.7a and 5.7b).

These results show that the choice of the sorption parameter influences the simulated SRP concentrations especially for low flow periods. This justifies the choice of the sampling dates,

which are all at low flow, for the determination of the Langmuir isotherm parameters used for the simulation of the 5-yr period of time.

5.5.3. Importance of the simulation of sorption processes in SRP fate models

Accounting for sorption processes in SRP fate models is essential to assess SRP concentrations in river systems accurately. The example of the Seine River system confirms that this process reduces both the values of SRP concentrations and their variability (Figure 5.4 and 5.6). The representation of sorption processes in the model allows the simulation of sorbed inorganic P (PIP) accumulation in river bed sediments, which is shown to be a major cause of P loss from the water column in streams and lakes (Reddy et al. 1999; Walling 1999; Selig and Schlunbaum 2002). It also leads to a more accurate simulation of P outflows from river systems, in which the particulate part is not negligible and can even be predominant (Némery and Garnier 2007a; Stumm and Morgan 1981; Dorioz et al. 1998). In the case of the Seine River, sorption seems to control SRP concentrations in the water column especially at high flow, when more than 70% of the TP is composed of PIP. The importance of the interaction of P with sediments regarding the control of SRP concentrations can be found in the literature for other study areas (House and Denison 2002; James and Barko 2004; James and Larson 2008). The studies cited here focused on the fate of P in various systems: mountain watersheds with high SS concentrations (Dorioz et al. 1998), turbid rivers draining flat topology (James and Larson 2008), or slow flow lowland rivers with lower SS concentrations (Némery and Garnier 2007a; House and Denison 2002). This shows the importance of interactions between SRP and sediments in a wide range of river systems. Biotic and abiotic P uptake in aquatic systems can be in the same order of magnitude (Lottig and Stanley 2007; Stutter et al. 2010).

Abiotic processes are even shown to be predominant in some cases, especially at high flow (James and Larson 2008), and in systems with fine particles, which have the greatest sorption capacity (Lottig and Stanley 2007).

5.5.4. Improvement of the simulation of the P cycle: assessing a variable C/P ratio?

Even though the simulation of SRP concentrations is improved with the implementation of sorption processes in the model, errors on the simulated concentration quantiles remain downstream the Seine Aval WWTP. Since this error is located downstream the main WWTP, it seems that it can have two sources: i) the fluxes linked to the various biogeochemical processes affecting SRP concentrations downstream the Seine Aval WWTP may be poorly estimated by the

model, and/or ii) the boundary condition describing the Seine Aval WWTP effluent may not be accurate.

Since the order of magnitude of simulated SRP concentrations are consistent with measurements along the whole simulated stretch and sorption is a major driver of SRP concentrations in the water column, the remaining error on simulated SRP concentrations is not due to the representation of biogeochemical processes in the water column. The most probable source of error is thus the method used to determine the concentrations of P forms in the WWTP effluents. First, the PIP fraction is calculated with the same Langmuir equilibrium isotherm as for the river water column, even though the composition of the suspended matter, which impacts their sorption capacity (Wang et al. 2009), is different in the river and in the effluents.

Secondly, the method used to determine the different OM pools (dissolved or particulate, refractory or biodegradable), which are only based on correlations with TSM and BOD concentrations, may be a source of error, too. Finally, the proportion of organic P is assessed with the same C/P ratio for all types of organic matter.

This raises the question of which C/P ratio should be used in the model to accurately simulate the P speciation. The value of 100 mgC.mgP⁻¹, chosen in this study, allows a good match between simulated and observed TP concentrations at the SIAAP monitoring stations. TP concentrations are well reproduced during low flow periods (Figure 5.8a). For low flow periods, the scatter plot of simulated TP concentrations *versus* observed concentrations is aligned on the 1:1 line. Some discrepancies between simulated and observed TP concentrations remain for high flow periods, during which simulated TP concentrations are globally overestimated at the SIAAP monitoring stations (Figure 5.8b). The overestimation of TP concentrations during high flow periods can be caused by an overestimation of the sorption of SRP onto MSM. The sorption isotherm used to model the fate of SRP at a pluri-annual scale in this study is in fact determined on low flow samples. It is assumed that SS have the same sorption capacity for all hydrological conditions. Yet, the sorption capacity of SRP on MSM may be different during low flow and during high flow, depending on the composition of the suspended matter. Némery (2003) showed that an increase of the river discharge induced a decrease of the fraction of fine particles (2-63 µm), and an increase of the fraction of coarse sediments (63-200 µm) in the Seine River. Moreover, (Andrieux-Loyer and Aminot 2001) showed that Fe/Al-bound phosphate is significantly related to the proportion of fine fraction. Sorption of SRP might therefore be higher during low flow periods, when the fine fraction is greater. PIP concentrations at the upstream boundary conditions are estimated with the same Langmuir isotherm as the one used in the model. If the sorption capacity of MSM is overestimated during high flow periods, upstream PIP concentrations, and therefore upstream TP concentrations, are overestimated as well.

The C/P ratio of the POM during high flow periods might also be higher than during low flow periods. In fact, during high flow events, dead plant material, with very high C/P ratios, can be transported by the flow. Cross et al. (2005) show for instance that the C/P ratio for leaf litter can reach more than 10 000 mgC.mgP⁻¹.

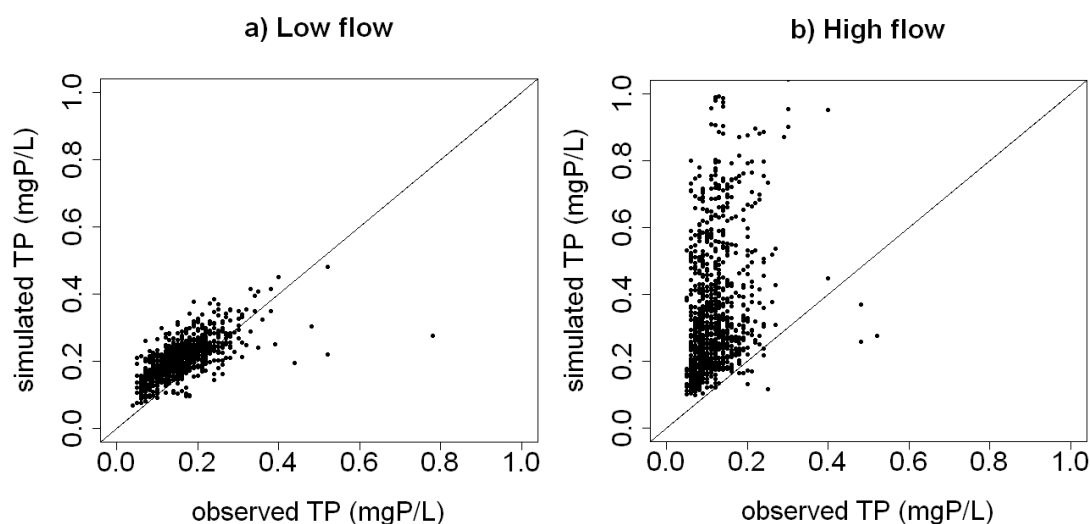


Figure 5-8 Simulated versus observed TP concentrations at the SIAAP monitoring stations during a low flow b high flow periods

Anyhow, the C/P ratios found in the literature highlight the difficulty of using a single ratio to describe all the forms of OM (see subsection 2.3). The introduction of variable C/P ratios in the model, depending on the biogeochemical species and their origins, would help to deal with the problem of the estimation of P speciation and of TP concentrations in the different P sources. A better evaluation of C/P ratios in the river network and in effluents and a better simulation of this ratio is a necessary step for model improvement. POM is mainly issued from the mortality of bacteria, plankton, and other living species, which explains its high P content, close to the P content of living species. DOM, and especially refractory DOM, has undergone degradation processes, during which P can be released. This can explain that the C/P ratios found in the literature are much higher for DOM than for POM. Implementing different C/P ratios to the different OM pools in the model would help to explore the impact of this difference of constitution between particulate and dissolved OM.

5.5.5. P fluxes in the river network

5.5.5.1. P inflows and outflows

46 % of the total SRP inflows are from anthropogenic sources (WWTPs, CSOs, dry weather effluents), while PIP inflows originate for 98 % from upstream drainage basins and tributaries (Table 5.7).

The simulations reveal that large P amounts are accumulated along the simulated stretch (1900 kgP.d⁻¹). SRP entering the system is partly sorbed onto MSM and leaves the system in the PIP pool or sediments onto the river bottom. This result at a stretch scale is in agreement with the results of (Némery and Garnier 2007a) at the whole Seine basin scale, estimating that a part of the SRP entering the Seine River drainage basin is transferred from the dissolved to the particulate phase through sorption or phytoplankton uptake (7400kgP.d⁻¹).

The total P outflow calculated here for the 2007-2011 period is inferior to the outflow calculated by (Némery and Garnier 2007a) for the 2001-2002 hydrological period (by a factor of 1.5, about 14800 kgP.d⁻¹ against 21900 kgP.d⁻¹). This difference is first due to the difference in the fluxes entering the system. The TP inputs for the 2007-2011 period (16700 kgP.d⁻¹ are indeed lower than the 21900 kgP.d⁻¹ estimated by Némery and Garnier (2007a). This difference is due to a drastic decrease of point sources. Also, Némery and Garnier (2007a), using a budgeting approach, only took flood-plain and reservoir retention into account and assumed erosion fluxes to compensate sedimentation fluxes along the simulated reach.

Tableau 5-7 P sources along the simulated network and outflows in kgPd-1. SRP: soluble reactive P, PIP: particulate inorganic P, POP: particulate organic P, WWTP: waste water treatment plant, CSO: combined sewer overflow, DW: dry weather.

Source		Low flow			High flow			Average		
		SRP	PIP	POP	SRP	PIP	POP	SRP	PIP	POP
Upstream Seine River		489	527	53	1168	6746	179	829	3636	116
Upstream Seine Aval WWTP	Marne River	319	544	24	843	7504	84	581	4024	54
	other tributaries	12	7.0	0.5	43	58	2.5	27	32	1.5
	WWTPs	569	28	11	577	40	18	573	34	14
	CSOs & DW effluents	252	109	77	319	146	114	286	128	95
Seine Aval WWTP		751	92	89	1119	134	129	935	113	109
Downstream Seine Aval WWTP	Oise River	461	570	38	999	7036	140	730	3803	89
	other tributaries	126	81	2.9	175	196	6.5	151	138	4.7
	WWTPs	29	0.6	1.4	37	0.7	2.0	33	0.6	1.7
	CSOs & DW effluents	147	8.2	4.7	147	8.2	4.7	147	8.2	4.7
Sum of inflows		3155	1967	302	5427	21869	680	4292	11917	490
Outflows		3119	1092	289	5212	19260	591	4166	10176	440

The fluxes released by the Seine Aval WWTP during the 2007-2011 period represent only 20 % of the SRP and less than 10 % of the TP entering the system along the simulated reach. P point sources have drastically decreased during the last decades in the Seine River basin, as in other European river systems (Garnier et al. 2013; Neal et al. 2010a). Diffuse and urban P fluxes are thereby similar in the Seine River basin since the late 90's (Garnier et al. 2013). More than 30 %

of the SRP and about one half of the TP entering the system come nowadays from the highly agricultural upstream Seine and Marne basins. The effluent of the largest WWTP of the Parisian urban area, one of the world's biggest, increases by 20 % the observed 90 % SRP concentration quantile in the Seine River (between the Sartrouville and Conflans monitoring stations, see Figure 5.5). During the 2007-2011 period, 60 % of the SRP entering the system at high flow is issued from the upstream drainage basins and tributaries, while urban point sources constitute 55 % of the total SRP flux entering the system at low flow, when ecological sensitivity is at its highest due to high biological activity (Jarvie et al. 2006; Neal et al. 2010b).

The results of this study show that, to further reduce SRP concentrations in the Seine River system, in order to match higher water quality standards all year round, stakeholders should focus together on how to diminish the upstream diffuse P sources together with urban point sources. This is in agreement with the conclusions of (Mainstone and Parr 2002) and (Crossman et al. 2013), who worked on UK river basins.

5.5.5.2. Impact of biogeochemical processes in the water column and in the uncompacted sediment layer

Inorganic P fluxes linked to biogeochemical processes, as mineralization and sorption, are of the same order of magnitude in the water column and in the sediment interstitial water (Figure 5.9), which shows that biogeochemical processes are very intense in the sediment layer. As simulated by the model, large PIP amounts, including SRP adsorbed onto MSM, are stored in the sediment layer all along the simulated reach, independently from the hydrological settings (low or high flow). SRP returns to the water column by diffusion after desorption in the sediment layer.

Downstream the Seine Aval WWTP, these adsorption/desorption processes are intensified, and the fluxes linked to phytoplankton uptake and OM mineralization are higher. About twice more PIP per area of river bed is accumulated downstream the Seine Aval WWTP compared to upstream the WWTP (63 gP.m⁻² against 29 gP.m⁻² during low flow and 51 gP.m⁻² against 21 gP.m⁻² during high flow, respectively). This accumulation increases diffusive fluxes of SRP at the sediment-water interface downstream the Seine Aval WWTP, especially during high flow periods. 81 mgP.d⁻¹.m⁻² of SRP are released by the sediment layer downstream the Seine Aval WWTP at high flow (against 24 mgP.d⁻¹.m⁻² at low flow), while only 23 mgP.d⁻¹.m⁻² are released upstream (against 17 mgP.d⁻¹.m⁻² at low flow).

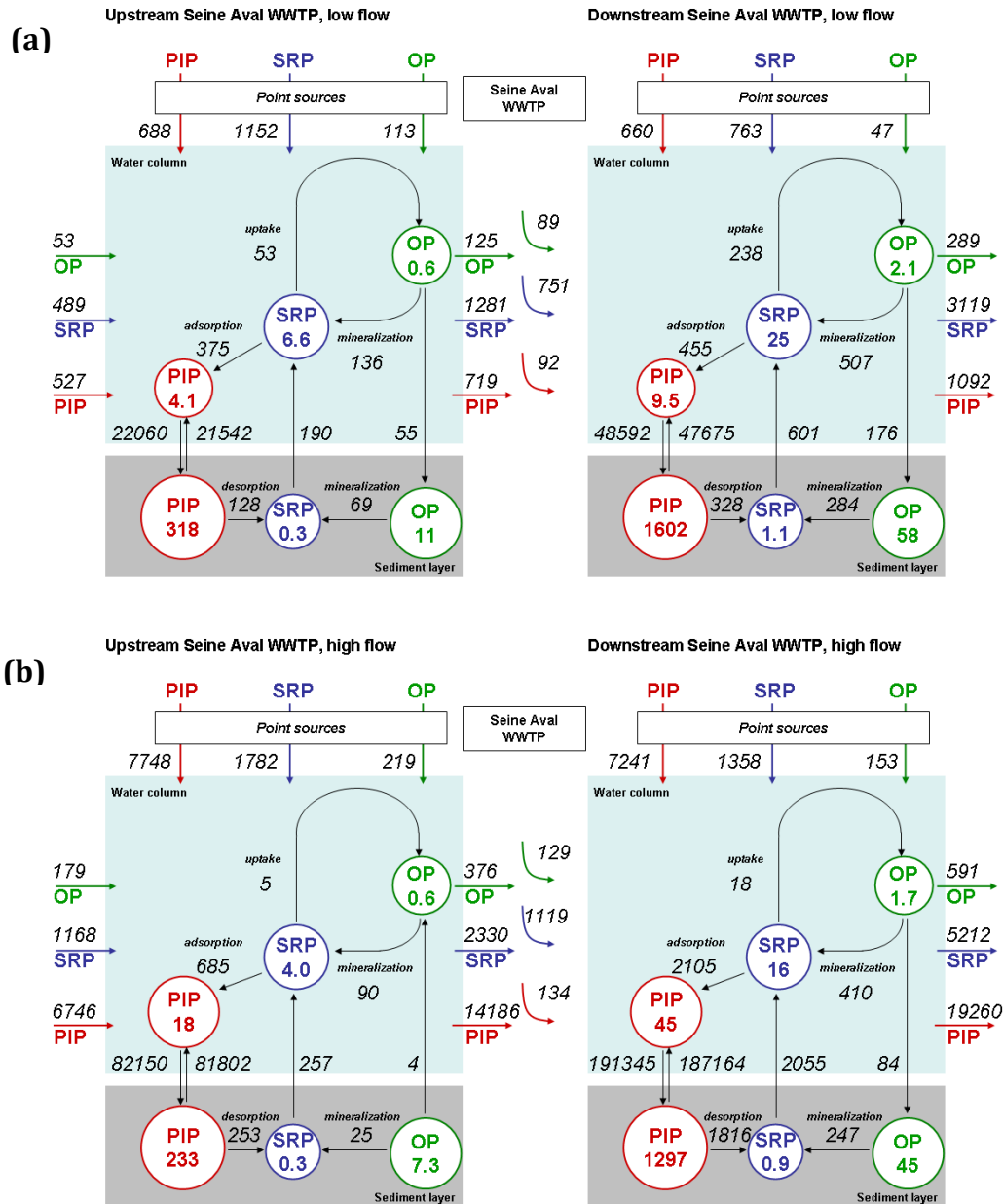


Figure 5-9 P masses (in TP) and fluxes (in kgP day⁻¹) in the water column and sediment layer during a low flow and b high flow periods, upstream and downstream the Seine Aval WWTP. Surface area of the river bed: $1.10 \cdot 10^7 \text{ m}^2$ upstream the Seine Aval WWTP and $2.55 \cdot 10^7 \text{ m}^2$ downstream the Seine Aval WWTP.

Intensity of the exchanges between the water column and the bed sediments depends mainly on the hydrological conditions (Figure 5.9). During low flow periods, SRP uptake by phytoplankton in the water column and mineralization fluxes are more than 10 times higher than during high flow, since light and temperature conditions are favourable for phytoplankton and bacterial activities (Takahashi et al. 1973; Hoch and Kirchman 1993; Servais and Garnier 1993; Gamier et al. 1995). During high flow periods, particle exchanges at the sediment-water interface by sedimentation and erosion are increased four fold. SRP production by

mineralization is smaller, probably because high flow periods coincide with low temperatures and therefore low mineralizing bacteria activity. Since suspended matter concentrations are much higher during high flow periods, sorption fluxes are also greater (3.4 times greater than during low flow periods) and prevail on all other biogeochemical processes affecting SRP concentrations.

Besides sorption processes, SRP concentrations in the water column are also driven by diffusion at the sediment-water interface, and direct erosion of the sediment layer by the stream power of the flow (Vilmin et al. 2015). Diffusive and erosive fluxes are 2.9 times higher during high flow than during low flow, which means that 75 % of the release of SRP by the sediment layer occur during high flow periods.

After comparison with results from previous studies on SRP concentrations and exchanges at the sediment-water interface (Garban et al. 1995; Thouvenot et al. 2007), our simulation for the 2007-2011 period shows that the SRP concentrations in the Seine River downstream the Seine Aval WWTP are 6 times lower than they were in 1990's. Also, mean SRP concentrations in the interstitial water upstream and downstream the Seine Aval WWTP are now similar (between 1 and 2 mgP.L⁻¹), whereas the values were from 5 to 10 times greater downstream the WWTP than upstream the WWTP in 1992 (Garban et al. 1995).

In the 90's, Garban et al. (1995) measured mean diffuse SRP fluxes at the sediment-water interface of 3.7 TP.d⁻¹ (tons of P per day) between the Seine Aval WWTP and Poses. Thouvenot et al. (2007) calculated fluxes of 2.6 to 2.8 mgP.m⁻².h⁻¹ at Porcheville, 40 km downstream the Seine Aval WWTP, for the same period. The simulated diffuse SRP fluxes at the sediment-water interface for the 2007-2011 period are of the same order of magnitude as those found in these two former studies. With the ProSe model, for the 5-yr study period, we obtain that 1.3 TP.d⁻¹ are released between the Seine Aval WWTP and Poses (*i.e.* 2.1 mgP.m⁻².h⁻¹). This 5-yr average value is much lower than values found during special events. The SRP release reaches for instance 10 TP.d⁻¹ in December 2010, when discharge rates over 850 m³.s⁻¹ are observed at the Paris gauging station. Therefore, even though SRP concentrations have decreased since the 90's, due to a reduction of the fluxes of anthropogenic P entering the river system, SRP exchanges at the sediment-water interface are still of the same order of magnitude. Nowadays, diffusive fluxes at the sediment-water interface, together with sorption processes, control SRP concentrations in the water column at high flow and are of the same order of magnitude than biotic fluxes at low flow.

5.6. Conclusion

We have evaluated the sorption interactions between SRP and MSM for the Seine River water and determined Langmuir sorption equilibrium parameters, that we have implemented in the ProSe\ hydro-ecological model. The variability of the Langmuir parameters, depending on the localization and the date of the sampling, has lead to a sensitivity analysis, that shows that SRP concentrations are particularly sensitive to the maximum sorption capacity parameter during low flow periods. The implementation of sorption process in the model significantly improves the simulation of SRP concentrations in the water column. Concentration quantiles, especially the 90~\% quantile, which is used to determine the water quality of water bodies regarding the European WFD, are well simulated. The hydro-ecological model constitutes therefore a reliable management tool regarding the simulation of SRP concentrations when sorption processes are taken into account. A better estimation of organic P in WWTP effluents could further improve the model results.

The comparison of the intensity of the different P sources shows that only 20 % of the SRP and less than 10 % of the TP entering the simulated Seine River system originates from the Seine Aval WWTP effluent. This effluent leads to an increase of the 90 % quantile of SRP concentrations in the Seine River by 20 %. The water quality of the Seine River upstream the Seine Aval WWTP is at the upper limit of the European WFD “good” ecological status regarding SRP concentrations. To improve the water quality of the Seine River in terms of SRP concentrations, measures to reduce diffuse P inflows in the upstream Seine drainage basin are therefore also necessary.

About 700 tons of P are accumulated in the system each year, and more PIP is accumulated downstream the Seine Aval WWTP than upstream the WWTP (twice more per river bed area), which leads to higher sediment-water exchange fluxes during high flow periods. During high flow periods, the particulate and diffuse exchanges at the sediment-water interface are very high and SRP concentrations are mainly driven by sorption and sediment transport processes, while during low flow periods, there is a share between biotic and abiotic processes.

The case of SRP simulation in the Seine River highlights the need of a good representation of hydro-sedimentary and sorption processes in any hydro-ecological model possibly used for water quality management.

Acknowledgements

This research project was granted by the Carboseine, R2DS Île-de-France and the PIREN-Seine research programs. The authors are part of the Federation Île-de-France for Research on the Environment (FIRE FR3020 CNRS & UPMC). We are grateful to SIAAP (Public Sewage Company of the Greater Paris Area), to VNF (National Organisation for River Navigation) and to SEDIF (Syndicat des Eaux d' Île-de-France) for the data they supplied. We thank the ProSe PIREN-SIAAP working group for the enriching discussions on P simulation. We finally wish to acknowledge the contribution of Chantal de Fouquet on the variographic analysis of the results.

6

Phosphate sorption processes on suspended sediments in the Seine River (France): implications in the context of a strong reduction of P loading

Les matières en suspension jouent un rôle majeur dans le fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques. Outre le transport des nutriments, les matières en suspension représentent aussi un indicateur dans la spéciation du phosphore. Dans le chapitre précédent, le processus d'adsorption des orthophosphates avait été décrit pour des matières en suspension dans le secteur aval de Paris. Ici, afin de déterminer l'impact du processus d'adsorption du phosphore sur le développement algal dans tout le réseau hydrographique, la détermination des paramètres d'adsorption a été réalisée sur des sédiments et des matières en suspension en amont et en aval de la station d'épuration SAV, mais également sur les sources, celles des sols et des matières en suspension des effluents traités.

Najla Aissa Grouz¹, Gilles Billen^{1,2}, Josette Garnier^{1,2}

¹ University of Pierre and Marie Curie, UMR 7619 Metis, box 105, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France, Fax : +33 (0)1 44 27 45 88

² National Center of Scientific Research, UMR 7619 Metis, box 105, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France, Fax : +33 (0)1 44 27 45 88

À soumettre au journal « Hydrobiologia »

6.1. Abstract

The major branch of the Seine River and the downstream branch of its largest tributaries, the Marne and the Oise, are severely affected by the release of the treated wastewater from the 12 million inhabitants of the Paris agglomeration. In the late 1980s, before the implementation of phosphorus treatment in the wastewater treatment plants (WWTPs) of the Seine Basin, urban effluents were the major source of phosphorus pollution. In 1991, the ban on polyphosphates from detergents considerably reduced the phosphorus (P) loading to the Seine River and was followed in 2000 by a second improvement of phosphorus treatment in the largest wastewater treatment plant (Seine Aval), which decreased the anthropogenic phosphorus content coming from domestic wastewater by 80%. Diffuse sources of phosphorus from agricultural soil erosion

now dominate the total inputs to surface water. Consequently, total phosphorus, orthophosphates as well as chlorophyll a concentrations decreased significantly in the different sectors of the Seine River. We experimentally studied the sorption processes of orthophosphates on suspended sediments in different sectors of the Seine River. We found parameters of the Langmuir equation ($P_{ac} = 0.003 \text{ mgP.mgSS}^{-1}$ ($0.1 \text{ } \mu\text{mol.mgSS}^{-1}$); $K_{ps} = 0.04 \text{ mgP.L}^{-1}$ ($1.3 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$)) that differed from the values previously considered for hydrographic modelling of the whole Seine, especially for K_{ps} ($P_{ac} = 0.0055 \text{ mgP.mgSS}^{-1}$ ($0.18 \text{ } \mu\text{mol.mgSS}^{-1}$); $K_{ps} = 0.7 \text{ mgP.L}^{-1}$ ($22 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$); Billen et al., 2007). These new parameters also differ from those recently determined in Vilmin et al. (2014, Biogeochemistry) based on a limited number of experiments in the lower stretch of the Seine River ($P_{ac} = 0.013 \text{ mgP.mgSS}^{-1}$ ($0.41 \text{ } \mu\text{mol.mgSS}^{-1}$); $K_{ps} = 0.01 \text{ mgP.L}^{-1}$ ($0.32 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$)). Parameters determined here on suspended matter and sediments just downstream from the wastewater released by the Seine-Aval WWTP could indicate a higher adsorption capacity likely attributable to the use of ferric salts in the P treatment line. Using a simple model, the effect of the values of the P sorption parameters on phytoplankton growth was shown to considerably affect the development of phytoplankton in the water column.

Keywords: Phosphorus, domestic effluents, water quality, sorption experiments

6.2. Introduction

Industrial and agricultural activities impact phosphorus nutrient flows into rivers and estuaries, increasing primary production and eutrophication. For the late 1990s, global phosphorus fluxes discharged by rivers into coastal oceans were approximately two- to threefold greater than before the industrial and agricultural revolutions. Phosphorus (P) is known to be the key limiting nutrient for algal growth in many surface waters, often responsible for triggering eutrophication and toxic algal blooms in fresh water environments such as lakes (Schindler 1977; Zevenboom et al. 1982; Elser et al. 1990), rivers (Billen and Garnier 1997) and sometimes coastal zones (Turner and Rabalais 1994; Lancelot et al. 2007).

In the Seine River, the excess of P over Si causing eutrophication was studied in the 1990s when phytoplankton blooms over $150 \mu\text{g chlorophyll a.L}^{-1}$ regularly occurred, causing problems for drinking water production (Garnier et al. 1995). In the 2000s, following the banishment of phosphates in washing powders, the phosphorus budget of the whole watershed revealed that point sources accounted for 75–81% of the total inputs to the hydrographic network, of which the largest share (57%) originated from the highly urbanized area of the Paris conurbation. Whereas the phosphate concentration reached about 2 mgP.L^{-1} (annual average, 1 mgP.L^{-1}) in the early 2000s, maximum concentrations decreased to approximately 0.4 mgP.L^{-1} (annual average $<0.2 \text{ mgP.L}^{-1}$) in recent years. Studying the 1984–2007 chronicle for quantifying the nutrient deliveries at the coastal zone, Passy et al. (2013) observed a two-thirds decrease of P inputs at the outlet of the river at Poses, from $290 \text{ kg P.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ in the 1980s to $90 \text{ kgP.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ in 2007, owing to the generalization of P treatment in wastewater treatment plants (WWTPs) by a three-step process involving coagulation, flocculation and decantation (Actiflo process ©), using in particular FeCl_3 . In the late 2000s, point sources of phosphorus were no longer the largest proportion of P inputs to the river system, because they had been reduced to the level of diffuse sources stemming from erosion of agricultural soils (Garnier et al. 2013).

Concomitant to the reduction of phosphorus contamination, phytoplankton blooms, which regularly occurred in spring in the tributaries of the Seine upstream from Paris, ceased to systematically form large biomasses and became much more difficult to predict in a context of phosphorus decrease, close to a limitation. The approach elaborated for modelling phytoplankton development along the drainage network (Garnier et al. 1995; Garnier et al. 2005) failed to accurately reproduce the seasonal and spatial phytoplankton patterns observed over recent years.

In freshwater systems, resuspension can promote the interaction of dissolved P with natural sediments, including metal oxides or hydroxides, clay minerals, CaCO_3 particles and organic matter (Moazed et al. 2010; Tsado et al. 2012; Li et al. 2013). Mortimer (1942) demonstrated that oxygenated sediments retained phosphorus by fixation to iron (III) while reduced sediments released phosphorus by reduction of iron and subsequent dissolution of iron-phosphorus complexes (Boström et al. 1988). Phosphorus subsurface and surface transfer can occur both in dissolved form or bound to suspended particles that are transported with the water (Heckrath et al. 1995). According to Zhang et al. (2004), over 90% of the total phosphorus that is transported into estuarine and coastal regions comes from river-borne suspended particulate matter.

Suspended particles thus play a key role in regulating P concentrations in the water column and its availability for algae and more generally in the overall metabolism, acting as a sink (Hu et al. 2007) or a source (Lai and Lam 2008) of phosphorus. Bio-available phosphorus is composed of soluble reactive phosphorus (SRP) and of the P adsorbed onto particles (particulate P). The interaction between dissolved P and suspended particles is an important determinant of the bio-availability of phosphorus in large turbid rivers and is largely regulated by the phosphate buffer mechanism (Froelich 1988; Houser and Richardson 2010). The transfer direction of P in the sediment–water interface is also affected by the characteristics of sediment and the P concentration in the overlying water (Chuai et al. 2011). Not all phosphorus fractions can be released from sediments into the overlying water (Zhang et al. 2012). Further, some studies investigating river sediment suspension showed an acceleration of P release from the sediments, resulting in a subsequent outbreak of cyanobacteria blooms (Pettersson 2001; Hu et al. 2006; Qin and Zhu 2006).

P sorption processes have therefore been the subject of extensive research because of their functional role in maintaining a bioavailable P pool for algal growth in aquatic systems (Gale and Reddy 1994; Pant and Reddy 2001; Zhou et al. 2005; Lai and Lam 2008). In general, dissolved phosphate (e.g. PO_4^{3-}) has a strong affinity for solid surfaces, which makes it less bio-available as a macro-nutrient (Zhang and Huang 2007). Phosphorus sorption is a continuous sequence of adsorption/precipitation and consists of two processes, one relatively fast, reversible adsorption process and a relatively slow, practically irreversible precipitation-like process (Van der Zee and Van Riemsdijk 1988). Phosphorus sorption refers to the fast surface reaction and slow reaction of P on the solid phase (soil minerals and organic compounds). Phosphate uptake is characterized by a two-step process. The “chemisorption” of P initially proceeds by a rapid exothermic ligand exchange reaction that takes place with the reactive surface groups (Zhang et

al. 2004; Hongthanat 2010). The second step is a slow solid state diffusion of adsorbed phosphate onto the particles (Froelich 1988; Zhang et al. 2004).

After the fast reaction, the slow reaction occurs by ion exchange with exchangeable cations or cations in crystal lattices. Phosphorus sorption in this context also includes “adsorption” and “retention”. The sorption process is controlled by the concentration of inorganic P in solution (intensity) and the ability of the solid phase to replenish P into solution (capacity). When inorganic P is added to particles, sorption reactions proceed until a new equilibrium is reached. The potential of significant soil P loss into water depends on initial P soil concentration and the sorption capacity of the soil (Hongthanat 2010). P is also adsorbed or co-precipitated with metallic oxides and carbonate minerals (Froelich 1988).

The changes in the frequency of occurrence of algal bloom episodes and in their intensity in the Seine River since 2006 likely reflects a P limitation, due to the decrease of SRP concentrations in the upstream rivers and possibly to a change in its availability, given that an increased proportion of P inputs originates from diffuse rather than point sources. Moreover, it cannot be excluded that the generalization of chemical P treatment in WWTP by the three-step processes of coagulation, flocculation and decantation (Actiflo process ©), using micro-particles of sand and polymers as well as FeCl_3 , might have modified the adsorption capacities of mineral particles in the environment.

The objective of the present paper is to experimentally revisit the dissolved particulate phase exchanges of phosphorus by determining the characteristics of SRP sorption on naturally occurring suspended sediments and sediments from river stations upstream and downstream of the large release of treated wastewater generated by the Paris conurbation, with its approximately 12 million inhabitants. To better identify the behaviour of P sources, the exchange process is also studied for soils and suspended solids of treated effluents.

6.3. Site study; materials and methods

6.3.1. Study site

The study site encompasses the Seine River from the Marne River, 200 km upstream from Paris, to the lower part of the Seine estuary at Tancarville, 337 km downstream (Figure 6.1). The largest WWTP Seine Aval (SAV) at Achères, 60 km downstream from the confluence between the

Seine and the Marne, receives and treats the domestic effluents of up to 6 million inhabitant equivalents of the Paris conurbation (Figure 6.1).

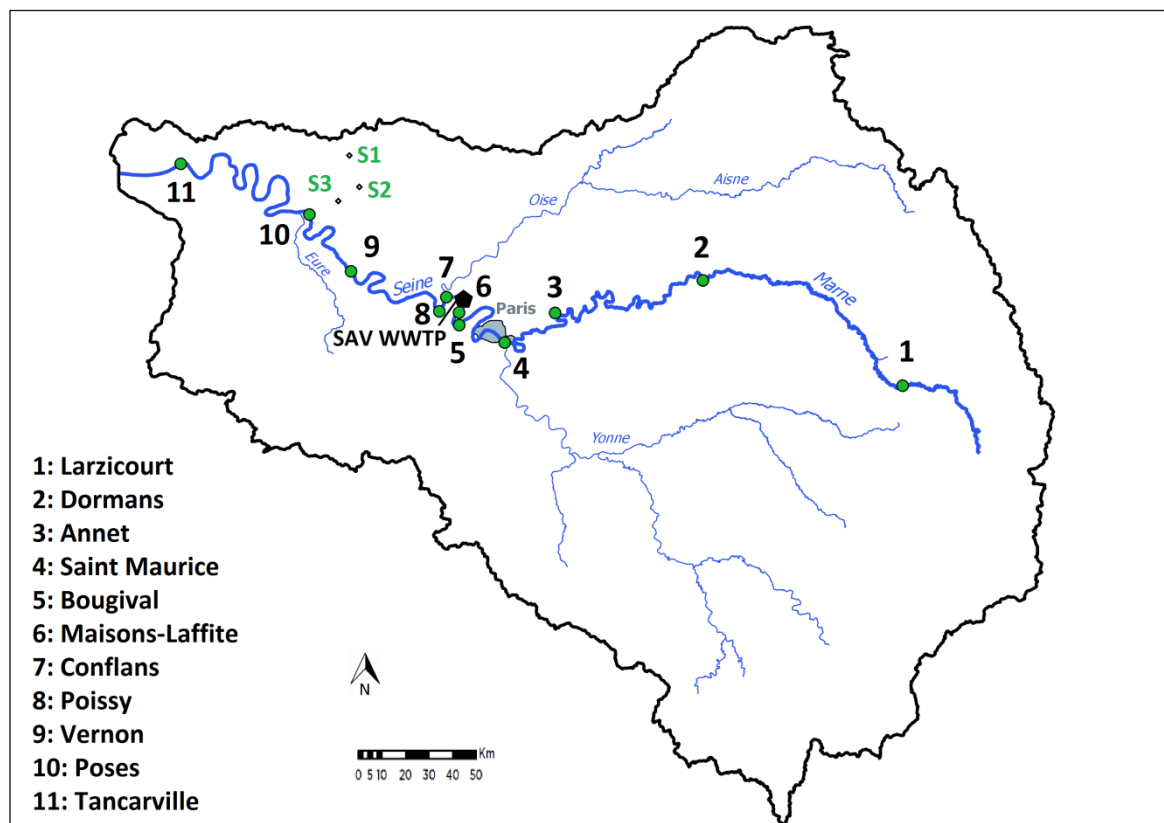


Figure 6-1 Sampling stations of suspended sediments (1, 2, 4, 5, SAV WWTP, 7, 9, 10, 11) in the Marne and Seine river from Larzicourt to Tancarville. Location of the sampling sites for sediment (6 sites: 3, 4, 6, 7, 8, 9) and soils (S1 to S3) investigated.

6.3.2. Sampling strategy

Eleven stations were studied at the Marne River, the lower Seine and its estuary. Six sampling campaigns were organized in April, June and August 2012, September 2013 and May 2014 during low flow conditions, and one in February 2015 at high flow. Water samples were collected at the nine stations along the longitudinal profiles for phosphorus analysis. At each site, 40 L of water were collected with a bucket from bridges: a 30-L container was stored for decantation until experimentation and analysis in the laboratory within 48 h and the other 10 L were immediately used for field measurements (temperature, pH, oxygen and conductivity). Samples of treated water from the WWTP outflows were provided by the SIAAP Institution

(Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne). In addition, surface sediment samples (0–5 cm deep) were collected at two stations on the Marne River (Annet (3) and Saint Maurice (4)) and four on the Seine River at the Maisons-Laffite (6), Conflans (7), Poissy (8), Vernon (9) stations, using a grab sampler (Ekman) in August 2011. Samples of soils collected in 2001, representative of the soils in the basin, were used for the experiment from the three major land use types, grassland (S1), a cropland (S2) and forest (S3).

6.3.3. Chemical analysis

The water samples were analyzed for total P (TP) and SRP. The SRP concentrations were estimated by the Eberlein and Kattner (1987) method on filtrated water with a 0.7- μm -diameter GF/F fiberglass filter (AFNOR 2005). Total P (TP) was measured as SRP, after a digestion on the samples with sulfuric acid and sodium persulphate in an autoclave (120°C for 1 h) according to AFNOR (1994).

Total suspended matter was determined by weighing the material collected on a pre-weighed GF/F filter, after drying at 105°C for 4 h (Rodier 1984). The loss of ignition (the organic matter content of the material, OM) was determined by weighing the material collected after calcination of the dry sample in an oven at 450°C for 4 h. The difference between the material before and after calcination corresponds to the organic matter content of suspended solids, sediment or soils.

6.3.3.1. Phosphate adsorption experiment on suspended matter, sediment and soil:

A sample without SRP addition was systematically used as a reference.

Suspended solids. Water samples were submitted to a decantation step to concentrate suspended solids. The samples were then freeze-dried. Final 20-mL phosphate solutions (KH_2PO_4) were prepared in duplicate tubes for different concentrations with demineralized water (0.00, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.75, 1 mg P.L^{-1}). These solutions were added to the solid samples obtained after freeze-drying to reach 1 g.L^{-1} , 3 g.L^{-1} and 6 g.L^{-1} of suspended matter in solutions. One drop of pure chloroform (98%) was added to all the samples to stop any possible biological activity. These duplicate tubes were closed and shaken for 4 h in the dark, wrapped in aluminium foil, at $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$ in an orbital shaker at 150 revolutions per minute (rpm). After 4 h of equilibration, the solutions were filtered through a 0.45- μm -porosity/25-mm-diameter GF/F syringe filter (VWR) to determine the SRP concentration. The soluble reactive phosphorus was determined by the molybdate colorimetry method using the Gallery automate (Thermo Fisher Scientific). The

same method was used for duplicate samples containing different KH_2PO_4 concentrations from 0.00, 0.05 mgP.L^{-1} to 3 mgP.L^{-1} of suspended solids incubated for 24 h of equilibration with three concentrations of suspended matter (1 g.L^{-1} , 3 g.L^{-1} and 6 g.L^{-1}), to explore a possible effect of the amount of material tested.

Sediment. The sediment samples were mixed with the Seine River filtered water (with a GF/F filter, 0.45- μm porosity). This mixture was left 1 min for decantation to separate larger particles from sediments. We obtained the fine sediments by collecting the surface of the samples in Imhoff cones. Generally, phosphate adsorption characteristics are largely controlled by grain size, with the highest value for fine sediments and the lowest value for sandy sediments (Meng et al. 2014).

We added KH_2PO_4 solutions at different concentrations to these six pretreated sediment samples from the Marne (2) and Seine rivers (4) to obtain final phosphate concentrations ranging from approximately 0 to more than 1.5 mg.L^{-1} . The samples were incubated for 4 h and further managed in the conditions described above

Soils. Soil samples were sieved through a 0.2-mm-mesh sieve to remove the largest particle fraction. Final 50-mL phosphate solutions (KH_2PO_4) were prepared in duplicates for different concentrations with demineralized water (0.00, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3 mg P.L^{-1}). These solutions were added to the sieved soil samples to reach 2 g.L^{-1} of suspended matter in solutions. One drop of pure chloroform (98%) was added to the duplicates. These samples were incubated as described above. After 24 h equilibration, the solutions were filtered through a 0.45- μm GF/F cellulose Acetate Membrane Syringe filter (VWR, 25 mm) and the SRP concentration was measured as described.

The method used in the experiments slightly varied along the course of the study in terms of incubation time, range of KH_2PO_4 concentrations and suspended particle concentrations. The first samples used in the experiments in 2012 were tested on natural-fresh concentrated samples after decantation for 4 h incubation and then the experiment evolved to assess the impact of an increase of concentrated particles on the sorption process. The variations of the experiment were filled according to incubation time, range of KH_2PO_4 solution concentrations and suspended particle concentrations (Table 6.1).

Tableau 6-1 Experimental variations of the method used to determine the sorption parameters of soluble reactive P onto mineral suspended solids

Samples/campaign/ station numbers ()	Incubation Time (h)	Range of KH_2PO_4 concentrations (mgP.L^{-1})	Suspended particles concentrations (g.L^{-1})
April 2012 (1, 4, 7, 10, 11)	4 hours	0-1	concentrated ($<1\text{g.L}^{-1}$)
June 2012 (2, 4, 5, 7, 9)	4 hours	0-1	concentrated ($<1\text{g.L}^{-1}$)
August 2012 (1, 4, 5, 7, 10, 11)	4 hours	0-1	concentrated ($<1\text{g.L}^{-1}$)
Tancarville 2013	4 hours	0-1.5	1, 3, 6
Tancarville 2014	24 hours	0-3	1, 3, 6
Saint Maurice 2015	24 hours	0-3	1, 3, 6
Conflans 2015	24 hours	0-3	1, 3, 6
Saint Maurice 2002	24 hours	0-3	1, 3, 6
Poses 2000	24 hours	0-3	1, 3, 6

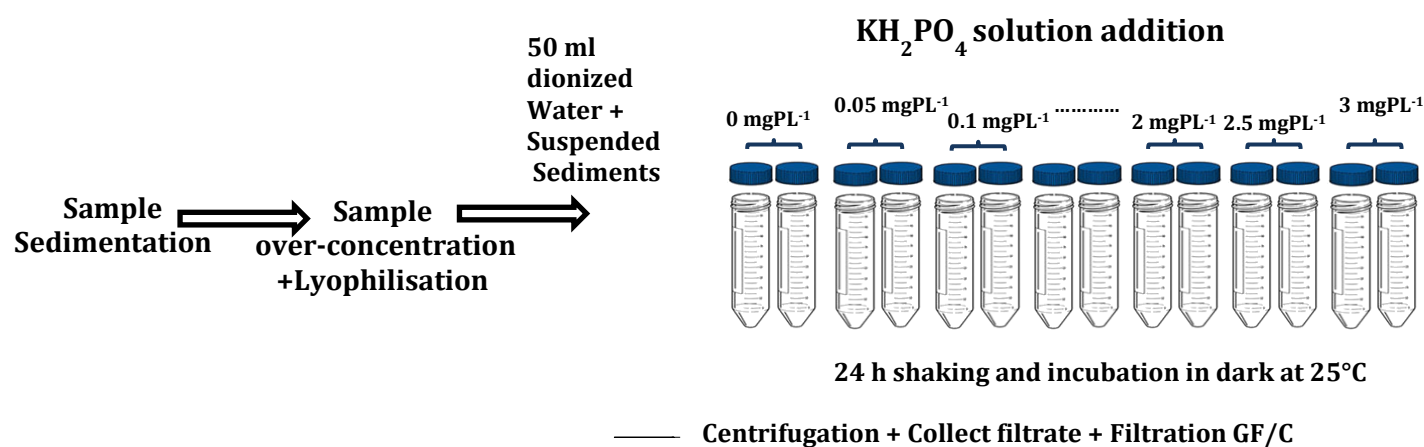


Figure 6-2 Experiment design to determine sorption characteristics, using an addition of KH_2PO_4 on duplicate samples

6.3.3.2. Estimation of the sorption process

Langmuir or Freundlich equations are commonly used to characterize phosphate adsorption at high initial phosphate concentrations. When P is adsorbed onto a particle surface, the equilibrium process is usually described by the Langmuir sorption isotherm (Zhou et al. 2005 ; Wang et al. 2005).

The sorption is represented by two parameters: the monolayer maximal sorption capacity and the equilibrium constant, linked to the binding energy (Dubus 1997). This Langmuir isotherm model is extensively used to describe P sorption onto sediments, suspended sediments and soils, and therefore well adapted to our set of samples (Eq 6.1). This formalism requires two parameters: the maximal sorption capacity of P onto suspended solids (SS) (P_{ac} in $\text{mgP.g}^{-1}\text{SS}$) and the half-saturation constant (K_{ps} in mgP.L^{-1}).

$$\frac{PIP}{SS} = \frac{P_{ac} \times SRP}{SRP + K_{ps}} \quad (6.1)$$

This formalism means that the adsorbed P content of suspended matter obeys a hyperbolic function of SRP concentration in surrounding water at equilibrium.

Conversely, the SRP concentration at equilibrium can be deduced from total P concentration (P_{tot} , in mgPL^{-1}) according to the following equation:

$$SRP = \frac{\left(P_{tot} - P_{ac} \cdot SS - K_{ps} + \sqrt{((-P_{tot} + P_{ac} \cdot SS + K_{ps})^2 + 4 \cdot P_{tot} \cdot K_{ps})} \right)}{2} \quad (6.2)$$

Phosphorus sorption isotherms are good tools to characterize samples by their P sorption and also to compare the sorption capacity of different samples. The two parameters (P_{ac} and K_{ps}) of the Langmuir isotherm were determined by fitting relation (6.2) to the measured SRP vs. P_{tot} , using the criterion of least square deviation. An example of the result is shown in Figure 6.3

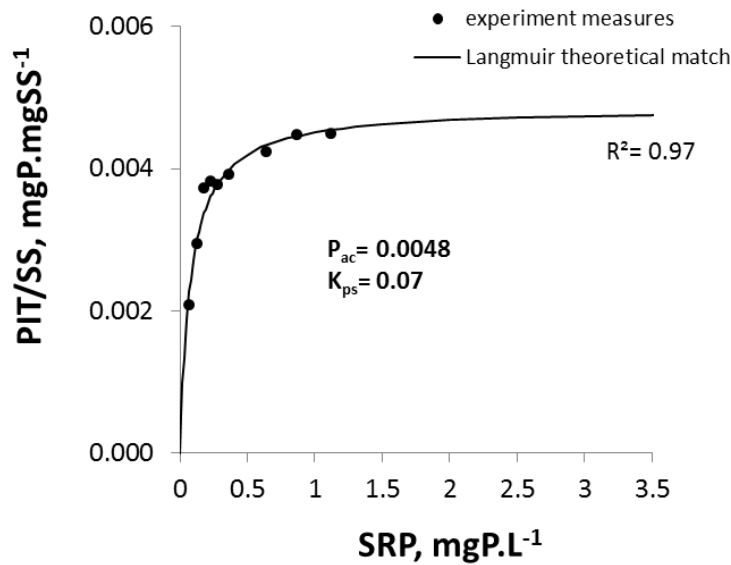


Figure 6-3 Example of fitting curve (Langmuir formulation) to obtain adsorption characteristics (experiment on suspended sediment at Conflans, August 2012)

6.4. Results

6.4.1. Flux of phosphorus discharged by the SAV plant and resulting P concentration in the downstream sector (1993–2014)

Due to the implementation of P treatment, phosphorus fluxes from urban sources have considerably decreased since the beginning of the 1990s. To estimate the fluxes discharged by the WWTP, two methods were used. The first method consisted in calculating the difference between the fluxes downstream of the SAV WWTP at Conflans with those measured upstream at Maisons-Laffite for low flow situations ($< 200 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). The second method estimated the fluxes by directly measuring total P concentrations in the effluents discharged into the river and multiplying by the volume discharged communicated by the WWTP managers. The two methods provide consistent results. With the first method, average total P fluxes released by SAV were estimated at $6.22 \text{ tonsP}\cdot\text{day}^{-1}$ from 1993 to 2000. They decreased to $2.44 \text{ tonsP}\cdot\text{day}^{-1}$ due to dephosphatation treatment from 2001 to 2007 and to $0.71 \text{ tonsP}\cdot\text{day}^{-1}$ from 2008 to 2014 (Figure 6.4).

Similarly, SRP fluxes discharged by SAV were estimated at $6.33 \text{ tonsP}\cdot\text{day}^{-1}$ from 1993 to 2000. From 2001 to 2007, they decreased to $2.05 \text{ tonsP}\cdot\text{day}^{-1}$. This tendency continued from 2008 to 2014 and the SRP fluxes discharged decreased to $0.45 \text{ tonsP}\cdot\text{day}^{-1}$. Direct measurements taken from the outflowing effluents showed fluxes of about $1.24 \text{ tonsP}\cdot\text{day}^{-1}$ total P and $0.58 \text{ tonsP}\cdot\text{day}^{-1}$ SRP for the 2010–2014 period.

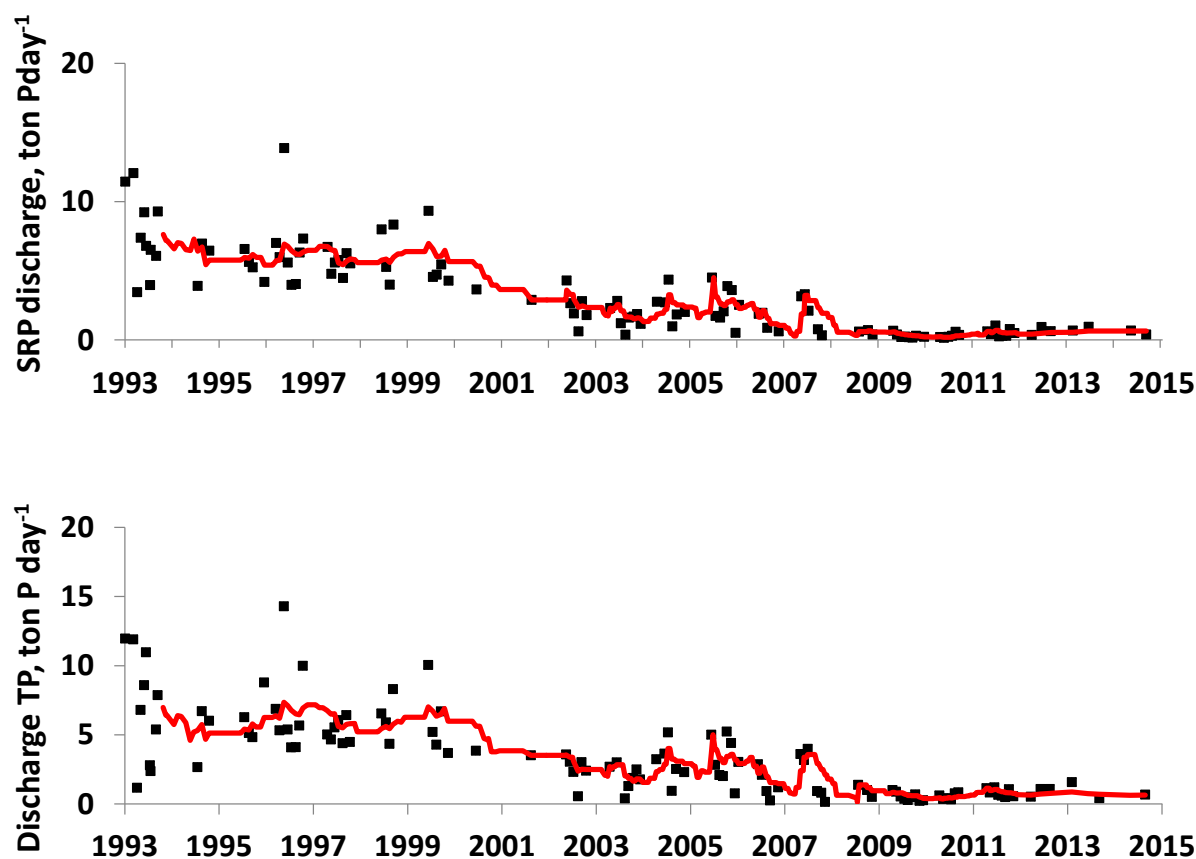


Figure 6-4 Long term variations in SRP and Total P discharged by the SAV treatment plant from 1993 to 2014 (calculated as the product of river discharge with the difference in concentrations between upstream and downstream stations). The solid line is the floating average (12 months step) over the period covered by the data.

This strong decrease of the loading obviously led to a reduction of SRP and total phosphorus concentration in the river water (Figure 6.5). Also, both the frequency of spring algal blooms and the biomass level reached have substantially decreased in this downstream sector of the Seine since 2007 (Figure 6.5).

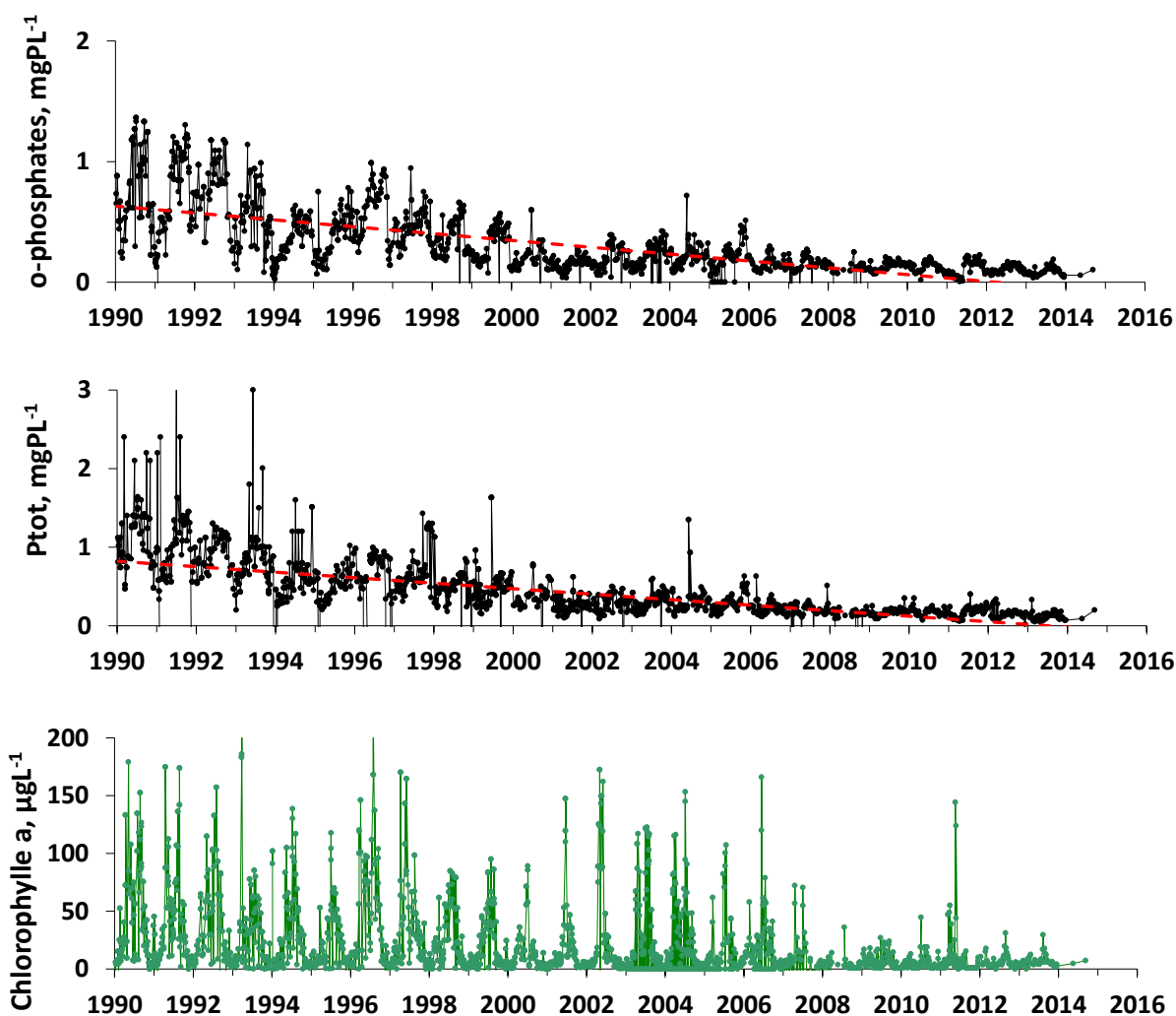


Figure 6-5 Long-term variations in SRP, Total P and chlorophyll a concentration at the Poses station (the limit of the Seine River and its estuary) from 1993 to 2014

6.4.2. Phosphorus decrease and P concentration in the upstream sectors

The Saint Maurice station (St Maurice) on the Marne River, upstream of the confluence of the Seine and the Marne rivers, is considered representative of the three main tributaries (upstream Seine, Marne and Oise) that converge to the center of the Parisian basin and hence the Paris agglomeration. The water quality in these rivers is mainly influenced by agriculture in the upstream basin, although point sources become equal in proportion in their downstream urbanized sectors. As observed at Poses, the total P and SRP concentrations at St Maurice decreased from the early 1990s until 2014 (Figure 6.6): from 0.18 and 0.13 mgP.L⁻¹ for the 1990–1999 period to 0.11 and 0.06 mgP.L⁻¹ for the 2000–2014 period, for total phosphorus and SRP, respectively.

Algal blooms used to occur systematically every year until 2006, only changing in their amplitude. Since then, years without algal blooms have often been observed, although a large bloom occurred in 2011.

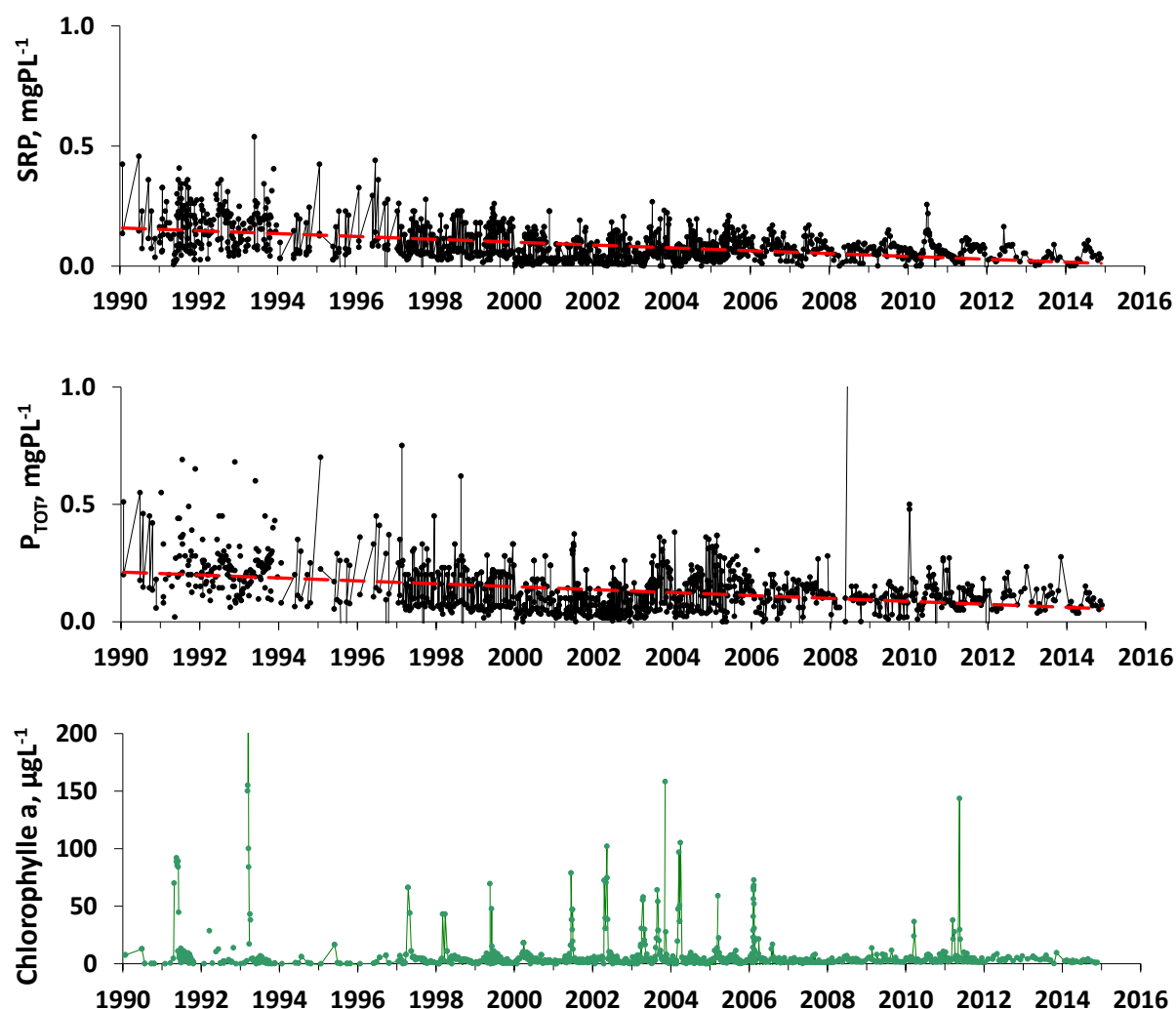


Figure 6-6 Variations in SRP, Total P and chlorophyll a concentrations at the Saint Maurice station from 1990 to 2014 (the red dashed line corresponds to the linear tendency curve)

6.4.3. Phosphorus speciation

The amount of particulate organic P (POP) was estimated from total organic carbon measurements using a C/P Redfield ratio of 41mgC.mgP⁻¹ commonly used to describe organic matter in aquatic systems (Redfield 1958). Subtracting POP from total P, estimates total inorganic phosphorus (PIT) in the samples collected during the campaigns. It appears that total P is mainly composed of the phosphorus inorganic fraction, making up more than 90% of the total phosphorus (Figure 6.7). POP will therefore be neglected for assessing adsorption parameters.

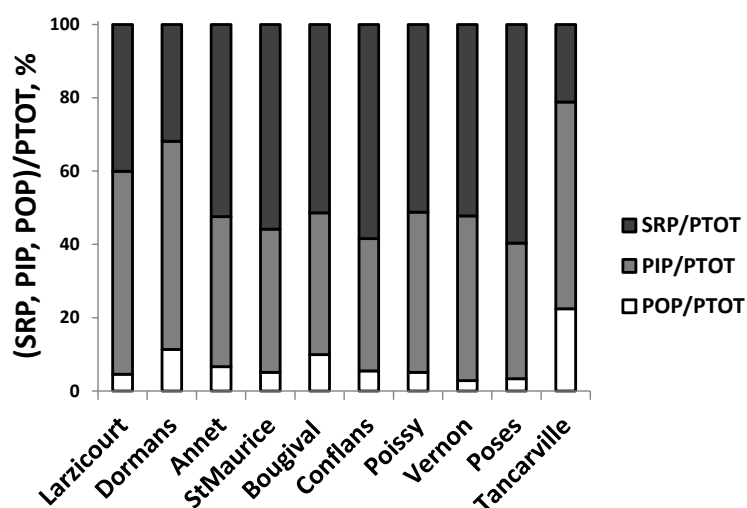


Figure 6-7 SRP, PIP and POP content in total phosphorus (PTOT) in the Marne river and Seine river (Larzicourt, Dormans, Annet, St Maurice and Bougival) upstream and downstream of the WWTP (Conflans, Poissy, Vernon, Poses and Tancarville)

6.4.4. The sorption isotherm of phosphorus in soils, suspended sediments and bottom sediments

The results of P sorption parameters obtained on soils, suspended matter and bottom sediments are all gathered in Table 6.2.

Tableau 6-2 Experimental sorption parameters of soluble reactive P onto suspended matter, *bottom sediments and soils.

Station	Date	Pac, mgP.mgSS ⁻¹	Kps, mgPL ⁻¹	R ²
Larzicourt	Avril 2012	0.0016	0.047	0.91
Larzicourt	August 2012	0.0026	0.012	0.99
Dormans	June 2012	0.0016	0.002	0.99
Saint Maurice (1g)	March 2002	0.0006	0.052	0.99
Saint Maurice (3g)	March 2002	0.0006	0.062	0.99
Saint Maurice (6g)	March 2002	0.0005	0.056	0.99
Saint Maurice	April 2012	0.0015	0.10	0.96
Saint Maurice	June 2012	0.0012	0.001	0.98
Saint Maurice	August 2012	0.004	0.052	0.99
Saint Maurice (1g)	February 2015	0.0014	0.047	0.99
Saint Maurice (3g)	February 2015	0.0016	0.075	0.98
Saint Maurice (6g)	February 2015	0.0015	0.066	0.98
Bougival	June 2012	0.0023	6.1810 ⁻⁵	0.98
Bougival	August 2012	0.0048	0.087	0.99
Conflans	April 2012	0.0128	0.3	0.95
Conflans	June 2012	0.0128	0.014	0.99
Conflans	August 2012	0.0048	0.071	0.97
Conflans (1g)	February 2015	0.0022	0.06	0.99

Conflans (3g)	February 2015	0.0028	0.225	0.96
Conflans (6g)	February 2015	0.0026	0.184	0.97
Vernon	June 2012	0.0046	0.023	0.99
Poses	April 2012	0.0029	0.109	0.98
Poses	August 2012	0.0047	0.095	0.99
Poses (1g)	January 2000	0.0014	0.13	0.99
Poses (3g)	January 2000	0.0017	0.29	0.99
Poses (6g)	January 2000	0.0017	0.2	0.99
Tancarville	April 2012	0.0019	0.025	0.98
Tancarville	August 2012	0.0004	0.057	0.99
Tancarville	September 2013	0.0016	0.009	0.99
Tancarville (1g)	May 2014	0.0012	0.005	0.99
Tancarville (3g)	May 2014	0.0005	0.15	0.99
Tancarville (6g)	May 2014	0.0005	0.17	0.99
Average ; SD		0.0027 ; 0.0029	0.09 ; 0.08	
*Annet	August 2011	0.0007	0.024	0.99
*Saint Maurice	August 2011	0.0008	0.036	0.99
*Maisons Laffite	August 2011	0.0008	0.008	0.99
*Conflans	August 2011	0.00047	0.04	0.99
*Vernon	August 2011	0.0011	0.022	0.99
*Poissy	August 2011	0.0017	0.09	0.98
Average ; SD		0.0009 ; 0.0004	0.036 ; 0.028	
(S1) Grassland	May 2001	0.00026	0.34	0.99
(S2) Cropland	May 2001	0.00027	0.084	0.98
(S3) Forest	May 2001	0.000123	0.22	0.99
Average; SD		0.0002 ; 8.21 10⁻⁵	0.21 ; 0.13	
WWTP SAV	June 2012	0.02	0.21	0.99
WWTP SAV	February 2015	0.07	0.04	0.99
WWTP SAV (1g)	February 2015	0.05	0.4	0.94
WWTP SAV (3g)	February 2015	0.05	0.62	0.88
Average ; SD		0.05 ; 0.02	0.32 ; 0.25	

The Pac parameter ranged from 0.001 to 0.008 mgP.mgSS⁻¹ (0.0027;0.0029) for mineral suspended sediments, and from 0.0005 to 0.0017 mgP.mgSS⁻¹ (0.0009;0.0004) for sediments, i.e. within a factor of two. Values for soils are one order of magnitude lower. Kps values ranged from 0.02 to 0.13 mgP.L⁻¹ (0.09;0.08) for suspended sediments, from 0.009 to 0.09 mgP.L⁻¹ (0.036;0.028) for sediments and from 0.08 to 0.34 for soils (0.0002;8.2110⁻⁵).

As far as suspended solids are concerned, sorption parameters appear to be significantly higher at the Conflans sampling point, which is the closest sampling point downstream of the Seine Aval WWTP (Figure 6.8). In sediments, the highest values were not found at the Conflans station, but at Poissy, a dozen kilometres downstream, suggesting delayed sedimentation of effluent suspended solids. Further downstream, values measured for the sorption parameters were

again similar to those observed upstream from Paris, both for suspended matter and sediments. These observations suggest that particulate material released from the SAV plant is responsible for the increased ability to adsorb phosphorus of suspended matter in the river immediately below their discharge, and in the sediment deposited a few kilometres downstream. This can be attributed to the use of ferric salts in the P treatment line. This effect is limited, however, to the stretch of the river in the immediate vicinity of the WWTP.

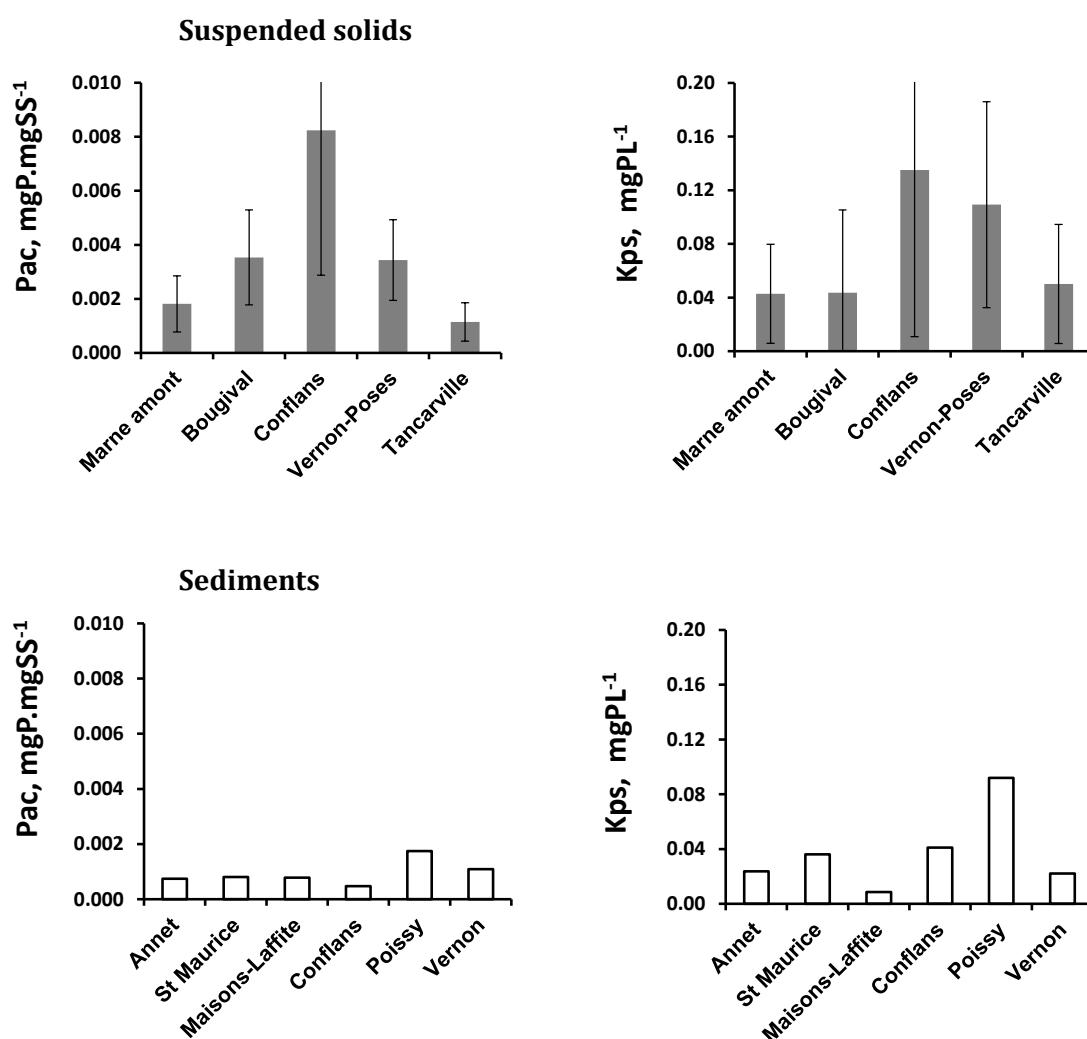


Figure 6-8 Trend of maximum adsorption capacity (Pac) and equilibrium half saturation constant (Kps) for suspended solids (top figures) and sediments (bottom figures) from the Marne River to the Seine river

6.5. Discussion

6.5.1. Reduction of the P loading

The P loadings from both the upstream sectors and the largest WWTP of the Seine basin (SAV) have drastically decreased. The decrease of P fluxes discharged from the wastewater treatment

plant was 88.6% for total phosphorus and 93% for SRP from 1990 to 2014 thanks to the dephosphatation treatment. Concerning the upstream sectors, a 39% decrease of total P and 54% of SRP was observed at the St Maurice station from 1990 to 2014. This is the result of the simultaneous implementation of desphosphatation in all the WWTPs located upstream in the watershed treating more than 3 million inhabitant equivalents, and particularly in the Marne Aval WWTP at Neuilly-sur-Marne, already in the Parisian conurbation. Measures taken in the rural upstream basin to reduce arable soil erosion, namely the implementation of 5-m-wide grassed strips along rivers and streams since 2005, might also have contributed to reduce P diffuse contamination. Suspended solid values evolved from 24, 33, 29, 22 to 24 mgL⁻¹ in the 5-year average between 1990 and 2014.

6.5.2. P adsorption characteristics of suspended sediments

Using sorption experiments, we were able to characterize the capacity of suspended (and deposited) sediment to adsorb phosphorus. Average values of maximum sorption capacity P_{ac} of $P_{ac} = 0.003 \text{ mgP.mgSS}^{-1}$ ($0.1 \text{ } \mu\text{mol.mgSS}^{-1}$) and a half saturation concentration $K_{ps} = 0.04 \text{ mgP.L}^{-1}$ ($1.3 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) are representative of the suspended matter collected in the Marne upstream from Paris and in the Seine River at Poses. Higher values are associated with material collected in the effluent and immediate vicinity of their discharge by WWTP SAV, suggesting that the use of ferric chloride in the process of P treatment within the plant affects the P adsorption capacity of the particles released into the river. Indeed, during phosphorus treatment, a coagulation step occurs to initiate microfloc formation. The coagulant consisting of a metal salt precipitates phosphorus and influences the state of particles. In fact, the Fe concentration has been considered to be the main factor that influence adsorption capacity (Jin et al. 2013). This is due to the high specific surface area of the iron (hydr) oxides (Zhou et al. 2005).

6.5.3. Exploring the effect of adsorption on algal blooms dynamics

To assess the effect of P adsorption parameters of suspended sediments on the dynamics of algal blooms, a simple model has been established. The objective of the model is to explore the relationships linking the occurrence of algal blooms to the hydrology and total P loading of the river, and the effect of the P adsorption parameters on these relationships. This tool represents a 200-km stretch of an ideal 6th-order river. The morphology and hydrology of this river, gathered in Figure 6.9, are chosen to closely resemble the Marne tributary of the Seine River upstream from Paris, which is often subject to intense diatom blooms in the spring, with total chlorophyll a

concentration as high as $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Billen et al. 1994; Garnier et al. 2005). At the upper end of the stretch, limit conditions are stated, with only a low concentration of diatoms, non-limiting concentrations of silica and nitrate, and a suspended matter concentration of 20 mg.L^{-1} with the corresponding total P content of eroded arable soils ($0.25 \mu\text{gP.mgsoil}^{-1}$ for the basic simulation). The same concentrations are assumed for the lateral water flow assumed to gradually increase the river discharge all along the upstream–downstream gradient of the river, except that the suspended matter concentration is set at 500 mg.L^{-1} to represent a raw flow of erosion. The P content of eroded soil thus entirely defines the diffuse sources of P to the system; no point sources of P are considered in this idealized model. The model calculates the dynamics of suspended matter, total and dissolved phosphorus forms, silica and diatom biomass all along the 200-km stretch of river, according to the principles and equations of the RIVE model (Garnier et al. 2005). Suspended matter is assumed to be settled and to be re-eroded according to the value of a suspended transport capacity depending on the flow rate. Particulate phosphorus concentration follows the dynamics of suspended matter. Dissolved phosphorus is calculated at each time step from total phosphorus and suspended matter concentration according to Eq. (1). Diatom growth and nutrient uptake is driven by light intensity; the antagonist effects of dilution with lateral flows and mortality are also taken into account. Total P including available dissolved P is also affected by diatom uptake, calculated as proportional to the rate of phytoplankton growth, using a stoichiometric C/P coefficient of 40 gC/gP .

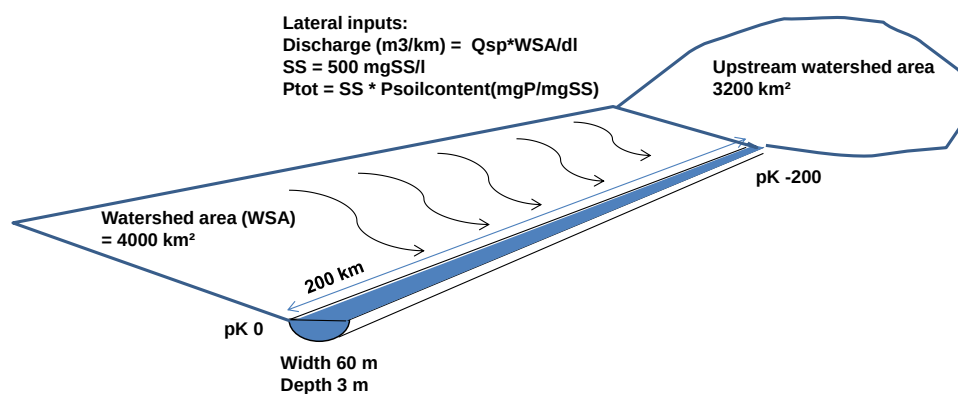


Figure 6-9 Idealized model of a 200-km stretch of a 6th order river.

The basic conditions are set for the month of May, the month with the highest frequency of algal blooms recorded in the past. Figure 6.10 shows the calculated profiles of phytoplankton development, SRP (o-PO_4) and total P concentrations calculated for three different values of the P content of eroded soils, set around the values actually measured for arable land of the Seine basin ($0.0005\text{--}0.0015 \text{ mgP.mgsoil}^{-1}$). In this simplified model where inputs through soil erosion

are the only sources of P to the system, it shows how much the development of phytoplankton depends on the P content of eroded soils.

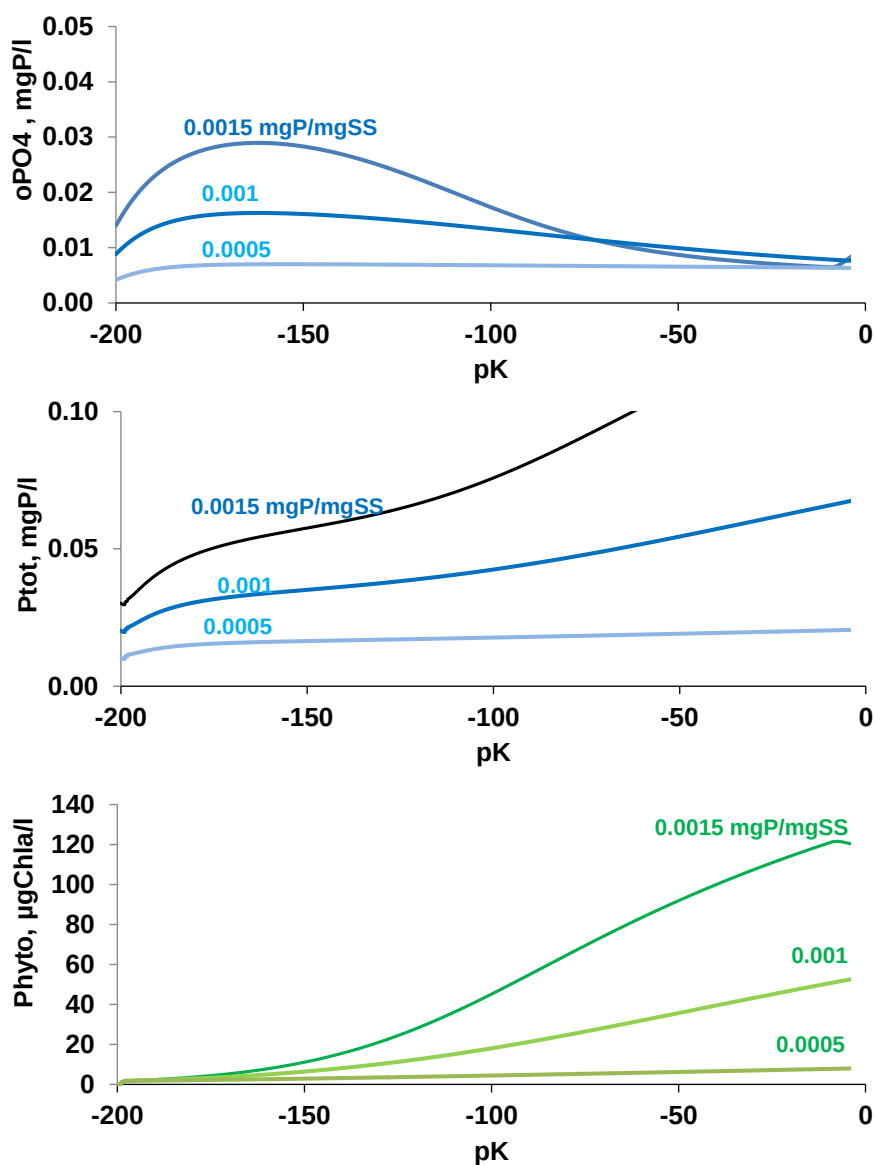


Figure 6-10 Simulation of the longitudinal profile of phosphates, total P and algal biomass in a 200-km stretch of an ideal river (mean conditions of the month of May), with diffuse sources from soil erosion as the only P input, for three values of the P content of eroded soils. -200 to 0 km (pK) for upstream to downstream.

The results of Figure 6.10 have been obtained using the average values of the P adsorption parameters measured in the field upstream from Paris, namely $P_{ac}=0.003 \text{ mgP.mgSS}^{-1}$ and $K_{ps}=0.04 \text{ mgP.L}^{-1}$.

Varying these parameters provides quite different results, as shown by Figure 6.11a , b, which illustrates the extreme sensitivity of the sorption process with respect to these parameter

values. For P_{ac} values varying between 0.003-0.006 $\text{mgP}\cdot\text{mgSS}^{-1}$, or for K_{ps} values varying within the range 0.03-0.08 $\text{mgP}\cdot\text{L}^{-1}$, the predicted development of algal biomass can vary between a situation with very low biomass to another with massive bloom development.

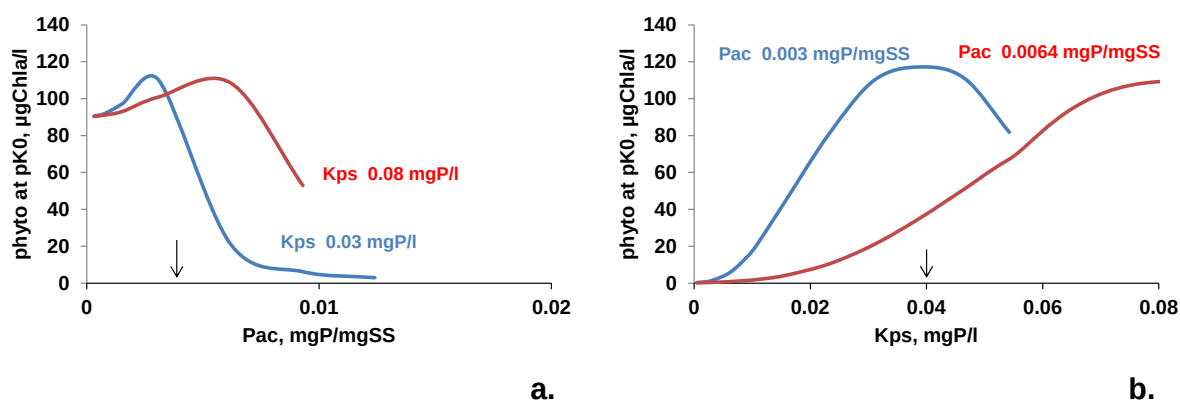


Figure 6-11 Sensitivity of algal development (the chlorophyll a concentration reached at the outlet of the ideal river stretch shown in Figure 6.9) towards the values of the P adsorption parameters of suspended solids.

6.6. Conclusion

In this paper, we have shown the considerable reduction of phosphorus loading of the Seine river network. Previous research, carried out in the 1990s, when phosphorus contamination was still at its highest, predicted that if this much reduction was to be achieved, the intensity of spring algal blooms would decrease substantially (Billen et al. 1994, 1998; Garnier et al. 2005). Long term observations of phytoplankton biomass upstream and downstream from Paris indeed reveal a significant reduction in the level of biomass reached and in the frequency of occurrence of algal blooms, which become however quite difficult to reproduce. We have shown that orthophosphate adsorption on suspended matter can play a determinant role in controlling phytoplankton growth, which is highly sensitive to the values of the adsorption parameters. This has two implications. First it indicates that a good determination of these adsorption parameters is of great importance for correctly modelling the dynamics of P and the associated processes of algal blooms and eutrophication. The method we have developed can have a great potential for improving our ability to correctly predict the occurrence of blooms in river systems with low,

and mainly diffuse sources of P, as is the case for many medium-size rivers since the systematic removal of P from urban wastewater.

Second, these results suggest that even moderate changes in the composition of mineral suspended solids in river, e.g. through the release of ferric compounds coming from wastewater treatment plants, can lead to changes in its adsorption capacity with possible effects on the algal bloom dynamics. The changes observed in the Seine River downstream from the release of the WWTP SAV at Achères suggest that such changes might have occurred. Although they were not determined by the same experimental procedure we developed in this paper, the parameters of the P adsorption isotherm proposed earlier by Billen et al. (2007b) for the Seine river ($P_{ac} = 0.0055 \text{ mgP.mgSS}^{-1}$; $K_{ps} = 0.7 \text{ mgP.L}^{-1}$) were significantly different from the result for the same parameter found in this study. Whether this is the result of differences in methods or reflects a real change in the environment, remains to be elucidated.

Acknowledgements

This study was undertaken within the framework of the R2DS Ile-de-France and the PIREN-Seine research program. The authors are part of the Ile-de-France Federation for Research on the Environment (FIRE FR3020 CNRS & UPMC). We are grateful to the SIAAP (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) and to AESN (Agence de l'Eau Seine Normandie) for the samples and data they supplied. Thanks are due to Benjamin Mercier and Anun Martinez for their help on the field and/or in the laboratory.

7

Evolution de la dynamique du phytoplancton dans le réseau hydrographique de la Seine au cours des 20 dernières années. Modélisation écologique avec le modèle Seneque-Riverstrahler

Le phénomène d'eutrophisation, lié à des apports excessifs de nutriments, se manifeste dans la Seine par des efflorescences algales qui posent des problèmes de qualité d'eau et de traitement pour la production d'eau potable. La réduction drastique des apports anthropogéniques de phosphore a modifié la fréquence et l'ampleur de ces efflorescences algales, sans toutefois les éliminer. La prévision de la dynamique algale reste un défi extrêmement difficile à relever.

7.1. L'Eutrophisation

L'eutrophisation consiste dans l'enrichissement en nutriments d'un milieu aquatique, provoquant la croissance excessive d'algues et de macrophytes, et conduisant à la dégradation de la qualité des eaux et à la perturbation de l'équilibre des espèces. Identifié comme un problème croissant dans de nombreuses rivières, il s'agit d'une préoccupation majeure de la qualité de l'eau dans le monde (Van Dijk et al. 1994; Young et al. 1999). Ce phénomène touche aussi bien les milieux d'eau douce (Vollenweider 1968; Meybeck et al. 1998; Maberly et al. 2002; Billen et al. 2005; Garnier et al. 2005) que les zones côtières (Turner and Rabalais 1994; Lancelot 1995; Lancelot et al. 2007; Zhu et al. 2011; Casabianca et al. 2012).

Ce phénomène résulte souvent de changements dans l'équilibre entre les apports de nutriments de source agricole, urbaine et les débits des rivières (Boar et al. 1995).

L'eutrophisation a un impact important sur la qualité de l'eau en rivière et peut en rendre difficile le traitement à des fins de production d'eau potable en colmatant les filtres, en accroissant la quantité de carbone biodégradable, en modifiant le pH de l'eau, etc. Ces conditions peuvent rendre impossible l'utilisation de certains réactifs de floculation et oblige à modifier le traitement.

Les flux de nutriments apportés par les rivières sont aussi responsables de l'eutrophisation du milieu marin côtier. (Justić et al. 1995; Diaz and Rosenberg 2008; Glibert et al. 2008, Lancelot et al. 2011; Passy et al. 2013). L'accumulation des algues peut provoquer un phénomène d'hypoxie dans la colonne d'eau (dégradation de la biomasse algale par les bactéries hétérotrophes qui consomment l'oxygène de l'eau) ou provoquer une toxicité dans le milieu suite à la production de toxines empoisonnant les coquillages (Klein et al. 2010). En mer, les marées vertes en décomposition (Perrot et al. 2014) ou l'accumulation de mucus sur les plages (Lancelot et al. 2011) causent des pertes sérieuses dans les secteurs de la pêche et du tourisme.

Ces efflorescences algales ont donc des effets délétères et un coût important sur le plan

environnemental et économique (Smith 2003; Pretty et al. 2003; Hilton et al. 2006; Dodds et al. 2008; Delattre 2011). En 2011, le commissariat général au développement durable a évalué qu'à l'échelle du territoire français, les pertes marchandes annuelles dues à l'eutrophisation marine sont de l'ordre de 54 à 70 millions d'euros et que les traitements de dépollution liés au nettoyage des algues vertes sur les littoraux atteignent entre 30 et 50 millions d'euros par an (Bommelaer and Devaux 2011).

7.2. Les blooms algaux en Seine

7.2.1. Le déterminisme hydrologique de la dynamique algale

La compréhension du déterminisme de l'eutrophisation en rivière est plus complexe que dans les plans d'eau stagnants car en plus de l'apport des nutriments, l'hydraulique est un facteur supplémentaire et essentiel à prendre en compte. De la source à l'exutoire du bassin versant, les rivières reçoivent des apports latéraux de débits qui constituent un facteur de dilution s'opposant à l'accroissement des peuplements d'algues même en absence de limitation des nutriments (Garnier et al. 1995; Meybeck et al. 1998; Billen et al. 2005; Garnier et al. 2005; Némery and Garnier 2007a). Ce n'est que lorsque le taux de dilution hydraulique devient inférieur au taux intrinsèque de croissance des algues qu'un bloom peut se développer, pour autant que ses besoins en nutriments soient couverts.

Depuis au moins le début des années 1990, dans la Seine et dans la Marne, les efflorescences algales représentaient un phénomène récurrent au printemps apparaissant chaque année, au moment de la chute des hauts débits hivernaux. Seules les années où des crues printanières tardives se sont manifestées pouvaient être exemptées de blooms (Figure 7.1).

En 2010, un bloom de faible amplitude ($45 \mu\text{g Chl a.L}^{-1}$) est observé à Poses le 5 Juillet après une année d'absence. Son déclenchement commence lors d'une diminution du débit atteignant $145 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Il disparaît brutalement le 26 Mars au moment d'une remontée du débit. En revanche, pour la première fois depuis 2006, un bloom algal, de forte amplitude a pu être observé ($145 \mu\text{g Chl a.L}^{-1}$) le 18 Mai 2011. Il s'agit d'un bloom typiquement printanier mais exceptionnel par son amplitude vu la rareté des blooms ces dernières années. Les données annuelles indiquent qu'en réalité on observe deux blooms l'un fin Mars/début Avril qui pourrait être assimilé comme prémices du bloom suivant, celui de Mai 2011. Son démarrage coïncide avec une diminution du débit en dessous d'un seuil situé entre 150 et $160 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ à Poses après les valeurs hivernales importantes. Il disparaît au bout de deux mois (fin Avril-fin Mai).

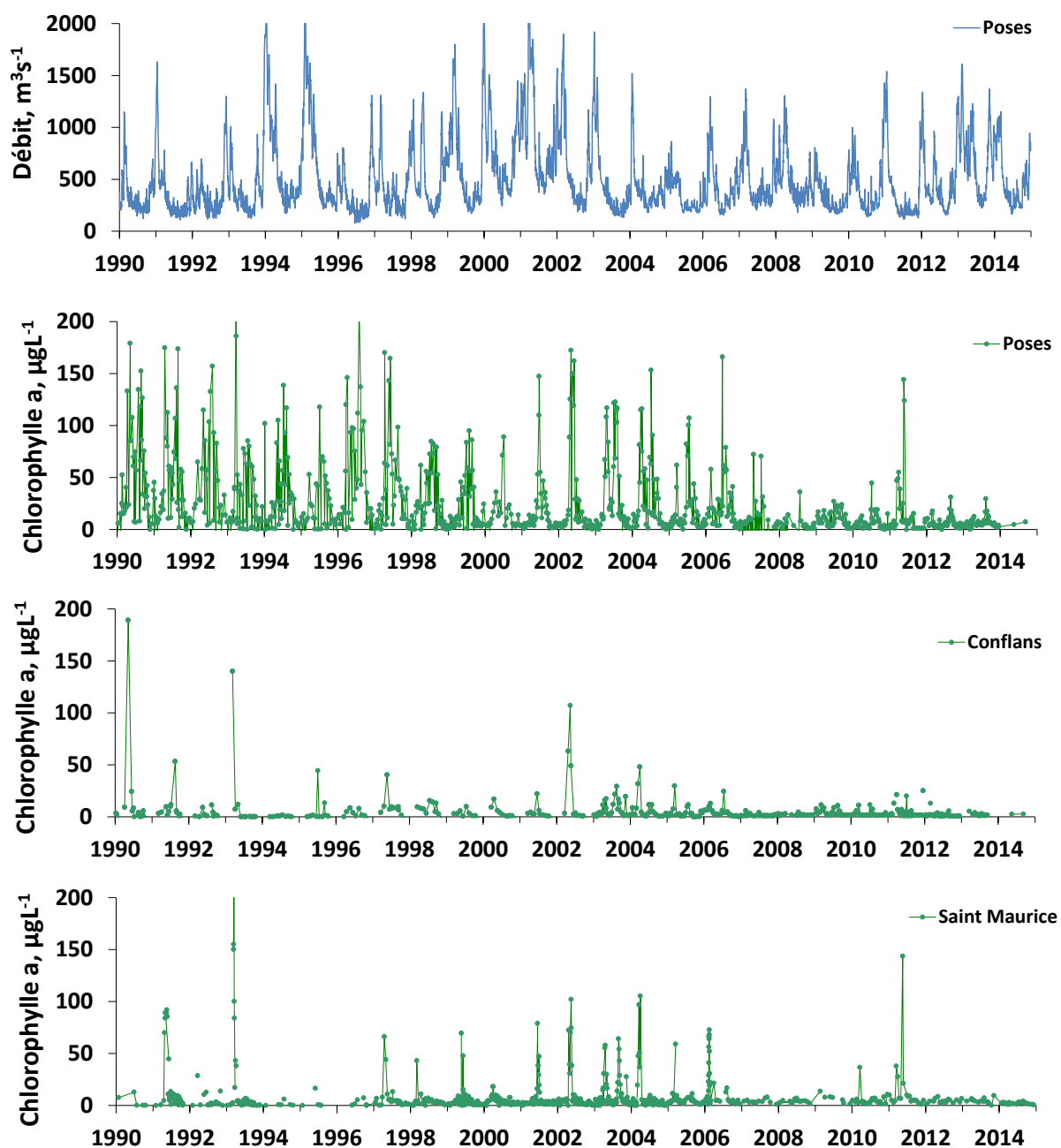


Figure 7-1 Evolution du suivi à long terme du débit à Poses et variations interannuelles de chlorophylle a à trois stations de mesure (de haut en bas : Poses et Conflans Saint Honorine en Seine et Saint Maurice en Marne)

7.2.2. Le rôle limitant du phosphore

Des mesures effectuées à l'amont du réseau hydrographique de la Seine ont montré que le phosphore constitue l'élément limitant principal de la croissance algale (Gamier et al. 1995), et

que nous avons confirmée en 2013 (Figure 7.2).

En utilisant la méthode de traçage radioactif (^{14}C) selon la méthode de (Steeman-Neilsen 1952), sur des échantillons de rivière dans une gamme de concentrations en oPO_4 , Blanchouin (2013) a montré en effet une limitation du phosphore de 35% sur une eau prélevée à St Maurice au début mai 2013.

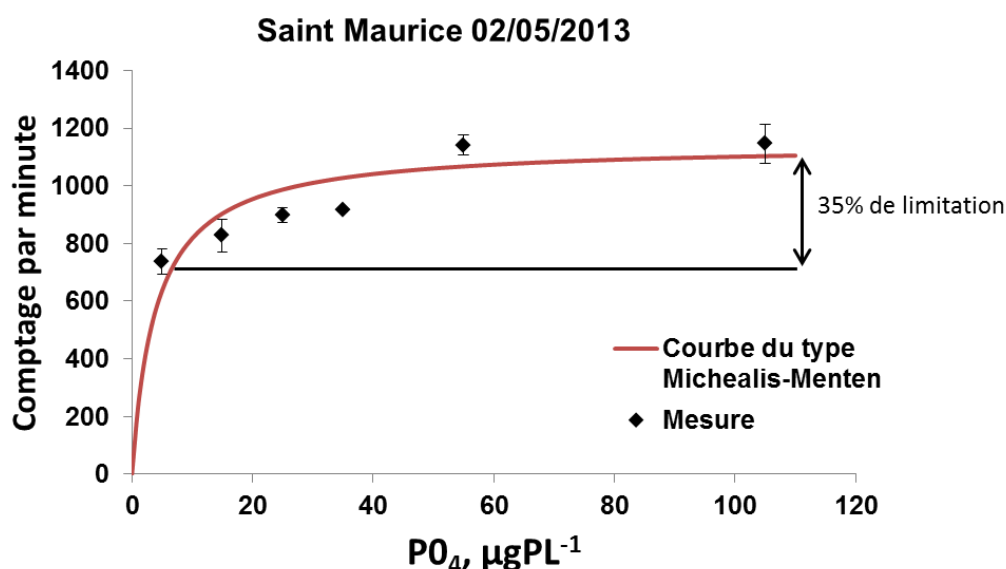


Figure 7-2 Résultats d'une expérience de limitation par le phosphore. L'activité algale est exprimée en cpm (coup par minute correspondant au carbone radioactif incorporé par les algues par photosynthèse dans une gamme croissante de concentration en oPO_4). Le pourcentage obtenu par le rapport des cpm sur une eau sans ajout et les valeurs du plateau aux plus fortes concentrations en oPO_4 correspond à la limitation, ici 35% pour une eau de St Maurice le 2 mai 2013.

On s'attend donc à une réponse de la dynamique des blooms algaux un contexte de réduction des apports phosphorés depuis le début des années 2000.

La fréquence des blooms a en effet diminué et le développement phytoplanctonique a même disparu entre les années 2007 et 2010 dans le cas de la Marne à la station Saint Maurice et en Seine à la station Conflans (Figure 7.1). Les niveaux généraux de la chlorophylle semblent également plus faibles en Basse Seine depuis les années 2007 (Figure 7.1).

7.2.3. Observations en profil longitudinal de la dynamique algale

Dans la Marne, aucun bloom n'ayant été observé durant les années 2007, 2008 et 2009, on aurait pu croire que la diminution de la contamination en phosphore avait permis de supprimer le phénomène (Figure 7.3). Mais l'observation d'efflorescences en 2010 autour de $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ de chlorophylle a totale et extrêmement intenses en 2011, dominées par des espèces différentes

des années précédentes, oblige à plus de prudence dans notre diagnostic. En effet, des concentrations en chlorophylle a totale (incluant les phaeopigments), jusqu'à $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été observées lors de cet épisode, des niveaux qui n'avaient pas été observées depuis les années 1990 en période de bas débits. Les apports ponctuels par les stations d'épuration étaient alors élevés, avant l'abolition des polyphosphates dans les lessives vers 1992, et les améliorations successives des traitements du phosphore en stations d'épuration (Billen et al. 1999; Garnier et al. 2005).

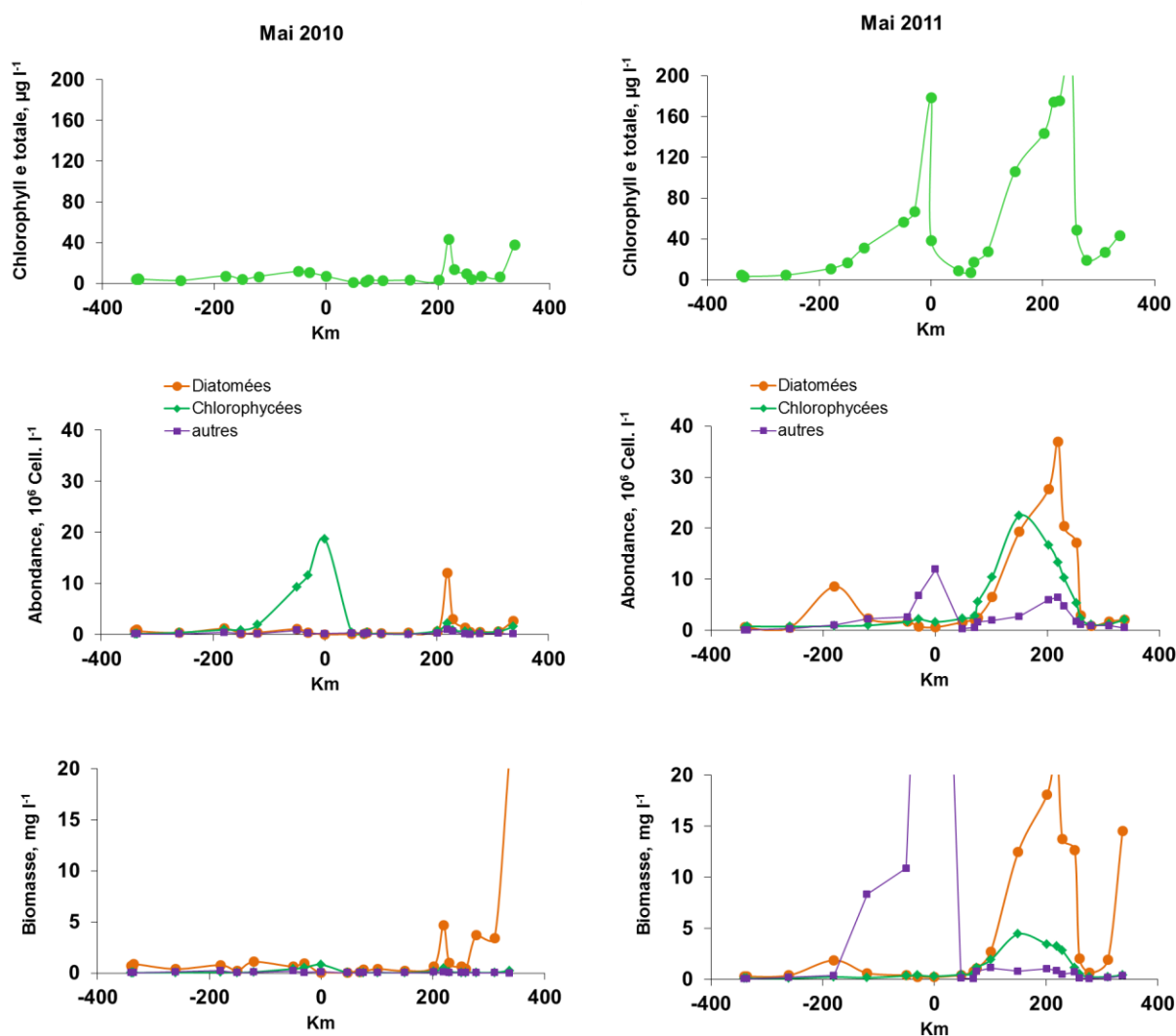


Figure 7-3 Variations longitudinales des concentrations en chlorophylle de l'aval du Réservoir Marne (km -350) à St Maurice et de Paris à l'estuaire de Seine, à Tancarville (km +350). Le km 50 correspond à l'aval d'Achères (haut). Abondance totale du phytoplancton (10^6 cellules L^{-1}) des principaux groupes du phytoplancton et biomasse de ces mêmes groupes (mg L^{-1} en poids frais). Comparaison des profils de mai 2010 et 2011, avec des débits respectifs de 282 et $184 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$

Les principaux groupes algaux sont dominés par les chlorophycées et les diatomées, ainsi que nous l'avait montré Garnier et al. (1995) dès le début des années 1990, (Figure 7.3). En 2011, le groupe nommé « autres » est particulièrement bien représenté par les Dinoflagellés (genre *Peridinium*, de grande taille, ce qui explique l'importante biomasse, cf. courbe violette) dominant

à l'amont (Neuilly et St Maurice) alors qu'en 2010, ce groupe « autres » comporte surtout des Cryptophycées (bien développées à l'aval, Vernon et Poses) et des Cyanobactéries.

En examinant les débits de printemps, il apparaît clairement que ceux de l'année 2011 ont été les plus faibles des années précédentes, de fin mars à début juin (Figure 7.4). Les restitutions par les barrages ont ensuite permis de maintenir les débits aux niveaux de ceux de l'année 2010 déjà relativement bas. La conjonction des bas débits et d'une température élevée ont certainement favorisé le développement du phytoplancton, bien que la température ne semble pas le facteur dominant si l'on considère les valeurs relativement élevées en 2007 (Figure 7.4).

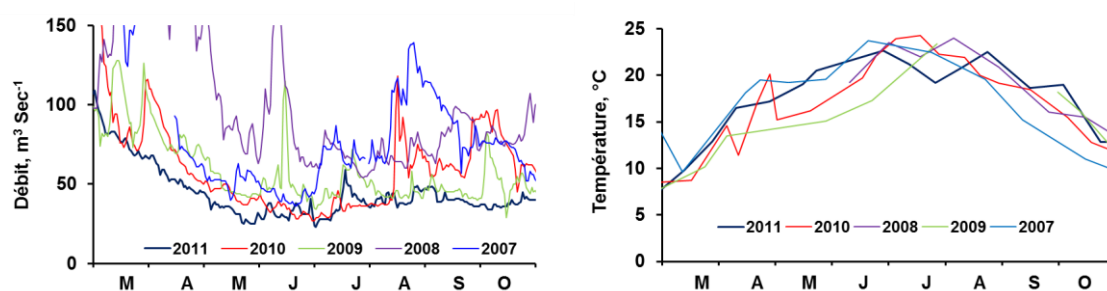


Figure 7-4 Variations des débits (à gauche) et des températures (à droite) pour les mois de mars à octobre entre 2007 et 2011 à l'exutoire de la Marne.

7.3. Le modèle Seneque-Riverstrahler:

7.3.1. Principe généraux du modèle

Le modèle Seneque-Riverstrahler, mis au point dans les années 1990 (Billen et al. 1994 ; Garnier et al. 1995) permettait à l'époque de bien prévoir les blooms algaux récurrents au printemps en amont et en aval de Paris. Les épisodes beaucoup plus erratiques qui caractérisent aujourd'hui la nouvelle dynamique du phytoplancton en Seine sont moins bien simulé par le modèle (Thieu et al. 2010; Passy et al. 2013) dans un contexte de changements profonds de la qualité de l'eau, sur une longue chronique. En particulier le modèle se révèle aujourd'hui incapable de prévoir la baisse du niveau des blooms et les fréquentes années sans bloom observées depuis quelques années. Nous allons dans ce chapitre, tester dans quelle mesure les nouvelles avancées dans la compréhension des processus d'adsorption du phosphore sur les matières en suspension ainsi que la détermination des nouvelles conditions d'apports ponctuels de l'agglomération parisienne (et plus généralement ceux du bassin dans son ensemble) permet d'améliorer la simulation des blooms algaux, et des concentrations en nutriments associés.

Il faut bien noter la difficulté d'une modélisation intégrale de la dynamique algale à l'échelle de tout un réseau hydrographique. Beaucoup de modèles, comme le modèle Prose à la base du **chapitre 5**, décrivent la dynamique algale dans un tronçon de rivière, et s'appuient sur la donnée de conditions aux limites bien renseignées (en l'occurrence les concentrations en phytoplancton au droit des usines d'eau potable installées sur la Seine et la Marne en amont de Paris, qui font l'objet d'un suivi régulier). Ces conditions aux limites contraignent de manière majeure la dynamique des algues dans le tronçon en aval, mais avec une description spatiale fine des tronçons en régime transitoire (Even et al. 2005; Vilmin 2014). Dans le cas du modèle Seneque-Riverstrahler, l'ambition est différente, puisqu'il s'agit de prévoir le développement algal dans l'ensemble du chevelu hydrographique, mais au pas de temps décadaire et avec une résolution spatiale des grands axes au km. Cette approche ne nécessite pas de conditions aux limites autres que celles qui définissent les apports diffus issus des sols du bassin versant (ce qui correspond pour les algues à une teneur basse d'ensemencement, et sans procédure de calage sur des données d'observations). Le modèle décrit en effet l'ensemble des cinétiques biologiques impliquées à partir de paramètres physiologiques déterminés de manière générique dans des études d'écophysiologie expérimentales.

7.3.2. Description du modèle Seneque-Riverstrahler

Mis au point dans le cadre du programme PIREN-Seine, le modèle Seneque-Riverstrahler (Billen et al. 1994; Garnier et al. 1995 ; Ruelland et al. 2007) est un modèle de réseau hydrographique générique décrivant de manière entièrement déterministe les processus biogéochimiques opérant au sein de la colonne d'eau de chaque tronçon de rivière, depuis les rivières d'ordre 1 aux grands axes fluviaux. Le modèle décrit le réseau hydrographique de n'importe quel système fluvial comme une combinaison de bassins et d'axes caractérisés par leur morphologie. Les flux d'eau traversant ce réseau correspondent au débit spécifique, discrétisé en débit de surface et en débit de base grâce au filtre récursif d'Eckhardt (Eckhardt 2008) (Figure 7.5). Le principe est de coupler ces débits transitant au travers du réseau hydrographique à un modèle décrivant les processus physiologiques des compartiments biologiques, et microbiologiques qui se déroulent au sein de la colonne d'eau et de son interface sédiment-eau. Les cinétiques de ces processus sont décrites par le modèle RIVE (Figure 7.6) détaillé dans (Garnier et al. 2002). Ce modèle permet le calcul des variations saisonnières et géographiques du débit sous ses deux composantes, de la qualité de l'eau et du fonctionnement écologique de l'ensemble du réseau hydrographique, en fonction des seules contraintes constituées par la morphologie du cours d'eau, les conditions météorologiques et climatiques, l'usage du sol du bassin versant et les rejets ponctuels d'eaux usées. Dans la Seine, il tient compte explicitement du fonctionnement des

trois principaux barrages réservoirs et leur gestion hydraulique est donc considérée parmi les contraintes du modèle (Garnier et al. 2000). Le même modèle RIVE est couplé à l'hydrologie de ces ouvrages.

Ce modèles des processus RIVE prend en compte les principaux processus concernant la transformation, l'élimination ou l'immobilisation des nutriments (C, N, P, Si, de même que l'oxygène) au cours de leurs transferts au sein du système hydrographique, dont la production primaire algale, et le broutage par le zooplancton, la dégradation aérobie ou anaérobie de la matière organique par les bactéries planctoniques et benthiques, la nitrification, la dénitrification, l'adsorption et la désorption du phosphore sont explicitement décrits et calculés. Les contraintes nutritionnelles au modèle sont celles des nutriments d'origine diffuse et ponctuelle issus des activités humaines. Aux sources diffuses sont associées des concentrations de surface et sous racinaires d'azote, de phosphore, de silicium et de carbone, comprenant des concentrations faibles d'ensemencement des variables biologiques (algues, bactéries, zooplancton). Les sources ponctuelles correspondent aux rejets des stations d'épuration et des industries précisément géo-localisés sur le réseau hydrographique.

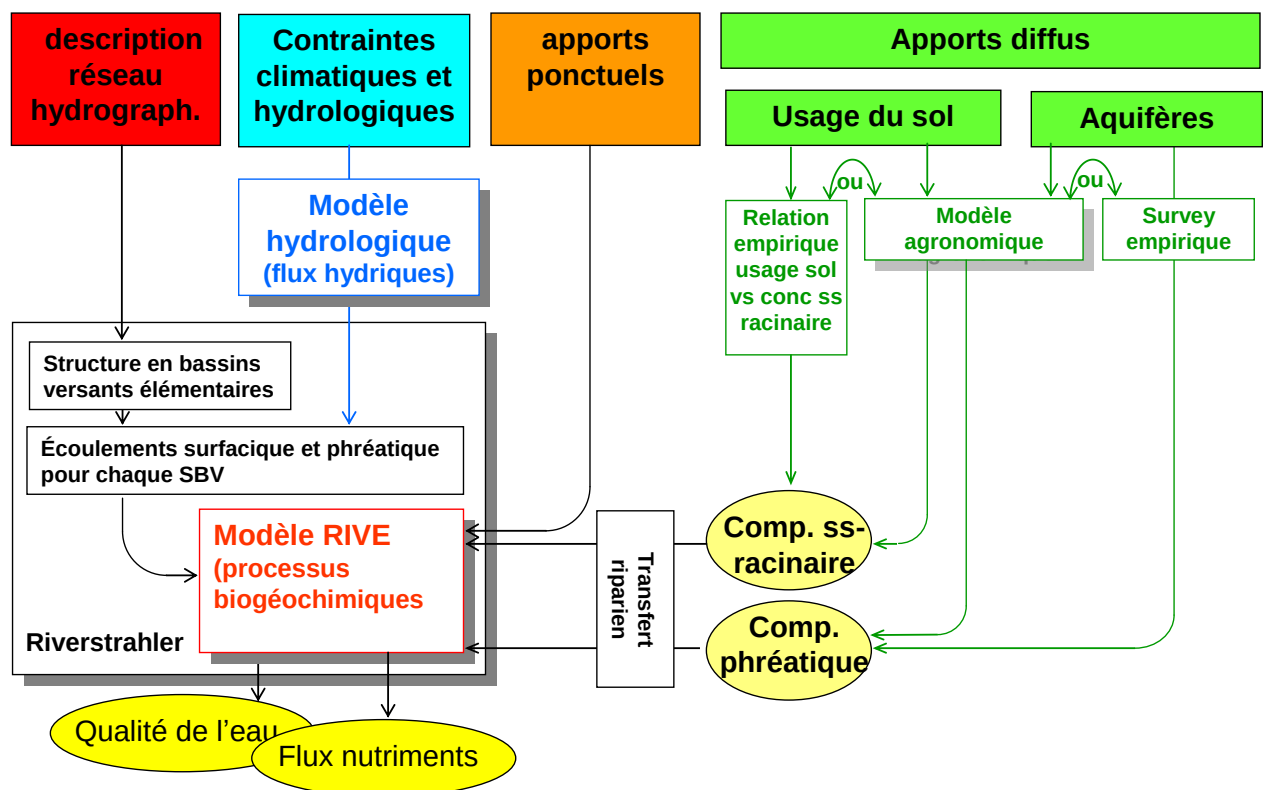


Figure 7-5 Schéma de principe du fonctionnement du modèle Senèque Riverstrahler. Le modèle hydrologique correspond au filtre récursif d'Eckhardt (Eckhardt 2008)

Les variables prises en compte dans le modèle sont l'oxygène, le carbone organique dissous et particulaire, les formes de l'azote, du phosphore et de la silice ainsi que les algues, les bactéries, et le zooplancton). Le modèle Seneque Riverstrahler permet de simuler le développement de trois principaux groupes d'algues planctoniques se développant dans des eaux douces :

- Les diatomées sont des algues brunes eucaryotes, unicellulaires ou coloniales, caractérisées par la présence d'une enveloppe externe siliceuse transparente et rigide appelée frustule. Elles sont adaptées à des eaux turbulentes et aux périodes plus froides (printemps et automne).
- Les chlorophycées ou algues vertes sont aussi des organismes eucaryotes unicellulaires ou coloniaux, parfois flagellés. Elles ont, en général, un optimum de température plus élevé que les diatomées, et dépourvues de frustule siliceux, elles apparaissent généralement après les développements des diatomées quand la silice peut devenir limitante.
- Les cyanobactéries ou algues bleues sont des organismes procaryotes photosynthétiques. Elles se développent dans les eaux profondes, tièdes, calmes et riches en nutriments. Les Dinoflagellés, dominants en 2011, ne sont pas représentés dans le modèle.

Ces trois principaux groupes forment ensemble la biomasse algale caractérisée par la concentration en Chlorophylle a (cf. Figure 7.3).

La dynamique de croissance et de mortalité des groupes algaux est représentée selon le modèle Aquaphy (Lancelot et al. 1991) auquel s'ajoute une représentation de l'excrétion phytoplanctonique (Garnier et al. 1998) et du broutage par le zooplancton (Garnier and Billen 1994) et la filtration par les lamellibranches (Akopian et al. 2004)(Figure 7.6). Les relations cinétiques et la valeur des paramètres utilisées sont rassemblées dans le tableau 7.1.

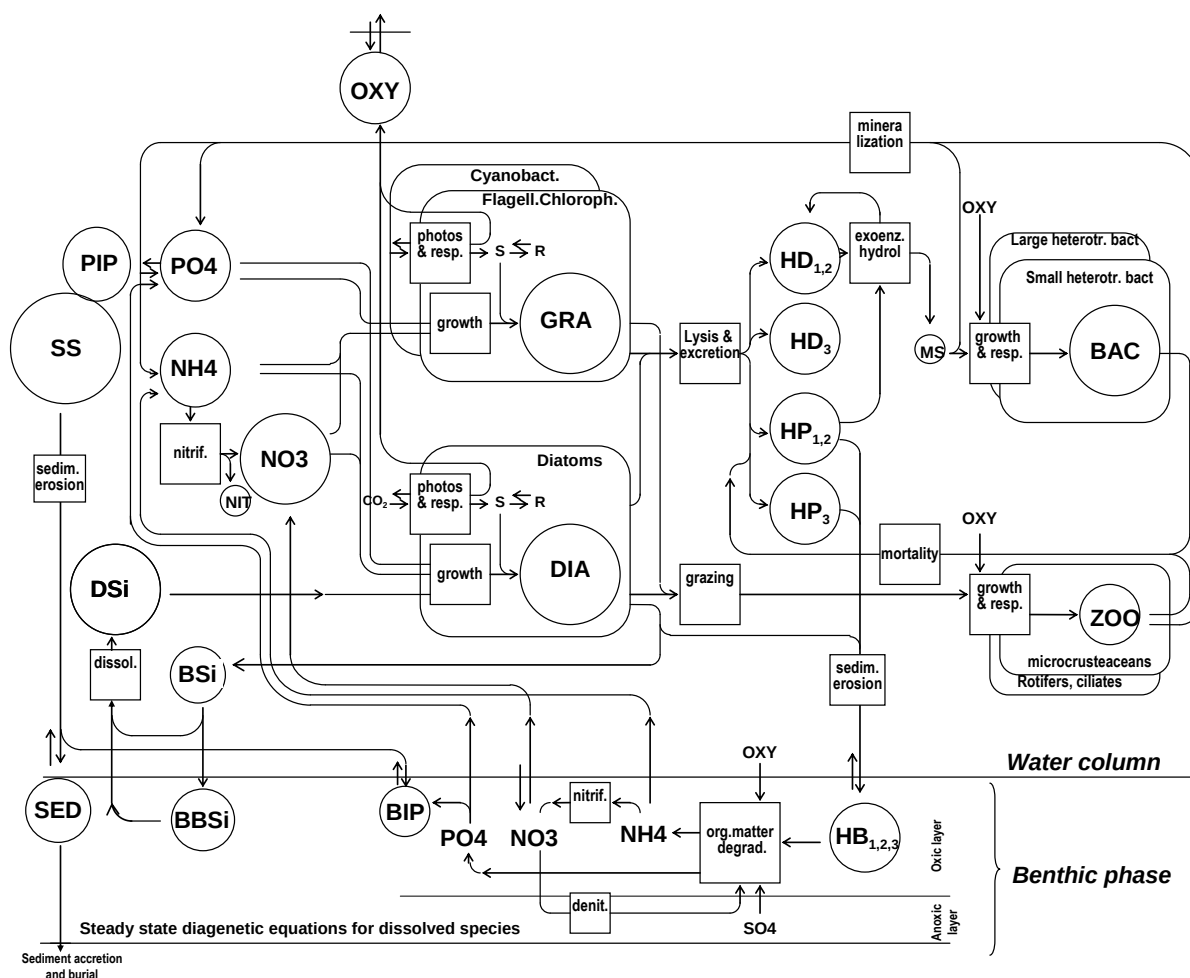


Figure 7-6 Schéma des processus biogéochimiques RIVE pris en compte dans le modèle Seneque-Riverstrahler.

(BIP, PIP et PO4 : phosphore inorganique benthique, phosphore inorganique particulaire et orthophosphates ; NH4, NO3 : ammonium et nitrate ; DSi : silice dissoute, BSi : silice biogénique, BBSi : silice benthique biogénique; ZOO : zooplancton ou prédateurs planctoniques, DIA : diatomées, GRA : chlorophycées, BAC : bactéries hétérotrophes, HP : matière organique particulaire, HD : matière organique dissoute, HB : matière organique benthique, SS : matières en suspension, SED : matière particulaire déposée)

Tableau 7-1 Cinétique des processus liés à la dynamique algale dans Seneque-Riverstrahler

Process	kinetic expression	Parameters					
phytoplankton dynamics			Meaning	Diatoms	Chloro	Cyano	Units
Photosynthesis (phot)	kmax (1-exp(-α I/kmax)) PHY	kmax*	maximal rate of photosynth.	0.2	0.25	0.1	h ⁻¹
		α	initial slope of P/I curve	0.0012	0.0012		h ⁻¹ (μE. m ⁻² s ⁻¹) ⁻¹
reserves synthesis	srmax M(S/PHY,Ks) PHY	srmax*	max. rate of reserve synthesis	0.15	0.20	0.075	h ⁻¹
		Ks	1/2 saturation cst	0.06	0.06	0.06	
reserves catabolism	kcr R	kcr.*	rate of R catabolism	0.2	0.2	0.2	h ⁻¹
growth (phygrwth)	mufmax M(S/PHY,Ks) If PHY	mufmax	max. growth rate*	0.05	0.05	0.025	h ⁻¹
nutrient limitation factor	with If = M(PO ₄ ,Kpp) or M(NO ₃ +NH ₄ , Kpn) or M(SiO ₂ , KpSi)	Kpp	1/2 sat. cst for P uptake	15	62	62	μg P l ⁻¹
		Kpn	1/2 sat. cst for N uptake	14	14	14	μg N l ⁻¹
		KpSi	1/2 sat. cst for Si uptake	0.53	-	-	mgSiO ₂ l ⁻¹
respiration	maint PHY +ecbs phygrwth	maint* ecbs	maintenance coefficient. energetic cost of biosynthesis	0.002 0.5	0.002 0.5	0.002 0.5	h ⁻¹ -
excretion (phyex)	exp phot.+ exb PHY	exp exb	"income tax" excretion "property tax" excretion	0.0006 0.001	0.0006 0.001	0.0006 0.001	h ⁻¹ h ⁻¹
lysis (phyllys)	kdf + kdf (1+ vf)	kdf* vf +	mortality rate parasitic lysis factor	0.0075 0 / 20	0.015 0 / 20	0.015 0 / 20	h ⁻¹ -
phyto sedimentation	(vsphy/depth).PHY	vsphy	sinking rate	.006	.001	0.001	m h ⁻¹
NH ₄ uptake	phygrwth /cn NH ₄ /(NH ₄ +NO ₃)	cn	algal C:N ratio	7	7	7	g C(g N) ⁻¹
NO ₃ uptake	phygrwth /cn NO ₃ /(NH ₄ +NO ₃)						
PO ₄ uptake	phygrwth /cp	cp	algal C:P ratio	40	40	40	g C(g P) ⁻¹
SiO ₂ uptake	phygrwth /cSi	cSi	algal C:Si ratio	2	-	-	g C(g SiO ₂) ⁻¹
temperature dependency	p(T) = p(Topt).exp(-(T-Topt) ² / dti ²)	Topt	optimal temperature	21	37	37	°C
		dti	range of temperature	13	15	12	°C
zooplankton dynamics				Rotifers	cladocers		
ZOO growth (zoogwth)	μzox.M(PHY-PHYo),KPHY).ZOO	μzox KPHY PHYo	max. growth rate 1/2 sat cst to PHY threshold phyto conc.	0.025*	0.015		h ⁻¹
				0.4	0.4		mgC l ⁻¹
				0.025	0.025		mgC l ⁻¹
ZOO grazing	grmx.M((PHY-PHYo) KPHY).ZOO	grmx	max grazing rate	0.1*	0.05		h ⁻¹
ZOO mortality	kdz.ZOO	kdz	mortality rate	0.001*	0.001		h ⁻¹
temperature dependency	p(T) = p(Topt).exp(-(T-Topt) ² / dti ²)	Topt	optimal temperature	25	25		°C
		dti	range of temperature	10	10		°C
Lamellibranchs				Dreissena.			
Filtration rate		fmax	max filtration rate	0.0002*			m ³ ind ⁻¹ h ⁻¹
temperature dependency	p(T) = p(Topt).exp(-(T-Topt) ² / dti ²)	Topt	optimal temperature	25			°C
		dti	range of temperature	10			°C

7.3.3. Les données d'entrée du modèle

Hydrologie : la méthode du filtre récursif d'Eckhardt .

Le champ des débits spécifiques de chaque bassin versant élémentaire est calculé à partir des débits observés en une quinzaine de stations hydrologiques et séparé en débits superficiels et phréatiques par la méthode du filtre récursif d'Eckhardt (2005). Cette méthode permet la séparation de séries chronologiques réelles de débits journaliers en débits de base et débits de surface sans recours à un modèle de pluie-débit. Son principal avantage réside dans le fait qu'il n'y pas de perte d'information sur les débits totaux mesurés. En effet, il s'agit d'un filtre digital récursif d'hydrogrammes. Il sert à la partition du débit journalier en deux composantes (eq 7.1):

$$y_k = f_k + b_k \quad (7.1)$$

avec : y = débit total

f = écoulement superficiel

b = écoulement de base

k = indice de jour

Une structure théorique est développée pour les algorithmes filtres qui ont été construits sous l'hypothèse que le flux qui s'écoule depuis l'aquifère est linéairement proportionnel à son stockage d'eau souterraine. Cette hypothèse mène à une récession exponentielle du débit de base durant les périodes sans recharge de l'aquifère. La filtration de l'hydrogramme est basée sur l'idée que le débit de base, conceptuellement associé au flux d'eau sortant du stock souterrain, présente une plus faible constante de variation temporelle que l'écoulement superficiel. La méthode d'Eckardt propose la relation suivante entre le débit de base du jour j et celui du jour précédent $j-1$ (eq 7.2):

$$Q_{bj} = \frac{(1-BFI_{max}) \times a \times Q_{bj-1} + (1-a) \times BFI_{max} \times Q_{totj}}{1-a \times BFI_{max}} \quad (7.2)$$

avec :

- Q_{bj} le débit de base au jour j
- Q_{bj-1} le débit de base au jour $j - 1$
- Q_{totj} le débit total au jour j
- a le coefficient de tarissement de la nappe
- BFI_{max} le base flow index max soit la valeur maximale de l'index de débit de base

Pour le bassin de la Seine, BFI_{max} a été fixé à 0.25. Cette valeur a l'inconvénient d'être très arbitraire mais peu de mesures de terrain permettent de la fixer de façon certaine. Le paramètre a du filtre peut être déterminé par une analyse de récession des séquences de données journalières de débit dont les valeurs décroissent pendant au moins 5 jours consécutifs :

$$y_{k-3} > y_{k-2} > y_{k-1} > y_k > y_{k+1} > y_{k+2}$$

On considère que ces séquences fournissent l'estimation du taux de décharge souterraine :

$$y_{k+1} = a y_k$$

Apports diffus :

La typologie des zones agro-hydro-écologiques du bassin de la Seine et les valeurs associées de concentrations en nutriments dans les eaux sous-racinaires et phréatiques sont définies par Thieu et al. (2009). En ce qui concerne les nitrates, les concentrations de lixiviation sont calculées à partir du calcul du surplus régional sur les terres arables et sur les prairies respectivement (Billen et al. 2005).

Apports ponctuels :

Les valeurs de rejets des stations d'épuration du bassin sont fournies par la base de données Agence de l'eau Seine Normandie (AESN).

Le **découpage** du bassin utilisé pour la simulation comporte l'axe majeur de la Seine (axe en rouge) (de l'amont de la Seine à la commune de Brémur et Vaurois en passant par l'Aube, l'Yonne, la Marne, l'Oise, l'Eure et la Risle, jusqu'à son exutoire au Havre).

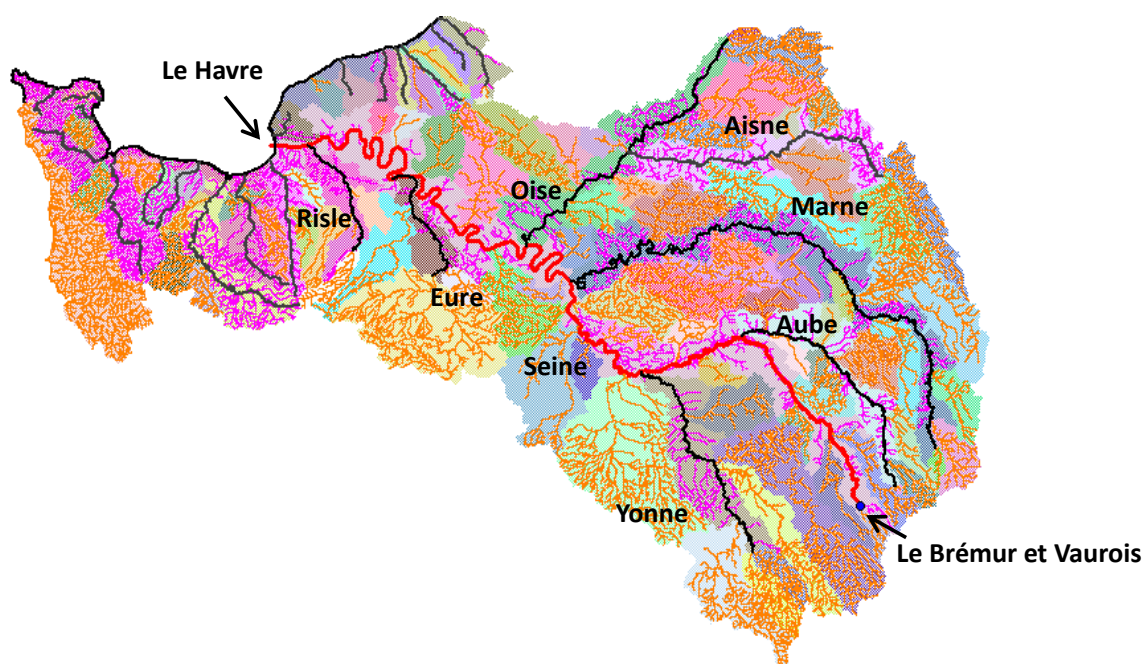


Figure 7-7 Découpage utilisé pour les simulations du développement du phytoplancton et des concentrations phosphorées dans l'axe Seine (axe rouge).

7.4. Application à la simulation des blooms algaux en Marne et en Basse Seine

Nous explorons ici les performances du modèle Seneque-Riverstrahler en matière de simulation des blooms algaux en Marne et en Basse Seine.

Nous avons montré dans le **Chapitre 6** que les paramètres de l'adsorption des phosphates retenus dans les versions précédentes de Seneque-Riverstrahler ($0.0055 \text{ mgP.mg}^{-1}\text{MES}$ soit $0.18 \text{ }\mu\text{molP.mg}^{-1}\text{MES}$ pour le Pac et 0.68 mgP.L^{-1} soit $22 \text{ }\mu\text{molP.L}^{-1}$ pour le Kps d'après les mesures sur les matières en suspension du début des années 2000 (Billen et al., 2007b) devaient être revues à la lumière de nos mesures récentes ($0.1 \text{ }\mu\text{molP.mg}^{-1}\text{MES}$ ($0.003 \text{ mgP.mg}^{-1}\text{MES}$) pour le Pac et $1.3 \text{ }\mu\text{molP.L}^{-1}$ (0.04 mgP.L^{-1}) pour le Kps). Ce changement des valeurs des paramètres peut résulter de la généralisation du traitement du phosphore en station d'épuration dans l'ensemble du bassin qui aurait augmenté le pouvoir d'adsorption des matières en suspension dans le réseau hydrographique de la Seine. Les traitements du phosphore utilisent en effet, entre autres du chlorure ferrique, susceptible de modifier la dynamique du phosphore (cf. **chapitre 6**).

7.4.1. Simulation de la dynamique annuelle

Pour étudier la sensibilité du modèle aux paramètres d'adsorption, nous avons choisi de simuler le développement algal, à l'échelle annuelle pour une année sans bloom (2012) et une année avec bloom (2011) en testant 4 couples de paramètres ayant des valeurs proches des valeurs moyennes amont-aval SAV (Pac = $0.1 \pm 0.04 \text{ }\mu\text{molP.mg}^{-1}\text{MES}$; Kps = $1.3 \pm 1.7 \text{ }\mu\text{molP.L}^{-1}$) cf. **Chapitre 6** et Tableau 7.2.

Tableau 7.2. Valeurs des couples de paramètres explorés autour des valeurs moyennes * valeurs utilisées de cette étude (**Chapitre 6**).

Pac, $\mu\text{molP.mg}^{-1}\text{MES}$	Kps, $\mu\text{molP.L}^{-1}$
0.1*	1*
0.1	2.5
0.18	1
0.18	2.5

Les variations saisonnières de la chlorophylle a, des orthophosphates et du phosphore total ont été simulées par le modèle pour l'année sans bloom 2012 et l'année avec bloom 2011. Les résultats sont comparés avec les observations à la Station Saint Maurice (en amont de la confluence Marne–Seine) (Figure 7.8) et à Poses (en Seine) (Figure 7.9)

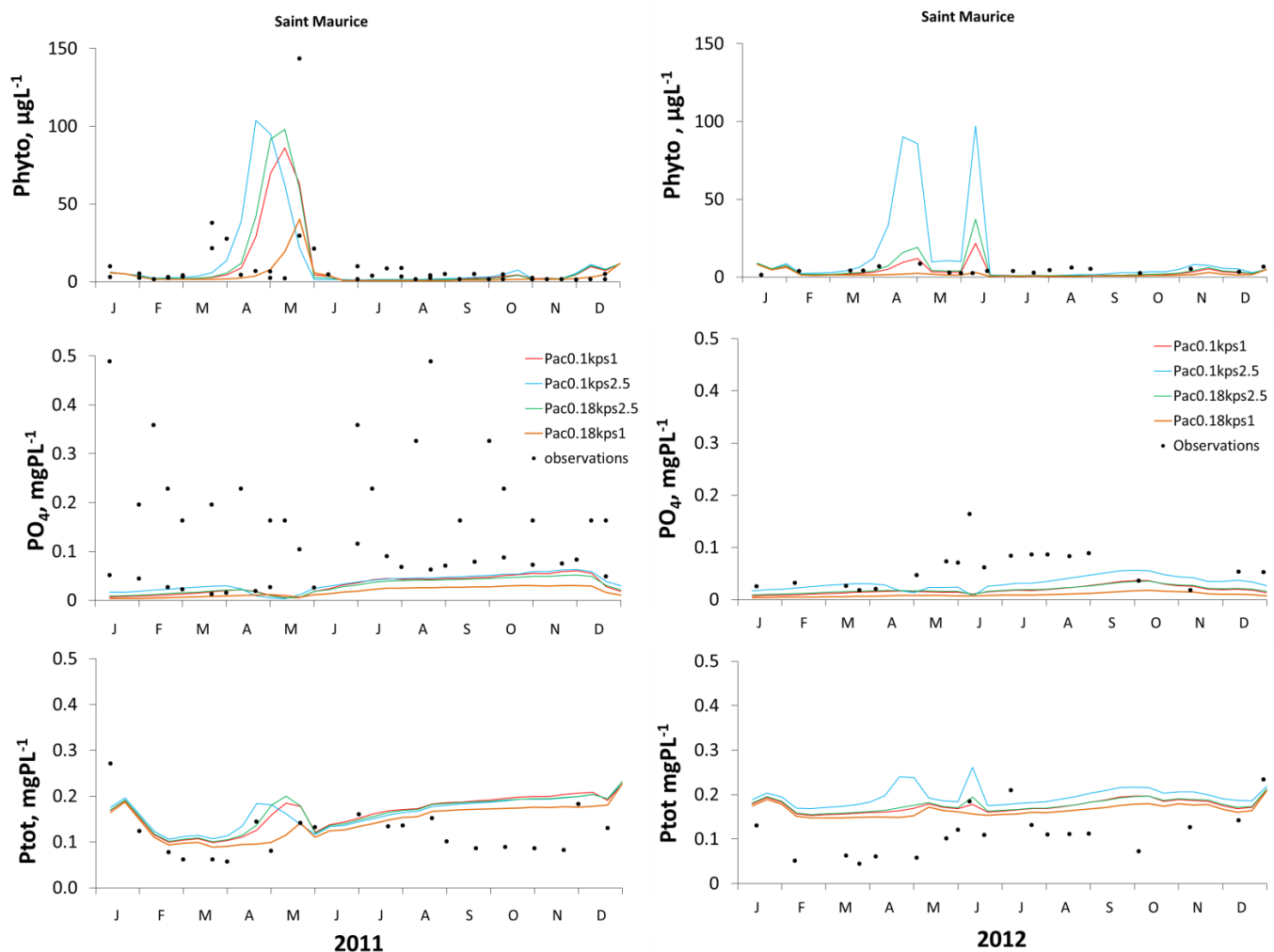


Figure 7-8 Simulations des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates et phosphore total à Saint Maurice en 2011 (année avec bloom, à gauche) et 2012 (année sans bloom, à droite), avec les différents couples de paramètres Pac et Kps.

Les résultats montrent qu'avec les deux couples Pac 0.1 $\mu\text{molP.mgMES}^{-1}$, Kps 1 μmolPL^{-1} et Pac 0.18, Kps 1 on parvient à simuler l'absence de blooms en 2012 et qu'en présence de bloom, le couple Pac 0.1 et Kps 1 simule mieux le phasage du pic, même s'il sous-estime son amplitude par rapport aux observations. Il semble donc que le couple Pac 0.1 et Kps 1 arrive à satisfaire au mieux les observations pour les deux années contrastées. Les résultats des simulations pour les concentrations en orthophosphates et phosphore total sont assez proches pour toutes les valeurs de paramètres.

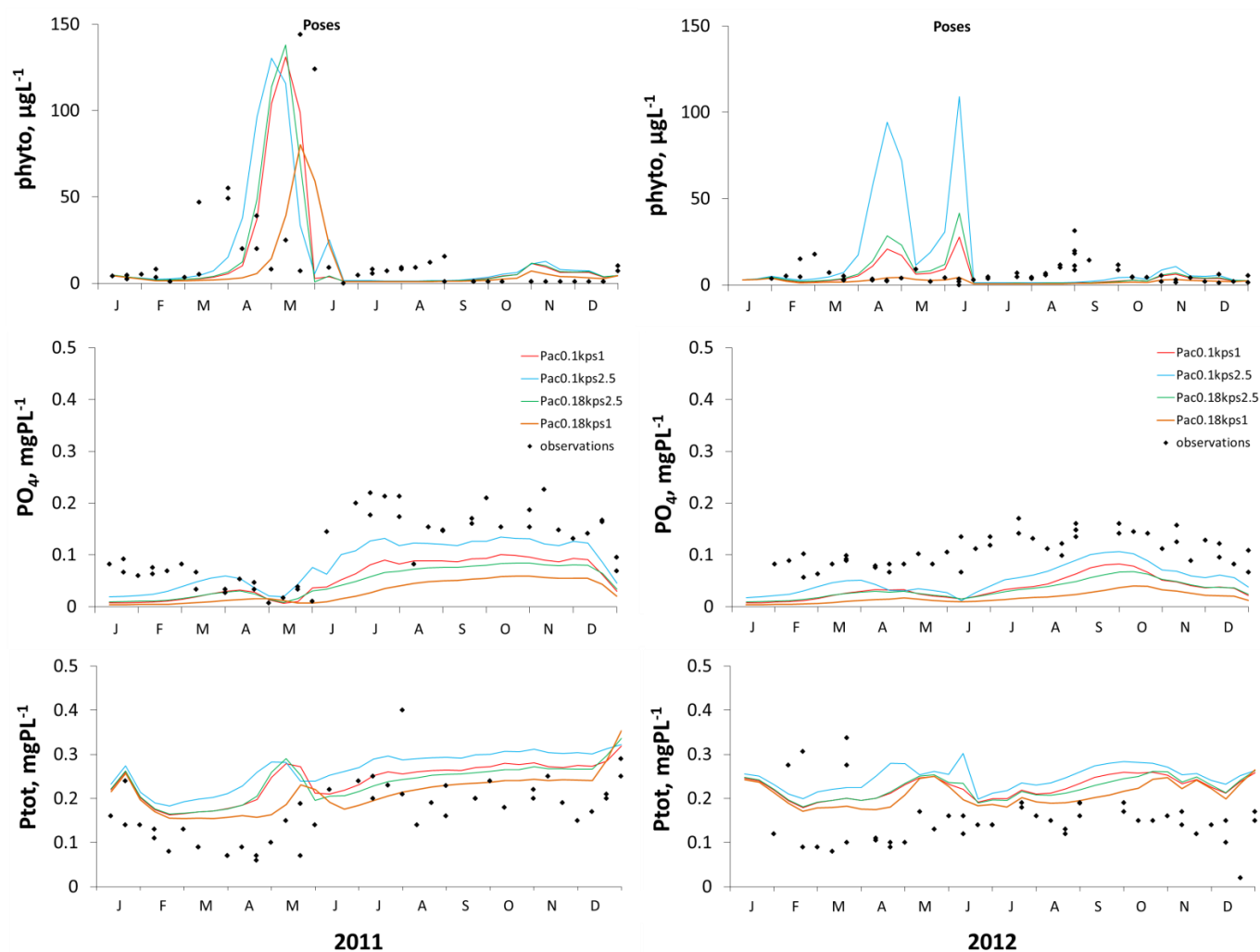


Figure 7-9 Simulations des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates et phosphore total à Poses en 2012 (année sans bloom, à droite) et en 2011 (année avec bloom, à gauche), avec les différents couples de paramètres Pac et Kps.

Dans le cas de Poses, les résultats de simulation du couple Pac 0.1 et Kps 1 reproduisent bien les observations pour l'année 2011 et 2012. Le modèle arrive donc à simuler correctement les pics algaux tant dans leur phasage temporel que dans leur amplitude.

Cet exercice valide donc le choix du couple de valeurs des paramètres d'adsorption $\text{Pac} = 0.1 \mu\text{molP.mgMES}^{-1}$ et $\text{Kps} = 1 \mu\text{molP.L}^{-1}$, qui correspond aux mesures effectuées en amont et en aval de la zone d'influence de la station d'épuration SAV.

7.4.2. Simulation de la dynamique inter-annuelle du phytoplancton, du phosphore et de la silice

Le modèle a alors été appliqué à la simulation de l'ensemble de la chronique 2000-2014, en utilisant ces nouveaux paramètres d'adsorption ($P_{ac} = 0.1 \mu\text{molP.mgMES}^{-1}$ et $K_{ps} = 1.3 \mu\text{molPL}^{-1}$). Les résultats aux stations Saint Maurice et Poses sont montrées à la figure 7.10 et 7.11. La simulation avec les paramètres de l'ancienne version est également présentée pour comparaison.

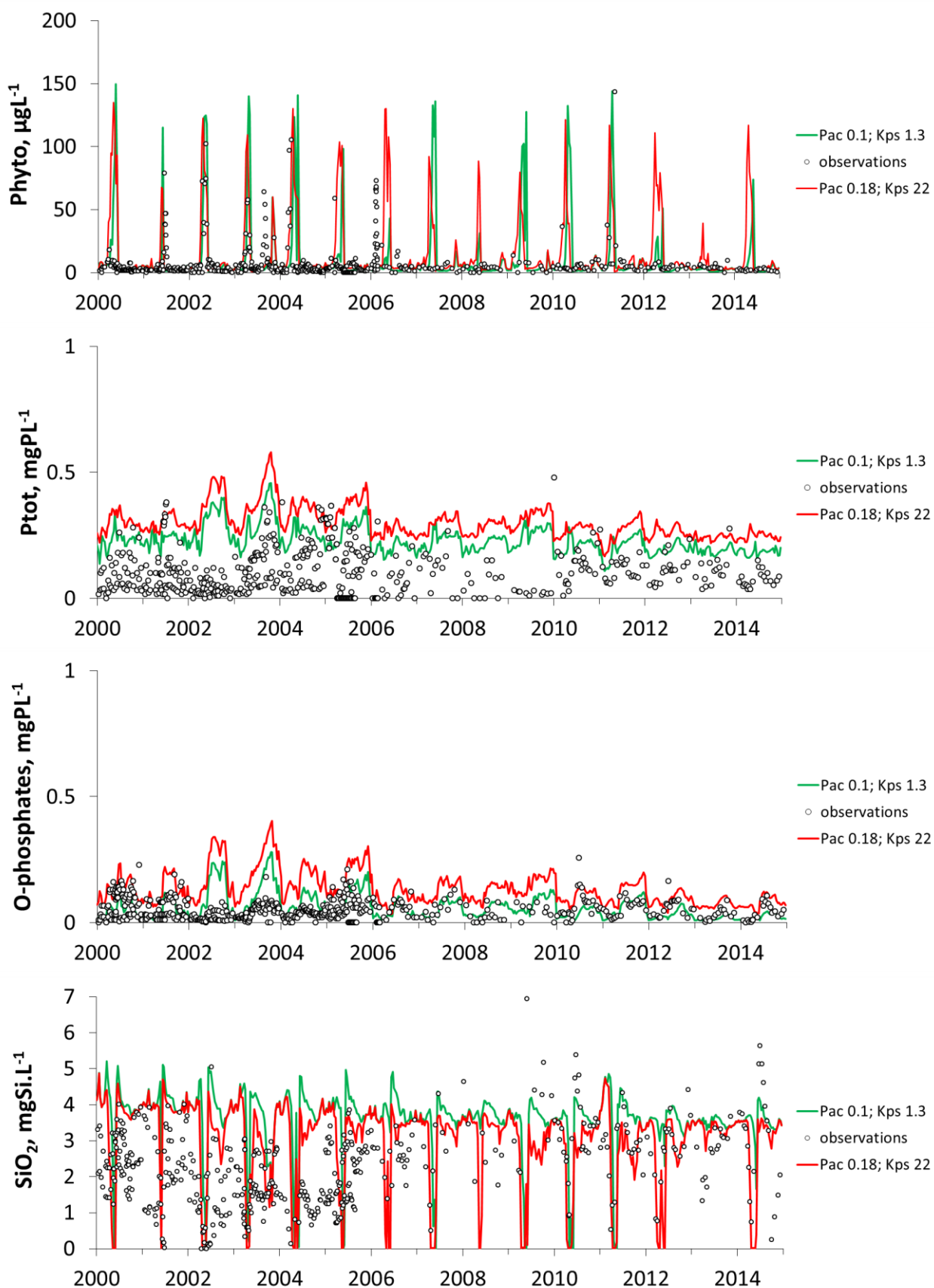


Figure 7-10 Comparaison de la simulation des variations interannuelles (2000-2014) des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates, phosphore total et silice à Saint Maurice, avec anciens (en rouge) et les nouveaux (en vert) couples de paramètres Pac et Kps.

Le modèle simule effectivement des pics algaux dont le phasage temporel est assez correct pour la période 2000-2006 à Saint Maurice (Figure 7.10). Généralement, le début des pics pour les simulations avec les nouveaux paramètres est retardé par rapport aux anciens paramètres. Deux pics algaux sont prévus par le modèle en 2003, comme observé. Pour les années 2006, 2007 et 2014, l'accord est mal réalisé : le pic algal prévu en 2006 est trop tardif ; en 2007 et 2014, le modèle prévoit un bloom, là où les observations n'en montrent pas la trace. D'autre part, l'amplitude des pics algaux est surestimée par rapport aux observations sauf pour l'année 2011 où le bloom est en accord avec les observations.

Toutefois, une amélioration dans la simulation de la chlorophylle totale avec les nouveaux paramètres réside dans le fait qu'on ne simule presque plus de pics en 2013 et que les blooms prévus en 2008 et 2012 sont amoindris en intensité (Figure 7.10). Les performances du modèle Seneque-Riverstrahler en termes de simulation des concentrations en orthophosphates et phosphore total avec ces nouveaux paramètres sont nettement améliorées par rapport aux anciens paramètres, même si les simulations ont tendances à surestimer les valeurs observées.

Dans le cas des simulations à Poses, la tendance générale des pics est à la sous-estimation des observations, sauf dans les cas des années 2007, 2008 et 2014 pour lesquelles le modèle surestime, comme à St Maurice, les observations lors des blooms (Figure 7.11).

Les variations de concentrations en silice sont le reflet de la consommation par les diatomées, mieux simulées à Poses qu'à St Maurice (Figures 7.10 et 7.11). Il est possible que la consommation de la silice plus importante à St Maurice que ce qui est simulé soit liée à des processus de consommation par des diatomées benthiques, non prise en compte dans le modèle RIVE des processus (Flipo et al. 2004).

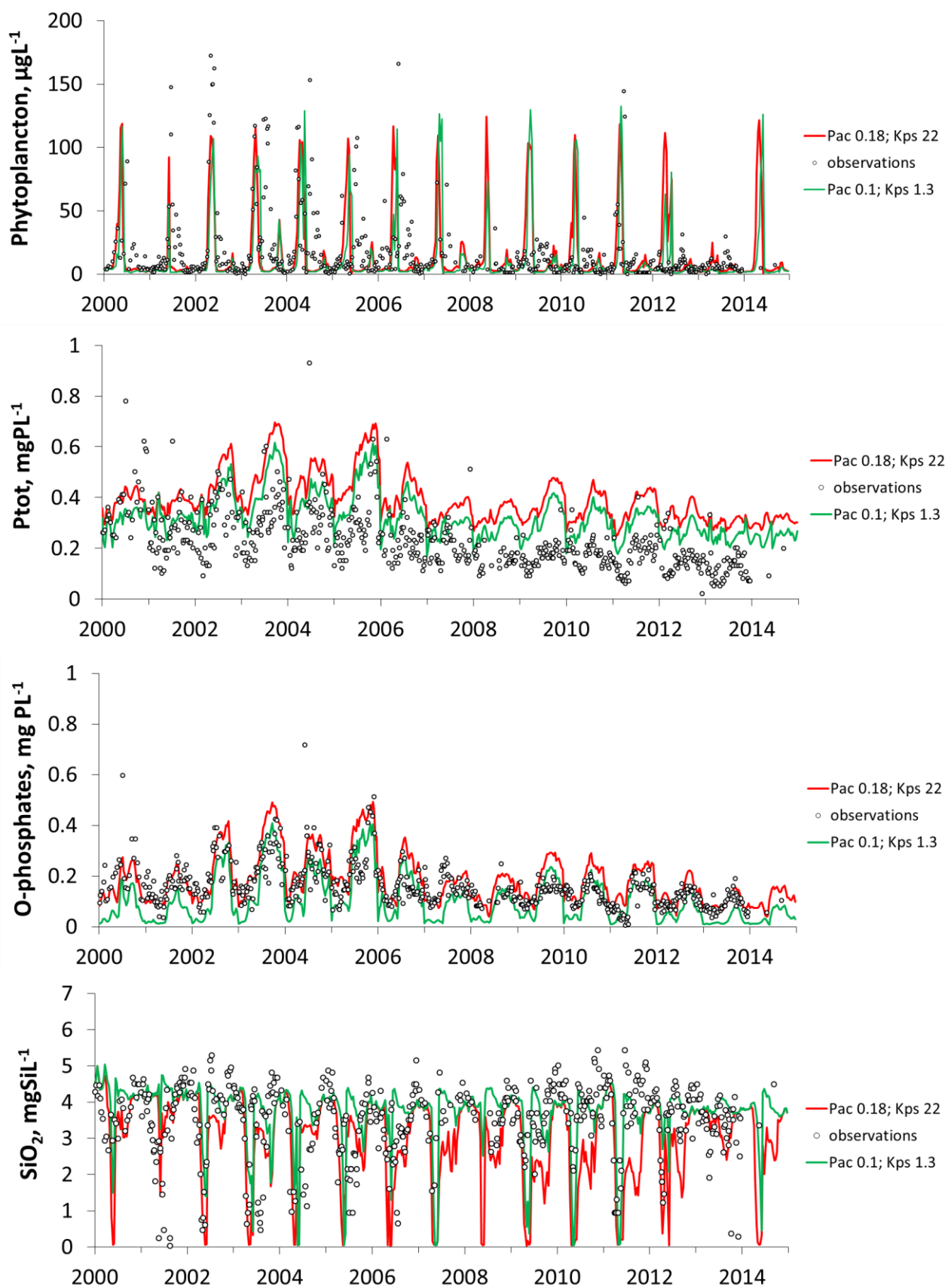


Figure 7-11 Comparaison de la simulation des variations interannuelles des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates, phosphore total et silice à Poses, avec anciens (en rouge) et les nouveaux (en vert) couples de paramètres Pac et Kps.

Même après révision des paramètres d'adsorption des phosphates, il apparaît que les performances du modèle Seneque-Riverstrahler, ne soient pas encore optimales, à moins que l'acquisition des données ne soient par ailleurs pas assez fréquentes pour saisir des pics fugaces dans un contexte de limitation épisodique par le phosphore. C'est dans les conditions non limitantes de Poses que (Figure 7.12), les écarts entre les simulations et les observations sont les plus faibles pour les phosphates à la différence de l'amont (St Maurice) (Figure 7.13) où la limitation par le phosphore est observée; la basse Seine est en effet sous influence des effluents de l'agglomération parisienne qui malgré un traitement poussé, contribuent à une augmentation des concentrations en phosphates (entre 0 et 80 $\mu\text{gP-PO}_4$ à l'amont dans l'axe Marne et de 50 à 200 $\mu\text{gP-PO}_4$ en basse Seine).

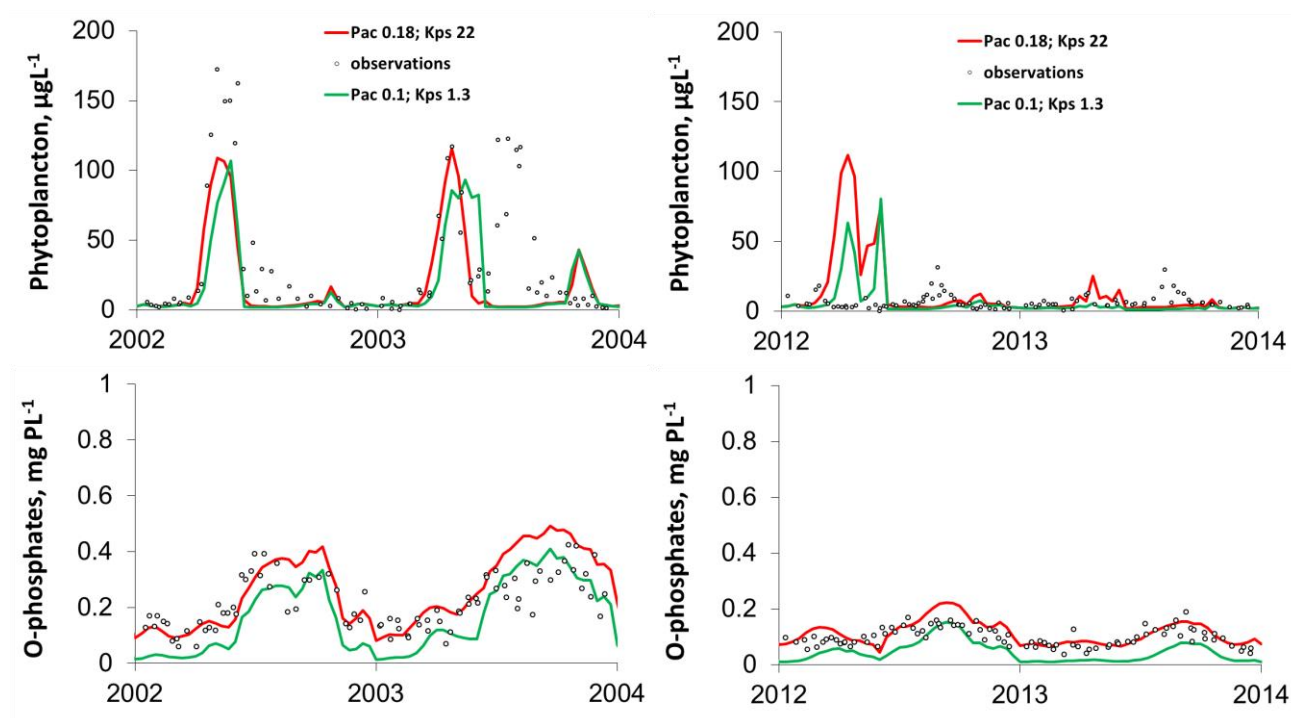


Figure 7-12 Comparaisons des valeurs observées et simulées avec les nouveaux (en vert) et les anciens (en rouge) couples de paramètres d'adsorption en phytoplancton et orthophosphates pour les périodes (2002-2004) et (2012-2014) à Poses.

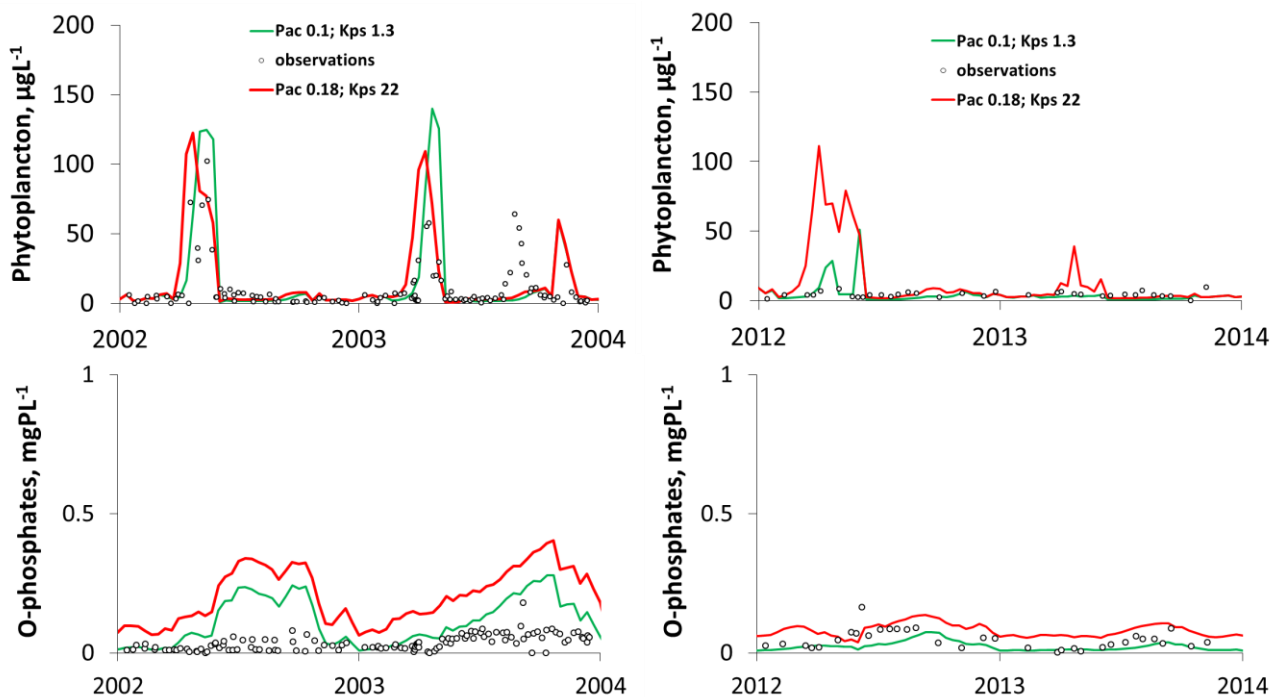


Figure 7-13 Comparaisons des valeurs observées et simulées avec les nouveaux (en vert) et les anciens (en rouge) couples de paramètres d'adsorption en phytoplancton et orthophosphates pour les périodes (2002-2004) et (2012-2014) à Saint Maurice.

7.5. Conclusions et perspectives

L'introduction dans le modèle Seneque-Riverstrahler des nouveaux paramètres d'adsorption des phosphates déterminés expérimentalement n'est pas sans conséquence sur les performances du modèle en matière de simulation des blooms algaux, qui se révèle très sensible à ces paramètres. Si le modèle est assez performant pour simuler le timing du bloom lorsque celui-ci a effectivement lieu au cours de la période 2000-2014, et voit ses performances améliorées par rapport à celles correspondant aux anciennes valeurs des paramètres d'adsorption, il est cependant encore en défaut en simulant un bloom lors de trois années qui n'en n'ont pas connu. Clairement, la description des processus pris en compte dans l'ensemble du réseau hydrographique n'est pas encore assez précise pour permettre une bonne simulation de la dynamique complexe du phytoplancton dans le réseau hydrographique de la Seine dans un contexte de limitation épisodique à l'amont. Avec des concentrations en orthophosphates proches de la limitation dans les secteurs amont, une modélisation précise de l'apparition des blooms algaux à l'échelle de tout le bassin versant reste cependant encore difficile actuellement avec les outils mécanistiques que nous avons développés, ne prenant pas en compte les adaptations des multiples espèces à ces nouvelles conditions, mais seulement trois groupes aux caractéristiques physiologiques moyennes.

L'acquisition des données de chlorophylle à haute résolution est importante pour identifier des pics simulés qui ne seraient pas observés sur des prélèvements à des fréquences de hebdomadaires à mensuelles.

Du point de vue de la modélisation, dans un contexte de limitation par le phosphore il serait certainement intéressant de prendre en compte des quotas cellulaire du phosphore, car les processus de mise en réserve du phosphore en condition de stress nutritionnel a déjà été signalé (Hellweger and Kianirad 2007; Baumert and Petzoldt 2008).

La détermination des paramètres de l'adsorption du phosphore pourrait être sans doute être poursuivie, mais il semble qu'une étape intéressante pourrait être la prise en compte d'une représentation spécifique du phosphore issu des effluents afin de différencier les paramètres d'adsorption que nous avons montré plus élevés que ceux déterminés à l'amont et l'aval dans la Marne et la Seine. Cette approche a été adoptée dès le début des années 1990 pour les bactéries hétérotrophes (Garnier et al. 1992), et plus récemment pour les bactéries nitrifiantes (Raimonet et al. 2015).

Enfin, dans un contexte de réduction de l'état trophique du réseau hydrographique, mais aussi d'une réduction des matières en suspension, une compétition entre le compartiment phytoplanctonique et phytobenthique et/ou macrophytiques puisse se mettre en place dans les rivières amont, modifiant ainsi les conditions aval sans que ce phénomène soit pris en compte dans la modélisation. De tels phénomènes ont souvent été observés dans les années 1980 suite aux mesures de restauration des milieux lacustres (Sand-Jensen and Borum 1991; Kwadrans et al. 1994).

Il existe en Europe une tendance générale à la diminution en nutriments azotés et phosphorés dans les rivières eutrophisées (en phosphore surtout) avec l'amélioration des traitements en stations d'épuration et les changements des pratiques agricoles (Romero et al. 2013; Bowes et al. 2011; Kronvang et al. 2005; Stalnacke et al. 2003) mais les réponses écologiques d'une oligotrophisation en rivière sont mal connues (Ibáñez et al. 2012). Aux Etats Unis, malgré des baisses significatives des concentrations en nutriments à de nombreuses rivières de 1975 à 1994, l'amélioration de l'état trophique n'est survenue qu'à seulement environ 25% des sites (Alexander and Smith 2006).

Conclusion Générale

La Seine constitue un site privilégié pour l'étude du cycle des nutriments et du métabolisme d'un fleuve. La qualité de l'eau y est fortement affectée par les activités anthropiques et les rejets des stations d'épurations, spécialement par les rejets de la plus grande station d'épuration Parisienne Seine Aval (SAV). En raison des enjeux de gestion et de l'objectif d'atteinte du bon état écologique des cours d'eau suite à l'application de la Directive Cadre Européenne sur l'eau, de nombreuses données de suivi de la qualité de l'eau sont disponibles. Des changements majeurs dans le traitement des eaux en station d'épuration par déphosphatation, nitrification et dénitrification sont intervenus depuis une dizaine d'années et ont contribué à améliorer la qualité des eaux superficielles. Depuis la fin des années 80, le programme de recherche PIREN Seine œuvre dans le développement d'une vision d'ensemble du fonctionnement du système formé par le réseau hydrographique de la Seine, son bassin versant et la société humaine qui l'investit (Meybeck et al. 1998). L'agence de l'eau Seine-Normandie (AESN) reste aussi une référence et une source indispensable de données du bassin de la Seine (qualité de l'eau, apports ponctuels, etc.). Dans ce contexte, l'objectif de ce travail a été de tirer parti des mesures du terrain fournies par les partenaires gestionnaires et celles que nous avons collectées, de réaliser des expérimentations en laboratoire et de mettre en œuvre divers modèles afin d'améliorer et de mettre à jour notre compréhension des processus biogéochimiques intervenant dans le système complexe qu'est celui du continuum aquatique de la Seine.

Notre étude a porté sur deux cycles, très importants pour le fonctionnement biogéochimique de la Seine, celui de l'azote et du phosphore. Ces deux cycles ont subi des changements majeurs suite à l'amélioration des dispositifs d'épuration des eaux usées de l'agglomération parisienne.

Notre stratégie d'observation de terrain a reposé sur la réalisation de profils longitudinaux couvrant les secteurs amont de l'agglomération parisienne (la Marne du Lac du Der à la confluence avec la Seine), la Basse Seine de Paris à Poses et l'estuaire jusqu'à Tancarville, dans le bouchon vaseux. De tels profils ont été effectués entre Avril et Septembre, de 2011 à 2014, sur les mêmes stations, ce qui permet de bien décrire la qualité de l'eau en termes de concentrations des principales espèces de l'azote et du phosphore, ainsi que de phytoplancton (chlorophylle). Simultanément aux observations des niveaux de concentration de ces éléments dans le milieu, nous avons aussi choisi de réaliser des expérimentations afin d'étudier certains processus aquatiques déterminants dans les cycles de l'azote et du phosphore. Nos premiers résultats ont contribué à l'approfondissement de nos connaissances du processus de nitrification dans le

nouveau contexte Parisien de l'épuration, en considérant les deux étapes de nitrosation et de nitratisation. La step SAV rejette en effet actuellement moins d'ammonium, plus de nitrites et plus d'organismes nitrifiants que dans la décennie précédente. Toutefois, le développement des microorganismes rejetés est fortement ralenti faute de concentrations suffisantes en substrat, ce qui aboutit à leur disparition en basse Seine. Les expériences en batch pour la détermination des activités de nitrosation et de nitratisation nous ont permis de cerner la dynamique actuelle des microorganismes nitrifiants et de la comparer à celle qui avait été mise en évidence précédemment dans le contexte d'un apport massif d'ammonium par la station d'épuration SAV. Les changements dans l'organisation des communautés nitrifiantes ont induits la disparition des zones de déficit d'oxygène en aval, dans l'estuaire fluvial, dès la mise en fonctionnement de la nitrification en step (en 2007). Cette anoxie liée à la nitrification était bien marquée avant 2007, dans la zone estuarienne. Les études menées de 2012 à 2014 dans le cadre de cette thèse mises en perspectives avec une étude antérieure (2001-2003) ont permis de bien saisir ce changement. Notre période d'étude a par ailleurs permis de saisir la mise en place de la dénitrification en 2011.

La réalisation d'un bilan du transfert du phosphore dans le bassin de la Seine a permis de montrer que les apports de phosphore au milieu fluvial ont été diminués d'un facteur 2.7 depuis le début des années 2000, début de l'application de la Directive Cadre sur l'Eau. Ces diminutions comprennent aussi, mais dans une moindre mesure, une réduction des rejets diffus depuis les sols des bassins versants amont par une mise en application d'une réglementation concernant l'implantation de bandes enherbées, pour réduire les pollutions agricoles vers les cours d'eau ; de ce fait, les matières en suspension qui acheminent le phosphore sous forme particulaire ont été réduites.

C'est surtout les rejets urbains du bassin de la Seine qui ont été réduits grâce à la mise en œuvre d'un traitement des eaux usées par clarifloculation. Cette diminution a débuté dès les années 1990, avec au total une réduction d'un facteur 10 sur la période 1990-2012, incluant l'abandon des polyphosphates dans la constitution des poudres à lessiver. La réduction des rejets de phosphore de la station d'épuration SAV, l'une des sources ponctuelles prédominantes de tout le bassin, a en effet été évaluée à près de 89 %. La spéciation du phosphore a montré que la fraction inorganique est dominante par rapport à la fraction organique du phosphore dans la Marne et la Seine.

Le fonctionnement biogéochimique de la Seine est aussi caractérisé par des événements fortement transitoires tels que les blooms algaux printaniers. La fréquence de ces blooms a fortement évolué entre la fin des années 90, où l'on observait chaque année un bloom printanier,

rarement suivi d'un bloom estival, et la période des sept dernières années (2007-2014), où l'occurrence des blooms est plus irrégulière, avec l'apparition d'autres espèces dominantes. Lors de ces phénomènes transitoires, les flux de production biotiques peuvent constituer le principal contrôle des flux d'orthophosphates dans le milieu. En retour, ces orthophosphates, qui représentent le nutriment principal limitant la croissance phytoplanctonique permettant sa régulation. Toutefois, hors période de blooms algaux, le processus d'adsorption des orthophosphates sur la matière en suspension minérale gouverne principalement la dynamique du phosphore, conduisant à des échanges entre la colonne d'eau et le sédiment. C'est grâce à la bonne représentation de la dynamique d'adsorption du phosphore grâce à des expériences en laboratoire que l'évaluation du développement phytoplanctonique a pu être affinée. La représentation du processus d'adsorption a été réalisée grâce aux données issues de ces expériences en appliquant le formalisme de Langmuir sur la fraction minérale des matières en suspensions de la rivière et des effluents, des sédiments et les sols. Elle nous a permis de montrer que la station SAV rejetait des particules ayant un caractère plus adsorbant par rapport au phosphore que celui de la matière en suspension présente dans les secteurs en amont et en aval. Les propriétés d'adsorption sur la matière minérale en suspension a donc été précisée avec une capacité d'adsorption (P_{ac}) de $0.1 \mu\text{molP.mgMES}^{-1}$ minérales ($0.003 \text{ mgP.mgMES}^{-1}$) et une concentration de demi saturation (K_{ps}) de $1.3 \mu\text{molP.L}^{-1}$ (0.04 mgP.L^{-1})

Pour chacune de ces problématiques, le recours à la modélisation, avec divers outils existants ou développés dans le cadre de cette étude, ont permis de tester notre capacité à rendre compte de l'effet des différentes contraintes qui s'exercent sur les processus nouvellement paramétrés. Ainsi par exemple :

- Le lien entre les rejets azotés des stations d'épuration et les conditions d'oxygénation en Seine, la dynamique des formes azotées et celle des activités nitrifiantes avant et après la mise en place de la nitrification, a été établi.
- La simulation des dynamiques des orthophosphates a été améliorée grâce à l'implémentation de la loi d'adsorption paramétrées à l'aide des résultats expérimentaux sur des prélèvements effectués in-situ.
- La sensibilité de la dynamique d'évolution du développement algal par rapport aux caractéristiques de l'adsorption du phosphore sur les matières en suspension a été démontrée grâce à un modèle simplifié sur un cours d'eau idéalisé équivalent à celui de la Marne.
- L'intégration des nouveaux paramètres d'adsorption du phosphore sur les matières en suspension dans le modèle Seneque\Riverstrahler, enrichi des données relatives à la diminution des apports en azote et phosphore, nous a aidé à affiner la manifestation de ce

processus dans le milieu. Les différents tests et mesures effectués n'ont cependant pas permis d'améliorer tous les aspects de la simulation des blooms à l'échelle inter-annuelle.

Les nombreuses mesures et expérimentations acquises durant ce travail forment un ensemble de données d'une grande richesse dans la mise à jour des processus biogéochimiques participants au fonctionnement écologique de l'hydrosystème fluvial de la Seine. Les résultats de ce travail, confirment aussi les complémentarités liant la modélisation à l'expérimentation et aux observations dans l'aide à la compréhension du fonctionnement du milieu.

Malgré les améliorations de la représentation du cycle de phosphore, le modèle Seneque/Riverstrahler ne peut pas encore être utilisé comme un outil de prévision du développement du phytoplancton.

Perspectives

En première perspective, nous pensons qu'une étude de la composition et de l'abondance des biomasses nitrifiantes responsables de la dynamique de l'azote dans la colonne d'eau en aval de l'agglomération parisienne pourrait aider à approfondir la compréhension de la persistance des nitrites dans le secteur de la Basse Seine. Cet aspect est actuellement étudié dans le cadre de la thèse de Thibaut Cazier. Une comparaison avec les résultats d'Aurélié Cébron acquis au début des années 2000 pourrait montrer à quel point les changements de traitement en station d'épuration affectent la composition, la structure et la dynamique des microorganismes nitrifiants.

Une deuxième perspective concerne l'approfondissement de notre compréhension de l'adsorption du phosphore sur les matières en suspension et son lien avec les caractéristiques intrinsèques des particules elles-mêmes. L'étude des fractions liées au phosphore particulières dans les matières en suspension telles que le Fe-P, Al-P, Mn-P pourrait nous renseigner sur ce qui conditionne la plus ou moins grande capacité d'adsorption des particules en suspension vis-à-vis du phosphore. Les épisodes de blooms phytoplanctoniques en dépendant, bien que les modifications (shifts) des communautés biologiques dans ce contexte de dé-eutrophisation (oligotrophisation) puissent aussi jouer un rôle qui n'a pas été exploré dernièrement.

Diverses pistes pourraient être ouvertes à cet égard. Ainsi, l'acquisition de données de chlorophylle à haute résolution temporelle (au moins journalières) permettrait d'identifier plus finement les floraisons très épisodiques et transitoires. Dans un contexte de limitation par le phosphore comme celui observé dans les grands axes de la Seine et de ses affluents, il serait

certainement intéressant de prendre en compte des quotas cellulaires du phosphore, car les processus de mise en réserve du phosphore en condition de stress nutritionnel a déjà été signalé. Par ailleurs outre l'étude des contrôles nutritionnels (bottom up), les contrôles biologiques (top down) devraient également être revus pour comprendre le déterminisme des blooms phytoplanctoniques.

Bibliographie

- Abma, W. R., W. Driessen, R. Haarhuis, and M. C. M. Van Loosdrecht, others. 2010. Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater. *Water science and technology* 61: 1715.
- Admiraal, W., and Y. J. Botermans. 1989. Comparison of nitrification rates in three branches of the lower river Rhine. *Biogeochemistry* 8: 135–151.
- AESN. 2014. *Rapport annuel 2013*.
- Afif, E., V. Barron, and J. Torrent. 1995. ORGANIC MATTER DELAYS BUT DOES NOT PREVENT PHOSPHATE SORPTION BY CERRADO SOILS FROM BRAZIL. *Soil Science* 159: 207–hyhen.
- AFNOR. 1994. Qualité de l'eau - Dosage des orthophosphates, des polyphosphates et du phosphore total (Méthode spectrophotométrique).
- AFNOR. 2005. NFT90-023 Qualité de l'eau - Dosage du phosphore- Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium.
- Agreste. 2013. *Recensement agricole 2010 : productions végétales*.
- Akopian, M., J. Garnier, G. Billen, S. Pinault, M. Desruelle, M. Herbal, P. Usseglio-Polatera, J. N. Beisel, et al. 2004. *Impact du Lamellibranche invasif Dreissena spp. dans le bassin de la Seine : modélisation écologique*. Rapport final MEDD (Subvention N° 01117).
- Alexander, R. B., R. A. Smith, and G. E. Schwarz. 2000. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. *Nature* 403: 758–761.
- Alexander, R. B., and R. A. Smith. 2006. Trends in the nutrient enrichment of U. S. rivers during the late 20 th century and their relation to changes in probable stream trophic conditions. *Limnology and Oceanography* 51: 639–654.
- Aminot, A., J. F. Guillaud, and F. Andrieux. 1993. Spéciation du phosphore et apports en baie de Seine orientale. *Oceanologica Acta* 16: 617–623.
- Anderson, T. R., P. M. Groffman, and M. T. Walter. 2014. Using a soil topographic index to distribute denitrification fluxes across a northeastern headwater catchment. *Journal of Hydrology*.
- Andrieux, F., and A. Aminot. 1997. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France). *Continental Shelf Research* 17: 1229–1245.
- Andrieux-Loyer, F. 1997. Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier.
- Andrieux-Loyer, F., and A. Aminot. 2001. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 52: 617–629.
- Anglade, J. 2015. Agriculture biologique et qualité des ressources en eau dans le bassin de la Seine: Caractérisation des pratiques et applications territorialisées. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- An, S., and W. S. Gardner. 2002. Dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) as a nitrogen link, versus denitrification as a sink in a shallow estuary (Laguna Madre/Baffin Bay, Texas). *Marine Ecology Progress Series* 237.
- Armon, R. H., and J. Starosvetsky. 2015. Point Source Pollution Indicators. In *Environmental Indicators*, ed. R. H. Armon and O. Hänninen, 495–499. Springer Netherlands.
- Atlas, R. M., and R. Bartha. 1986. Microbial ecology: fundamentals and applications.
- Avilés, A., J. Rodero, V. Amores, I. De Vicente, M. I. Rodríguez, and F. X. Niell. 2006. Factors controlling phosphorus speciation in a Mediterranean basin (River Guadalfeo, Spain). *Journal of Hydrology* 331: 396–408.
- Baumert, H. Z., and T. Petzoldt. 2008. The role of temperature, cellular quota and nutrient concentrations for photosynthesis, growth and light–dark acclimation in phytoplankton. *Limnologica-Ecology and Management of Inland Waters* 38: 313–326.
- Bellanger, E., and E. Pineau. 2011. *Assainir l'agglomération parisienne*. Ivry-sur Seine: Editions de l'Atelier.

- Belmont, M. A., J. R. White, and K. R. Reddy. 2009. Phosphorus sorption and potential phosphorus storage in sediments of Lake Istokpoga and the upper chain of lakes, Florida, USA. *Journal of environmental quality* 38: 987–996.
- Bennett, E. M., S. R. Carpenter, and N. F. Caraco. 2001. Human impact on erodable phosphorus and eutrophication: a global perspective increasing accumulation of phosphorus in soil threatens rivers, lakes, and coastal oceans with eutrophication. *BioScience* 51: 227–234.
- Benoit, M. 2014. Les fuites d'azote en grandes cultures céréalières : lixiviation et émissions atmosphériques dans des systèmes biologiques et conventionnels du Bassin de la Seine. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- Benoit, M., J. Garnier, G. Billen, J. Tournebise, E. Gréhan, and B. Mary. in press. Nitrous oxide emissions and nitrate leaching in an organic and a conventional cropping system. *accepted in Agric.Ecosyst. Environ.*
- Beven, K. 1989. Changing ideas in hydrology—the case of physically-based models. *Journal of hydrology* 105: 157–172.
- Bianchi, M., P. Bonin, and F. Feliatra. 1994. Bacterial nitrification and denitrification rates in the Rhône river plume (Northwestern Mediterranean Sea). *Marine Ecology Progress Series* 103: 197–202.
- De Bie, M. J., M. Starink, H. T. Boschker, J. J. Peene, and H. J. Laanbroek. 2002. Nitrification in the Schelde estuary: methodological aspects and factors influencing its activity. *FEMS microbiology ecology* 42: 99–107.
- Billen, G. 1975. Nitrification in the Scheldt estuary (Belgium and Netherlands). *Estuarine and Coastal Marine Science* 3: 79–89.
- Billen, G., M. Somville, E. De Becker, and P. Servais. 1985. A nitrogen budget of the Scheldt hydrographical basin. *Netherlands Journal of Sea Research* 19: 223–230.
- Billen, G. 1991. Protein degradation in aquatic environments. *Microbial enzymes in aquatic environments*. Springer New York: 123–143.
- Billen, G., J. Garnier, and P. Hanset. 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system. *Phytoplankton in Turbid Environments: Rivers and Shallow Lakes*. Springer Netherlands: 119–137.
- Billen, G., and J. Garnier. 1997. The Phison River plume: coastal eutrophication in response to changes in land use and water management in the watershed. *Aquatic microbial ecology* 13: 3–17.
- Billen, G., J. Ganier, and M. Meybeck. 1998. Les sels nutritifs: l'ouverture des cycles. In *La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, ELSEVIER, 531–565.
- Billen, G., J. Garnier, C. Deligne, and C. Billen. 1999. Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication. *Science of The Total Environment* 243–244: 43–52. doi:10.1016/S0048-9697(99)00327-7.
- Billen, G., J. Garnier, A. Ficht, and C. Cun. 2001. Modelling the response of water quality in the Seine Estuary to human activity in its watershed over the last 50 years. *Estuaries* 24: 977–993.
- Billen, G., J. Garnier, and V. Rousseau. 2005. Nutrient fluxes and water quality in the drainage network of the Scheldt basin over the last 50 years. *Hydrobiologia* 540: 47–67.
- Billen, G., M. Silvestre, S. Barles, J. Mouchel, J. Garnier, F. Curie, and P. Boët. 2009. *Le bassin de la Seine : Découvrir les fonctions et les services rendus par le système Seine. Fascicule 1*
- Billen, G., J. Garnier, J.-M. Mouchel, and M. Silvestre. 2007a. The Seine system: Introduction to a multidisciplinary approach of the functioning of a regional river system. *Science of The Total Environment* 375. Human Activity and Material Fluxes in a Regional River Basin: The Seine River Watershed Seine Special Issue: 1–12. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.001.
- Billen, G., J. Garnier, J. Némery, M. Sebilo, A. Sferratore, S. Barles, P. Benoit, and M. Benoit. 2007b. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *Science of the Total Environment* 375: 80–97.

- Billen, G., and J. Garnier. 2009. *Eutrophisation des cours d'eau du Bassin de la Seine, Comprendre comment l'activité de l'homme entraîne la prolifération des végétaux aquatiques*. 6. Paris: Programme PIREN-Seine. Fascicule 6
- Billen, G., A. Beusen, L. Bouwman, and J. Garnier. 2010. Anthropogenic nitrogen autotrophy and heterotrophy of the world's watersheds: Past, present, and future trends. *Global Biogeochemical Cycles* 24.
- Billen, G., J. Garnier, V. Thieu, P. Passy, P. Rioussel, M. Silvestre, S. Théry, G. Vilain, et al. 2011. *La cascade de l'azote dans le bassin de la Seine, Comprendre les processus pour inverser les tendances*. Rapport Technique 15. Paris: Programme PIREN SEINE.
- Billen, G., J. Garnier, and L. Lassaletta. 2013. The nitrogen cascade from agricultural soils to the sea: modelling nitrogen transfers at regional watershed and global scales. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 368: 20130123.
- Billen, G., L. Lassaletta, and J. Garnier. 2014. A biogeochemical view of the global agro-food system: Nitrogen flows associated with protein production, consumption and trade. *Global Food Security* 3: 209–219.
- Blanchouin, A. 2013. *Anticipoation du développement algal Dans la Seine, la Marne et l'Oise*. Rapport de Master. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- Boar, R. R., D. H. Lister, and W. T. Clough. 1995. Phosphorus loads in a small groundwater-fed river during the 1989–1992 East Anglian drought. *Water Research* 29: 2167–2173.
- Bock, E., H.-P. Koops, B. Ahlers, H. Harms, A. Balows, H. G. Truper, M. Dworkin, W. Harder, et al., others. 1992. Oxidation of inorganic nitrogen compounds as energy source. *The Prokaryotes*: 414–430.
- Bommelaer, O., and J. Devaux. 2011. *Coûts des principales pollutions agricoles de l'eau*. Collection Etudes & documents 52. Commissariat général au développement durable-Service de l'économie, de l'évaluation et de l'intégration du développement durable.
- Bonin, P. 1996. Anaerobic nitrate reduction to ammonium in two strains isolated from coastal marine sediment: a dissimilatory pathway. *FEMS microbiology ecology* 19: 27–38.
- Borggaard, O. K., B. Raben-Lange, A. L. Gimsing, and B. W. Strobel. 2005. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. *Geoderma* 127: 270–279.
- Boström, B., J. M. Andersen, S. Fleischer, and M. Jansson. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. In *Phosphorus in Freshwater Ecosystems*, 229–244. Springer.
- Bothe, H., G. Jost, M. Schlöter, B. B. Ward, and K. P. Witzel. 2000. Molecular Analysis of ammonium oxidation and denitrification in natural environments. *Fems Microbiology Reviews* 24: 673–690.
- Boulaine, J. 2006. Histoire de la fertilisation phosphatée 1762-1914. *Etude et gestion des sols* 13: 129–137.
- Bouraoui, F., and B. Grizzetti. 2011. Long term change of nutrient concentrations of rivers discharging in European seas. *Science of the Total Environment* 409: 4899–4916.
- Bowden, W. B. 1987. The biogeochemistry of nitrogen in freshwater wetlands. *Biogeochemistry* 4: 313–348.
- Bowes, M. J., J. T. Smith, C. Neal, D. V. Leach, P. M. Scarlett, H. D. Wickham, S. A. Harman, L. K. Armstrong, et al., others. 2011. Changes in water quality of the River Frome (UK) from 1965 to 2009: Is phosphorus mitigation finally working? *Science of the Total Environment* 409: 3418–3430.
- Boynton, W. R., W. M. Kemp, and C. W. Keefe. 1982. A comparative analysis of nutrients and other factors influencing estuarine phytoplankton production.
- Braun, M., and J. Leuenberger. 1991. Abschwemmung von gelösten Phosphor auf Ackerland und Grasland während den Wintermonaten. *Landwirtschaft Schweiz Band* 10: 555–560.
- Brion, N., and G. Billen. 1998. Une réévaluation de la méthode d'incorporation de H¹⁴CO₃ pour mesurer la nitrification autotrophe et son application pour estimer des biomasses de bactéries nitrifiantes. *Revue Sciences de l'eau* 11: 283–302.

- Brion, N., and G. Billen. 2000a. Wastewater as a source of nitrifying bacteria in river systems: the case of the River Seine downstream from Paris. *Water Research* 34: 3213–3221.
- Brion, N., G. Billen, L. Guezennec, and A. Ficht. 2000b. Distribution of nitrifying activity in the Seine River (France) from Paris to the estuary. *Estuaries* 23: 669–682.
- Brunet, R. C., and L. J. Garcia-Gil. 1996. Sulfide-induced dissimilatory nitrate reduction to ammonia in anaerobic freshwater sediments. *FEMS Microbiology Ecology* 21: 131–138.
- Del Bubba, M., C. A. Arias, and H. Brix. 2003. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Research* 37: 3390–3400.
- Caraco, N. F. 1995. chap 14 Influence Of Human Populations On P Transfers To Aquatic Systems: A Regional Scale Study Using Large Rivers. In *Phosphorus in the Global Environment*, pp 235–244. John Wiley & Sons Ltd.,.
- Casabianca, S., A. Penna, E. Pecchioli, A. Jordi, G. Basterretxea, and C. Vernesi. 2012. Population genetic structure and connectivity of the harmful dinoflagellate *Alexandrium minutum* in the Mediterranean Sea. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 279: 129–138.
- Castillon, P. 2005. Le phosphore: sources, flux et rôles pour la production végétale et l'eutrophisation. *PRODUCTIONS ANIMALES-PARIS-INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE*- 18: 153.
- Cavelier, C., C. Mégnien, C. Pomerol, and P. Rat. 1979. Le Bassin de Paris. *Bull. Inf. Géol. Bassin Paris* 16: 3–52.
- Cébron, A., T. Berthe, and J. Garnier. 2003. Nitrification and Nitrifying Bacteria in the lower Seine River and Estuary (France). *Applied and environmental microbiology* 69: 7091–7100.
- Cébron, A., M. Coci, J. Garnier, and H. J. Lannbroek. 2004. Denaturing Gradient Gel Electrophoretic Analysis of Ammonia-Oxidizing Bacterial Community Structure in the Lower Seine River: Impact of Paris Wastewater Effluents. *Applied and Environmental Microbiology* 70: 6726–6737.
- Cébron, A. 2004. Nitrification, Bactéries nitrifiantes et Emission de N₂O : La Seine en aval de Paris. Thèse de doctorat, Paris 6: Université PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE.
- Cébron, A., and J. Garnier. 2005. Nitrobacter and Nitrospira genera as representatives of nitrite-oxidizing bacteria: Detection, quantification and growth along the lower Seine River (France). *Water Research* 39: 4979–4992.
- Cébron, A., J. Garnier, and G. Billen. 2005. Nitrous oxide production and nitrification kinetics by natural bacterial communities naturally present in river water (the lower Seine, France). *Aquatic Microbial Ecology* 41: 25–38.
- Cerdan, O., G. Govers, Y. Le Bissonnais, K. Van Oost, J. Poesen, N. Saby, A. Gobin, A. Vacca, et al., others. 2010. Rates and spatial variations of soil erosion in Europe: a study based on erosion plot data. *Geomorphology* 122: 167–177.
- Chao, X., Y. Jia, F. D. Shields, S. S. Wang, and C. M. Cooper. 2010. Three-dimensional numerical simulation of water quality and sediment-associated processes with application to a Mississippi Delta lake. *Journal of environmental management* 91: 1456–1466.
- Chesterikoff, A., B. Garban, G. Billen, and M. Poulin. 1992. Inorganic nitrogen dynamics in the River Seine downstream from Paris (France). *Biogeochemistry* 17: 147–164.
- Chesterikov, A., D. Thévenot, J. Mouchel, M. Poulin, B. Garban, and D. Ollivon. 1998. Le fleuve dans la Ville. In *La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, ELSEVIER, 301–344.
- Christensen, P. B., S. Rysgaard, N. P. Sloth, T. Dalsgaard, and S. Schw\ a erter. 2000. Sediment mineralization, nutrient fluxes, denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in an estuarine fjord with sea cage trout farms. *Aquatic microbial ecology* 21: 73–84.
- Chuai, X., W. Ding, X. Chen, X. Wang, A. Miao, B. Xi, L. He, and L. Yang. 2011. Phosphorus release from cyanobacterial blooms in Meiliang Bay of Lake Taihu, China. *Ecological Engineering* 37: 842–849.

- Cladiere, M., C. Bonhomme, L. Vilmin, J. Gasperi, N. Flipo, and B. Tassin. 2014. Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River—part 1: Determination of in-situ attenuation rate constants. *Science of The Total Environment* 468: 1050–1058.
- Clément, J.-C., R. M. Holmes, B. J. Peterson, and G. Pinay. 2003. Isotopic investigation of denitrification in a riparian ecosystem in western France. *Journal of Applied Ecology* 40: 1035–1048.
- Conley, D. J., W. M. Smith, J. C. Cornwell, and T. R. Fisher. 1995. Transformation of particle-bound phosphorus at the land-sea interface. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 40: 161–176.
- Conley, D. J., J. Carstensen, J. Aigars, P. Axe, E. Bonsdorff, T. Eremina, B.-M. Haahti, C. Humborg, et al., others. 2011. Hypoxia is increasing in the coastal zone of the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology* 45: 6777–6783.
- Cooper, A. B. 1984. Activities of benthic nitrifiers in streams and their role in oxygen consumption. *Microbial ecology* 10: 317–334.
- CORPEN. 1998. *Programme d'action pour le maitrise des rejets de phosphore provenant des activités agricoles*.
- Correll, D. L. 1998. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality* 27: 261–266.
- Crossman, J., P. G. Whitehead, M. N. Fitter, L. Jin, M. Shahgedanova, M. Castellazzi, and A. J. Wade. 2013. The interactive responses of water quality and hydrology to changes in multiple stressors, and implications for the long-term effective management of phosphorus. *Science of the Total Environment* 454: 230–244.
- Cross, W. F., J. P. Benstead, P. C. Frost, and S. A. Thomas. 2005. Ecological stoichiometry in freshwater benthic systems: recent progress and perspectives. *Freshwater Biology* 50: 1895–1912.
- Curtis, E. J. C., K. Durrant, and M. M. I. Harman. 1975. Nitrification in rivers in the Trent Basin. *Water Research* 9: 255–268.
- Dalsgaard, T., D. E. Canfield, J. Petersen, B. Thamdrup, and J. Acuña-González. 2003. N₂ production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica. *Nature* 422: 606–608.
- Dawson, C. J., and J. Hilton. 2011. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. *Food Policy* 36: S14–S22.
- Delattre, B. 2011. La marée verte ne cesse de s'étendre. *La Libre Belgique*.
- Diaz, R. J., and R. Rosenberg. 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *science* 321: 926–929.
- Van Dijk, G. M., M. Gerda, L. Van Liere, W. Admiraal, B. A. Bannink, and J. J. Cappon. 1994. Present state of water-quality of European rivers and implications for management. *Science of the Total Environment* 145: 187–195.
- Dodds, W. K., W. W. Bouska, J. L. Eitzmann, T. J. Pilger, K. L. Pitts, A. J. Riley, J. T. Schloesser, and D. J. Thornbrugh. 2008. Eutrophication of US freshwaters: analysis of potential economic damages. *Environmental Science & Technology* 43: 12–19.
- Van Dongen, U., M. S. Jetten, and M. C. Van Loosdrecht. 2001. The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Science & Technology*: 153–60.
- Dorioz, J. M., E. A. Cassell, A. Orand, and K. G. Eisenman. 1998. Phosphorus storage, transport and export dynamics in the Foron River watershed. *Hydrological processes* 12: 285–309.
- DRIEE. 2007. *La qualité des cours d'eau en Ile de France : évolution de la qualité des eaux superficielles sur la période 2001-2005*. Direction régionale de l'environnement Ile de France.
- Droppo, I. G., S. N. Liss, D. Williams, T. Nelson, C. Jaskot, and B. Trapp. 2009. Dynamic existence of waterborne pathogens within river sediment compartments. Implications for water quality regulatory affairs. *Environmental science & technology* 43: 1737–1743.
- Dubus, I. 1997. *Etude au laboratoire de la rétention du phosphore dans les sols ferrallitiques allitiques de l'île de Maré*. Sciences de la Vie. Agropédologie. Conventions. Nouméa: ORSTOM. Centre IRD de Bondy.

- Dubus, I. G., C. D. Brown, and S. Beulke. 2003. Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. *Pest management science* 59: 962–982.
- Ducharne, A., Sylvain Théry, Pascal Viennot, E. Ledoux, Eric Gomez, and Michel Déqué. 2003. Influence du changement climatique sur l'hydrologie du bassin de la Seine. *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement*. doi:10.4000/vertigo.3845.
- Ebel, B. A., and K. Loague. 2006. Physics-based hydrologic-response simulation: Seeing through the fog of equifinality. *Hydrological Processes* 20: 2887–2900.
- Eberlein, K., and G. Kattner. 1987. Automatic method for the determination of ortho-phosphate and total dissolved phosphorus in the marine environment. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* 326: 354–357.
- Eckhardt, K. 2005. How to construct recursive digital filters for baseflow separation. *Hydrological Processes* 19: 507–515.
- Eckhardt, K. 2008. A comparison of baseflow indices, which were calculated with seven different baseflow separation methods. *Journal of Hydrology* 352: 168–173.
- Elser, J. J., E. . Marzolf, and C. . Goldman. 1990. Phosphorus and nitrogen limitation of phytoplankton growth in the freshwaters of North America: a review and critique of experimental enrichments. *anadian Journal of fisheries and aquatic sciences* 47: 1468–1477.
- Elser, J., and E. Bennett. 2011. Phosphorus cycle: a broken biogeochemical cycle. *Nature* 478: 29–31.
- Estebe, A. 1996. Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux des matières en suspension et des sédiments en Seine en période estivale. Thèse de doctorat, Université Paris XII - Val de Marne.
- Even, S., M. Poulin, J. Garnier, G. Billen, P. Servais, A. Chesterikoff, and M. Coste. 1998. River ecosystem modelling: application of the PROSE model to the Seine river (France). In *Oceans, Rivers and Lakes: Energy and Substance Transfers at Interfaces*, 27–45. Springer.
- Even, S., J. M. Mouchel, P. Servais, B. Le Hir, B. Thouvenin, M. B. Poulin, and J. Garnier. 2000. Suspended matter and ecological behaviour of rivers and estuaries. Conceptual and numerical modelling. *Verhandlungen-Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie* 27: 238–241.
- Even, S., M. Poulin, J.-M. Mouchel, M. Seidl, and P. Servais. 2004. Modelling oxygen deficits in the Seine River downstream of combined sewer overflows. *Ecological modelling* 173: 177–196.
- Even, S., G. Billen, N. Bacq, D. Ruelland, J. Garnier, M. Poulin, S. Thery, and S. Blanc. 2005. New modelling tools for water quality management of regional river systems: simulating a prospective scenario in the scope of the European Framework Directive in the Seine River Basin. *Sciences of the Total Environment*. Accepted.
- Even, S., J.-M. Mouchel, P. Servais, N. Flipo, M. Poulin, S. Blanc, M. Chabanel, and C. Paffoni. 2007. Modelling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality. *Science of the Total Environment* 375: 140–151.
- Fardeau, J., and A. Conesa. 1994. Le phosphore. In *Bonneau et Souchier, Pédologie, constituants et Propriétés du sol*, 2:557–568. Masson.
- Fauvet, G., C. Claret, and P. Marmonier. 2001. Influence of benthic and interstitial processes on nutrient changes along a regulated reach of a large river (Rhône River, France). *Hydrobiologia* 445: 121–131.
- Félix, R., and D. Xanthoulis. 2005. Sensitivity analysis of the mathematical model“ Erosion Productivity Impact Calculator”(EPIC) by approach One-Factor-At-A-Time (OAT). *BIOTECHNOLOGIE AGRONOMIE SOCIETE ET ENVIRONNEMENT* 9: 179.
- Flipo, N., S. Even, M. Poulin, M.-H. Tusseau-Vuillemin, T. Ameziane, and A. Dauta. 2004. Biogeochemical modelling at the river scale: plankton and periphyton dynamics: Grand Morin case study, France. *Ecological Modelling* 176: 333–347.
- Flipo, N., C. Rabouille, M. Poulin, S. Even, M.-H. Tusseau-Vuillemin, and M. Lalande. 2007. Primary production in headwater streams of the Seine basin: The Grand Morin river case study. *Science of the total environment* 375: 98–109.

- Flipo, N., C. Monteil, M. Poulin, C. Fouquet, and M. Krimissa. 2012. Hybrid fitting of a hydrosystem model: Long-term insight into the Beauce aquifer functioning (France). *Water Resources Research* 48.
- Fontes, M. P. F., and S. B. Weed. 1996. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma* 72: 37–51.
- De Fouquet, C., N. Flipo, L. Létinois, L. Malherbe, E. Polus-Lefebvre, M. Poulin, and A. Ung. 2012. Which relation between deterministic simulations and observations. In *Ninth international geostatistics congress, Oslo, Norway*, 11–15.
- Froelich, P. N. 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism1. *Limnology and oceanography* 33: 649–668.
- Fux, C., and H. Siegrist. 2004. Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitritation/anammox: environmental and economical considerations. *Water Science & Technology* 50: 19–26.
- Gale, P. M., and K. R. Reddy. 1994. Carbon flux between sediment and water column of a shallow, subtropical, hypereutrophic lake. *Journal of environmental quality* 23: 965–972.
- Galloway, J. N., R. W. Howarth, A. F. Michaels, S. W. Nixon, J. M. Prospero, and F. J. Dentener. 1996. Nitrogen and phosphorus budgets of the North Atlantic Ocean and its watershed. In *Nitrogen Cycling in the North Atlantic Ocean and its Watersheds*, 3–25. Springer.
- Galloway, J. N., J. D. Aber, J. W. Erisman, S. P. Seitzinger, R. W. Howarth, E. B. Cowling, and B. J. Cosby. 2003. The N cascade. *Bioscience* 53: 341–356.
- Galloway, J. N., F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. C. Cleveland, et al. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biochemistry*: 153–226.
- Garnier, J., G. Billen, and P. Servais. 1992. Physiological characteristics and ecological role of small and large size bacteria in a polluted river (Seine River, France). *Fundamental and Applied Limnology* 37: 83–94.
- Garnier, J., and G. Billen. 1994. Ecological interactions in a shallow sand-pit lake (Lake Créteil, Parisian Basin, France): a modelling approach. In *Nutrient Dynamics and Biological Structure in Shallow Freshwater and Brackish Lakes*, 97–114. Springer.
- Garnier, J., G. Billen, and M. Coste. 1995a. Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: observation and modeling. *Limnology and Oceanography* 40: 750–765.
- Garban, B., D. Ollivon, M. Poulin, V. Gaultier, and A. Chesterikoff. 1995b. Exchanges at the sediment-water interface in the River Seine, downstream from Paris. *Water Research* 29: 473–481.
- Garnier, J., G. Billen, P. Hanset, P. Testard, and M. Coste. 1998a. Développement algal et eutrophisation. Chap 14. In *La Seine en son bassin Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, Elsevier, 593–626. Paris.
- Garnier, J., G. Billen, and A. Levassor. 1998b. Réservoirs : fonctionnement et impacts écologiques. In *La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, ELSEVIER, 263–300.
- Garnier, J., G. Billen, N. Sanchez, and B. Leporcq. 2000. Ecological functioning of the Marne reservoir (upper Seine basin, France). *Regulated Rivers: research & management* 16: 51–71.
- Garnier, J., P. Servais, G. Billen, M. Akopian, and N. Brion. 2001. The oxygen budget in the Seine estuary: balance between photosynthesis and degradation of organic matter. *Estuaries* 24: 964–977.
- Garnier, J., G. Billen, E. Hannon, S. Fonbonne, Y. Videnina, and M. Soulie. 2002. Modelling the transfer and retention of nutrients in the drainage network of the Danube river. *Estuarine, coastal and Shelf Science* 54: 285–308.
- Garnier, J., J. Némery, G. Billen, and S. Théry. 2005. Nutrient dynamics and control of eutrophication in the Marne River system: modelling the role of exchangeable phosphorus. *Journal of Hydrology* 304: 397–412.

- Garnier, J., A. Cébron, G. Talleg, G. Billen, M. Sebilo, and A. Martinez. 2006a. Nitrogen Behaviour and Nitrous Oxide Emission in the Tidal Seine River Estuary (France) as Influenced by Human Activities in the Upstream Watershed. *Biogeochemistry* 77: 305–326. doi:10.1007/s10533-005-0544-4.
- Garnier, J., L. Laroche, and S. Pinault. 2006b. Determining the domestic specific loads of two wastewater plants of the Paris conurbation (France) with contrasted treatments: a step for exploring the effects of the application of the European Directive. *Water Research* 40: 3257–3266.
- Garnier, J., G. Billen, and A. Cébron. 2007. Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): impact of wastewater release on oxygenation and N₂O emission. *Hydrobiologia* 588: 291–302.
- Garnier, J., G. Billen, S. Even, H. Etcheber, and P. Servais. 2008. Organic matter dynamics and budgets in the turbidity maximum zone of the Seine Estuary (France). *Estuarine, coastal and shelf science* 77: 150–162.
- Garnier, J., G. Billen, G. Vilain, A. Martinez, M. Silvestre, E. Mounier, and F. Toche. 2009. Nitrous oxide (N₂O) in the Seine river and basin: observations and budgets. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 133: 223–233.
- Garnier, J., P. Passy, V. Thieu, J. Callens, M. Silvestre, and G. Billen. 2013. Fate of nutrients in the aquatic continuum of the Seine River and its estuary: modeling the impacts of human activity changes in the watershed. In *Biogeochemical Dynamics in Major River-Coastal Interfaces. Linkages with Global Change*, Cambridge University Press, 530–553.
- Garnier, J., G. Billen, G. Vilain, M. Benoit, P. Passy, G. Talleg, J. Tournebize, J. Anglade, et al., others. 2014. Curative vs. preventive management of nitrogen transfers in rural areas: Lessons from the case of the Orgeval watershed (Seine River basin, France). *Journal of environmental management* 144: 125–134.
- Garnier, J., L. Lassaletta, G. Billen, E. Romero, B. Grizzetti, J. Némery, T. P. Quynh Le, C. Pistocchi, et al. 2015. Phosphorus budget in the water-agro-food system at nested scales in two contrasted regions of the world (ASEAN-8 and EU-27). *Global Biogeochemical Cycles*.
- Giblin, A. E., C. R. Tobias, B. Song, N. Weston, G. T. Banta, and V. H. Rivera-Monroy. 2013. The importance of dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) in the nitrogen cycle of coastal ecosystems.
- GIP Seine-Aval. 2013. *Du bassin à la baie de Seine*. Fiche thématique. Paris.
- Glibert, P. M., E. Mayorga, and S. Seitzinger. 2008. Prorocentrum minimum tracks anthropogenic nitrogen and phosphorus inputs on a global basis: application of spatially explicit nutrient export models. *Harmful Algae* 8: 33–38.
- Grobbelaar, J. U., and W. A. House. 1995. Phosphorus as a limiting resource in inland waters; interactions with nitrogen. In , 54:255–274. John Wiley and Sons.
- Grouhel, A., M.-J. Thébaud, J.-F. Chiffolleau, and D. Auger. 2003. *Dosage de certains métaux dans les sédiments et les matières en suspension par absorption atomique*. Editions Quae.
- Guerrini, M., J. Mouchel, M. Meybeck, M. Penven, G. Hubert, and T. Muxart. 1998. Le Bassin de la Seine : la confrontation du rural et de l'urbain. In *La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, 749. ELSEVIER.
- Hattori, A. 1983. Denitrification and dissimilatory nitrate reduction. *Nitrogen in the marine environment*: 191–232.
- Heathwaite, A. L., P. J. Johnes, and N. E. Peters. 1996. Trends in nutrients. *Hydrological processes* 10: 263–293.
- Heathwaite, A. I., H. Tunney, O. T. Carton, P. C. Brookes, and A. E. Johnston. 1997. Sources and pathways of phosphorus loss from agriculture. In , 205–223. Proceedings of a Workshop 23-31 September 1995. Wexford, Irish Republic: Phosphorus loss from soil to water.
- He, B., M. Dai, W. Zhai, X. Guo, and L. Wang. 2014. Hypoxia in the upper reaches of the Pearl River Estuary and its maintenance mechanisms: A synthesis based on multiple year observations during 2000–2008. *Marine Chemistry* 167: 13–24.

- Heckrath, G., P. C. Brookes, P. R. Poulton, and K. W. T. Goulding. 1995a. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *Journal of environmental quality* 24: 904–910.
- Heckrath, G., P. C. Brookes, P. R. Poulton, and K. W. T. Goulding. 1995b. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *Journal of environmental quality* 24: 904–910.
- Hecky, R. E., and P. Kilham. 1988. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment1. *Limnology and Oceanography* 33: 796–822.
- Helder, W., and R. T. P. De Vries. 1983. Estuarine nitrite maxima and nitrifying bacteria (Ems-Dollard estuary). *Netherlands Journal of Sea Research* 1: 1–18.
- Hellweger, F. L., and E. Kianirad. 2007. Individual-based modeling of phytoplankton: evaluating approaches for applying the cell quota model. *Journal of theoretical biology* 249: 554–565.
- Hénin, S. 1980. *Activités agricoles et qualité des eaux*. Rapport de la commission interministérielle sur les activités agricoles et la qualité des eaux souterraines. Ministère de l'agriculture et miinstère de l'environnement.
- Hilton, J., M. O'Hare, M. J. Bowes, and J. I. Jones. 2006. How green is my river? A new paradigm of eutrophication in rivers. *Science of the Total Environment* 365: 66–83.
- Hoch, M. P., and D. L. Kirchman. 1993. Seasonal and inter-annual variability in bacterial production and biomass in a temperate estuary. *Marine ecology progress series. Oldendorf* 98: 283–295.
- Hongthanat, N. 2010. Phosphorus sorption-desorption of soils and sediments in the Rathbun Lake watershed.
- Houser, J. N., and W. B. Richardson. 2010. Nitrogen and phosphorus in the Upper Mississippi River: transport, processing, and effects on the river ecosystem. *Hydrobiologia* 640: 71–88. doi:10.1007/s10750-009-0067-4.
- House, W., F. Denison, and P. Armitage. 1995. Comparison of the Uptake of Inorganic Phosphorus to a Suspended and Stream Bed Sediment. *Water Research* 29: 767–779. doi:10.1016/0043-1354(94)00237-2.
- House, W. A., and F. H. Denison. 2002. Total phosphorus content of river sediments in relationship to calcium, iron and organic matter concentrations. *Science of The Total Environment* 282–283. Water Quality Functioning of Lowland Permeable Catchments:inferences from an Intensive Study of the River Kennet and Upper River Thames: 341–351. doi:10.1016/S0048-9697(01)00923-8.
- House, W. A. 2003. Geochemical cycling of phosphorus in rivers. *Applied Geochemistry* 18: 739–748.
- Howarth, R., F. Chan, D. J. Conley, J. Garnier, S. C. Doney, R. Marino, and G. Billen. 2011. Coupled biogeochemical cycles: eutrophication and hypoxia in temperate estuaries and coastal marine ecosystems. *Frontiers in Ecology and the Environment* 9: 18–26.
- Hu, C., W. Hu, F. Zhang, Z. Hu, X. Li, and Y. Chen. 2006. Sediment resuspension in the Lake Taihu, China. *Chinese Science Bulletin* 51: 731–737.
- Hu, J., Q. Shen, Y. Liu, and J. Liu. 2007. Mobility of different phosphorus pools in the sediment of Lake Dianchi during cyanobacterial blooms. *Environmental monitoring and assessment* 132: 141–153.
- Ibáñez, C., C. Alcaraz, N. Caiola, A. Rovira, R. Trobajo, M. Alonso, C. Duran, P. J. Jiménez, et al. 2012. Regime shift from phytoplankton to macrophyte dominance in a large river: Top-down versus bottom-up effects. *Science of the Total Environment* 416: 314–322.
- Jalali, M., and E. N. Peikam. 2013. Phosphorus sorption–desorption behaviour of river bed sediments in the Abshineh river, Hamedan, Iran, related to their composition. *Environmental monitoring and assessment* 185: 537–552.
- James, C., J. Fisher, V. Russell, S. Collings, and B. Moss. 2005. Nitrate availability and hydrophyte species richness in shallow lakes. *Freshwater biology* 50: 1049–1063.

- James, W. F., and J. W. Barko. 2004. Diffusive fluxes and equilibrium processes in relation to phosphorus dynamics in the Upper Mississippi River. *River Research and Applications* 20: 473–484.
- James, W. F., and C. E. Larson. 2008. Phosphorus dynamics and loading in the turbid Minnesota River (USA): controls and recycling potential. *Biogeochemistry* 90: 75–92.
- Jarvie, H. P., C. Neal, and R. J. Williams. 2004. Assessing changes in phosphorus concentrations in relation to in-stream plant ecology in lowland permeable catchments: bringing ecosystem functioning into water quality monitoring. *Biogeochemical Investigations of Terrestrial, Freshwater and wetland Ecosystems across the Globe. Springer Netherlands*: 641–655.
- Jarvie, H. P., M. D. Jurgens, R. J. Williams, C. Neal, J. J. L. Davies, C. Barrett, and J. White. 2005. Role of river bed sediments as sources and sinks of phosphorus across two major eutrophic UK river basins: the Hampshire Avon and Herefordshire Wye. *Journal of Hydrology* 304: 51–74. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.10.002.
- Jarvie, H. P., C. Neal, and P. J. A. Withers. 2006. Sewage-effluent phosphorus: A greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus? *Science of the Total Environment* 360: 246–253.
- Jasinski, S. 2011. Phosphate Rock, Mineral Commodity Summaries. *U.S. Geological Survey*.
- Jeuffroy, M.-H., E. Baranger, B. Carrouée, E. de Chezelles, M. Gosme, C. Hénault, A. Schneider, and P. Cellier. 2013. Nitrous oxide emissions from crop rotations including wheat, oilseed rape and dry peas. *Biogeosciences* 10: 1787–1797.
- La Jeunesse, I. 2001. Etude intégrée dynamique du phosphore dans le système bassin versant - lagune de Thau (mer Méditerranée, Hérault). Thèse de doctorat, Université d'Orléans-Iframer.
- Jin, X., Y. He, G. Kirumba, Y. Hassan, and J. Li. 2013. Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics of the sediment in the Yangtze River estuary reservoir. *Ecological Engineering* 55: 62–66.
- Johnstone, J. 1908. *Conditions of life in the sea: a short account of quantitative marine biological research*. University press.
- Jones, M. N. 1984. Nitrate reduction by shaking with cadmium: alternative to cadmium columns. *Water research* 18: 643–646.
- Justić, D., N. N. Rabalais, R. E. Turner, and Q. Dortch. 1995. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: stoichiometric nutrient balance and its consequences. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 40: 339–356.
- Kalbacher, T., J.-O. Delfs, H. Shao, W. Wang, M. Walther, L. Samaniego, C. Schneider, R. Kumar, et al., others. 2012. The IWAS-ToolBox: software coupling for an integrated water resources management. *Environmental Earth Sciences* 65: 1367–1380.
- Kelly-Gerrey, B. A., M. Trimmer, and D. J. Hydes. 2001. A diagenetic model discriminating denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in a temperate estuarine sediment. *Marine ecology. Progress series* 220: 33–46.
- Kelso, B., R. V. Smith, R. J. Laughlin, and S. D. Lennox. 1997. Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation. *Applied and Environmental Microbiology* 63: 4679–4685.
- Klein, C., P. Claquin, V. Bouchart, B. Le Roy, and B. Véron. 2010. Dynamics of Pseudo-nitzschia spp. and domoic acid production in a macrotidal ecosystem of the Eastern English Channel (Normandy, France). *Harmful Algae* 9: 218–226.
- Kluge, M., D. Mollenhauer, R. Mollenhauer, and R. Kape. 1992. Geosiphon pyriforme, an endosymbiotic consortium of a fungus and a cyanobacterium (Nostoc), fixes nitrogen. *Botanica acta* 105: 343–344.
- Kronvang, B., E. Jeppesen, D. J. Conley, M. Søndergaard, S. E. Larsen, N. B. Ovesen, and J. Carstensen. 2005. Nutrient pressures and ecological responses to nutrient loading reductions in Danish streams, lakes and coastal waters. *Journal of Hydrology* 304: 274–288.

- Kuenen, J. G. 2008. Anammox bacteria: from discovery to application. *Nature Reviews Microbiology* 6: 320–326.
- Kwadrans, J., H. Bucka, and R. Zurek. 1994. On the primary production and ecological characteristics of phytobenthos and phytoplankton in the littoral of the Goczaekowice Reservoir (outhern Poland). *Acta Hydrobiologica* 36: 335–355.
- Lai, D. Y. F., and K. C. Lam. 2008. Phosphorus retention and release by sediments in the eutrophic Mai Po Marshes, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 57: 349–356.
- Lancelot, C., C. Veth, and S. Mathot. 1991. Modelling ice-edge phytoplankton bloom in the Scotia-Weddell sea sector of the Southern Ocean during spring 1988. *Journal of Marine Systems* 2: 333–346.
- Lancelot, C. 1995. The mucilage phenomenon in the continental coastal waters of the North Sea. *Science of the total environment* 165: 83–102.
- Lancelot, C., N. Gypens, G. Billen, J. Garnier, and V. Roubeix. 2007. Testing an integrated river–ocean mathematical tool for linking marine eutrophication to land use: the Phaeocystis-dominated Belgian coastal zone (Southern North Sea) over the past 50 years. *Journal of Marine Systems* 64: 216–228.
- Lancelot, C., V. Thieu, A. Polard, J. Garnier, G. Billen, W. Hecq, and N. Gypens. 2011. Ecological and economic effectiveness of nutrient reduction policies on coastal Phaeocystis colony blooms in the Southern North Sea: an integrated modeling approach. *Sci. Total Environ* 409: 2179–2191.
- Lei, X., B. Cui, and H. Zhao. 2010. Study on the simulation of nutrient release from river inner source and its application-a case study of Guangzhou-Foshan river network, China. Edited by Z. Yang and B. Chen. *International Conference on Ecological Informatics and Ecosystem Conservation (iseis 2010)* 2: 1380–1392. doi:10.1016/j.proenv.2010.10.150.
- Lemercier, B., L. Gaudin, C. Walter, P. Auroousseau, D. Arrouays, C. Schvartz, N. P. A. Saby, S. Follain, et al. 2008. Soil phosphorus monitoring at the regional level by means of a soil test database. *Soil Use and Management* 24: 131–138.
- Lencastre, A. 1966. *Manuel d'hydraulique générale. Collection du centre de recherches et d'essais de Chatou. Eyrolles.*
- Leon, L. F., E. D. Soulis, N. Kouwen, and G. J. Farquhar. 2001. Nonpoint source pollution: a distributed water quality modeling approach. *Water Research* 35: 997–1007.
- Li, M., Y. L. Hou, and B. Zhu. 2007. Phosphorus sorption–desorption by purple soils of China in relation to their properties. *Soil Research* 45: 182–189.
- Li, M., M. J. Whelan, G. Q. Wang, and S. M. White. 2013. Phosphorus sorption and buffering mechanisms in suspended sediments from the Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, China. *Biogeosciences* 10: 3341–3348.
- Limousin, G., J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa. 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22: 249–275.
- Liu, Y., G. Villalba, R. U. Ayres, and H. Schroder. 2008. Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. *Journal of Industrial Ecology* 12: 229–247.
- Lopez, P., X. Lluch, M. Vidal, and J. A. Morgui. 1996. Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42: 185–196.
- Lottig, N. R., and E. H. Stanley. 2007. Benthic sediment influence on dissolved phosphorus concentrations in a headwater stream. *Biogeochemistry* 84: 297–309.
- Lotti, T., M. Cordola, R. Kleerebezem, S. Caffaz, C. Lubello, and M. C. M. Van Loosdrecht. 2012. Inhibition effect of swine wastewater heavy metals and antibiotics on anammox activity. *Water Science & Technology* 66: 1519–1526.
- Mainstone, C. P., and W. Parr. 2002. Phosphorus in rivers- ecology and management. *Science of total Environment* 282: 25–47.
- Matar, A., J. Torrent, and J. Ryan. 1992. Soil and fertilizer phosphorus and crop responses in the dryland Mediterranean zone. In *Advances in Soil Science*, 81–146. Springer.

- Melack, J. M. 1995. chap 15 Transport And Transformations Of P, Fluvial And Lacustrine Ecosystems., In *Phosphorus in the Global Environment*,. John Wiley & Sons Ltd.
- Meng, J., Q. Yao, and Z. Yu. 2014. Particulate phosphorus speciation and phosphate adsorption characteristics associated with sediment grain size. *Ecological Engineering* 70: 140–145.
- Meybeck, M. 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci* 282: 401–450.
- Meybeck, M., G. de Marsily, and E. Fustec. 1998. La Seine en son bassin. *Fonctionnement écologique d'un système fluvial*.
- Meybeck, M., A. J. Horowitz, C. Grosbois, and Y. Gueguen. 2003. Changes in sediment-associated trace element concentrations in the Seine river basin (1994-2001). In *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 107:871–874. EDP sciences.
- Meybeck, M., and F. Moatar. 2012. Daily variability of river concentrations and fluxes: indicators based on the segmentation of the rating curve. *Hydrological Processes* 26: 1188–1207.
- Meyer, S., C. Reeb, and R. Bosdeveix. 2008. Botanique. *Biologie et physiologie végétales, 2è édition, Maloine*.
- Mitsch, W. J., and J. G. Gosselink. 1993. Wetlands.
- Moazed, H., Y. Hoseini, A. A. Naseri, and F. Abbasi. 2010. Determining phosphorus adsorption isotherm in soil and its relation to soil characteristics. *Journal of Food, Agriculture & Environment* 8: 1153–1157.
- Moffat, A. S. 1998. Global nitrogen overload problem grows critical. *Science* 279: 988–989.
- Mortimer, C. H. 1942. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *The Journal of Ecology*: 147–201.
- Müller, D., and V. Kirchesch. 1985. On nitrification in the River Rhine. *Verh. Int. Ver. Limnol* 22: 2754–2760.
- Neal, C., and A. L. Heathwaite. 2005. Nutrient mobility within river basins: a European perspective. *Journal of Hydrology* 304: 477–490.
- Neal, C., H. P. Jarvie, A. Love, M. Neal, H. Wickham, and S. Harman. 2008. Water quality along a river continuum subject to point and diffuse sources. *Journal of Hydrology* 350: 154–165.
- Neal, C., H. P. Jarvie, R. Williams, A. Love, M. Neal, H. Wickham, S. Harman, and L. Armstrong. 2010a. Declines in phosphorus concentration in the upper River Thames (UK): links to sewage effluent cleanup and extended end-member mixing analysis. *The Science of the Total Environment* 408: 1315–1330. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.10.055.
- Neal, C., H. P. Jarvie, P. J. Withers, B. A. Whitton, and M. Neal. 2010b. The strategic significance of wastewater sources to pollutant phosphorus levels in English rivers and to environmental management for rural, agricultural and urban catchments. *Science of the Total Environment* 408: 1485–1500.
- Neal, C., M. Bowes, H. P. Jarvie, P. Scholefield, G. Leeks, M. Neal, P. Rowland, H. Wickham, et al., others. 2012. Lowland river water quality: a new UK data resource for process and environmental management analysis. *Hydrological Processes* 26: 949–960.
- Némery, J. 2003. Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la Seien des petits bassins amont à l'estuaire : Rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation. Thèse de doctorat, Paris: Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- Némery, J., J. Garnier, and C. Morel. 2005. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France): urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. *Biogeochemistry* 72: 35–66. doi:10.1007/s10533-004-0078-1.
- Némery, J., and J. Garnier. 2007a. Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France): Agricultural and hydrographic P budgets. *Journal of Geophysical Research-Biogeochemistry* 112: G03012. doi:10.1029/2006JG000331.
- Némery, J., and J. Garnier. 2007b. Typical features of particulate phosphorus in the Seine estuary (France). *Hydrobiologia* 588: 271–290.
- Nielsen, A. H., and I. S. Kristensen. 2005. Nitrogen and phosphorus surpluses on Danish dairy and pig farms in relation to farm characteristics. *Livestock Production Science* 96: 97–107.

- Nixon, S. W., C. A. Oviatt, J. Frithsen, and B. Sullivan. 1986. Nutrients and the productivity of estuarine and coastal marine ecosystems. *Journal of the Limnological Society of Southern Africa* 12: 43–71.
- Nixon, S. W., S. L. Granger, and B. L. Nowicki. 1995. An assessment of the annual mass balance of carbon, nitrogen, and phosphorus in Narragansett Bay. *Biogeochemistry* 31: 15–61.
- Nurhajati, H. 2002. Organic matter for increasing p-fertilizer use efficiency of maize in Ultisols by using ³²P technique.
- Oehler, F., P. Durand, P. Bordenave, Z. Saadi, and J. Salmon-Monviola. 2009. Modelling denitrification at the catchment scale. *Science of the total environment* 407: 1726–1737.
- Oenema, O., and C. W. J. Roest. 1998. Nitrogen and phosphorus losses from agriculture into surface waters; The effect of policies and mesures in the Netherlands. *Water Science and Technology* 37: 19–30.
- Ouyang, Y., P. B. Parajuli, and D. A. Marion. 2013. Estimation of surface water quality in a Yazoo River tributary using the duration curve and recurrence interval approach. *Water Science & Technology: Water Supply* 13: 515–523.
- Owens, N. J. 1986. Estuarine nitrification: a naturally occurring fluidized bed reaction? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 22: 31–44.
- Pandey, P. K., M. L. Soupir, and C. R. Rehmann. 2012. A model for predicting resuspension of *Escherichia coli* from streambed sediments. *Water research* 46: 115–126.
- Pant, H. K., and K. R. Reddy. 2001. Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions. *Journal of Environmental Quality* 30: 1474–1480.
- Passy, P. 2012. Passé, présent et devenir de la cascade de nutriments dans les bassins de la Seine, de la Somme et de l'Escaut. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- Passy, P., N. Gypens, G. Billen, J. Garnier, V. Thieu, V. Rousseau, J. Callens, J. Y. Parent, et al. 2013. A Model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. *Journal of Marine Systems* 128: 106–122.
- Pauer, J. J., and M. T. Auer. 2000. Nitrification in the water column and sediment of a hypereutrophic lake and adjoining river system. *Water Research* 34: 1247–1254.
- Penn, C. J., G. L. Mullins, and L. W. Zelazny. 2005. Mineralogy in relation to phosphorus sorption and dissolved phosphorus losses in runoff. *Soil Science Society of America Journal* 69: 1532–1540.
- Perrot, T., N. Rossi, A. Ménesguen, and F. Dumas. 2014. Modelling green macroalgal blooms on the coasts of Brittany, France to enhance water quality management. *Journal Of Marine Systems* 132: 38–53.
- Pettersson, K. 2001. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken. *Science of the total environment* 266: 79–86.
- Polus, E., C. de Fouquet, N. Flipo, and M. Poulin. 2010. Spatial and temporal carактерization of “river water bodies.” *Journal of Water Science* 4: 415–429.
- Polus, E., N. Flipo, C. De Fouquet, and M. Poulin. 2011. Geostatistics for assessing the efficiency of a distributed physically-based water quality model: application to nitrate in the Seine River. *Hydrological Processes* 25: 217–233.
- Pomerol, C. 2000. *Découverte géologique de Paris et de l'Île de France*. Découverte Géologique. BRGM.
- Pretty, J. N., C. F. Mason, D. B. Nedwell, R. E. Hine, S. Leaf, and R. Dils. 2003. Environmental costs of freshwater eutrophication in England and Wales. *Environmental Science & Technology* 37: 201–208.
- Prosser, J. I. 1989. Autotrophic nitrification in bacteria. *Adv Microb Physiol* 20: 125–192.
- Pujo-Pay, M., P. Conan, L. Oriol, V. Cornet-Barthaux, C. Falco, J.-F. Ghiglione, C. Goyet, T. Moutin, et al. 2011. Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences* 8: 883–899.
- Qin, B., and G. Zhu. 2006. The nutrient forms, cycling and exchange flux in the sediment and overlying water system in lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River. *Science in China Series D* 49: 1–13.

- Rabalais, N. N., W.-J. Cai, J. Carstensen, D. J. Conley, B. Fry, X. Hu, Z. Quinones-Rivera, R. Rosenberg, et al., others. 2014. Eutrophication-driven deoxygenation in the coastal ocean. *Oceanography* 27: 172–183.
- Raimonet, M., L. Vilmin, N. Flipo, V. Rocher, and A. M. Laverman. 2015. Modelling the fate of nitrite in an urbanized river using experimentally obtained nitrifier growth parameters. *Water research* 73: 373–387.
- Ramade, F. 2014. *Un monde sans famine ? : Vers une agriculture durable*. Dunod.
- Reddy, K. R., R. H. Kadlec, E. Flaig, and P. M. Gale. 1999. Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. *Critical reviews in environmental science and technology* 29: 83–146.
- Redfield, A. C. 1934. On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of phytoplankton. *University press of liverpool*.
- Redfield, A. C. 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *American scientist*: 230A–221.
- Reynolds, C. S., and P. S. Davies. 2001. Sources of bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective 76: 27–64.
- Richter, S., J. Völker, D. Borchardt, and V. Mohaupt. 2013. The water framework directive as an approach for integrated water resources management: results from the experiences in Germany on implementation, and future perspectives. *Environmental earth sciences* 69: 719–728.
- Rocher, V., E. Garcia-Gonzalez, C. Paffoni, and W. Thomas. 2011. La production de nitrites lors de la dénitrification des eaux usées: un sujet sensible et complexe ! *L'EAU, L'INDUSTRIE, LES NUISANCES*: 80–83.
- Rodier, J. 1984. *L'analyse de l'eau. 7e édition*. DUNOD.
- Rodier. 1995. Le phosphore dans les sols et dans les milieux aquatiques, Sciences et techniques de l'environnement. *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*.
- Romero, E., J. Garnier, L. Lassaletta, G. Billen, R. Le Gendre, P. Riou, and P. Cugier. 2013. Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry* 113: 481–505.
- Rossi, C. G., D. M. Heil, N. B. Bonumà, and J. R. Williams. 2012. Evaluation of the Langmuir model in the soil and water assessment tool for a high soil phosphorus condition. *Environmental Modelling & Software* 38: 40–49.
- Ruelland, D., G. Billen, D. Brunstein, and J. Garnier. 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.
- Ruffinoni, C. 1994. Rôle des ripisylves dans la réduction des pollutions azotées diffuses en milieu fluvial.
- Ryther, J. H. 1954. The ecology of phytoplankton blooms in Moriches Bay and Great South Bay, Long Island, New York. *The Biological Bulletin* 106: 198–209.
- Ryther, J. H., and W. M. Dunstan. 1971. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment. *Science* 171: 1008–1013.
- Sand-Jensen, K., and J. Borum. 1991. Interactions among phytoplankton, periphyton, and macrophytes in temperate freshwaters and estuaries. *Aquatic Botany* 41: 137–175.
- Sato, S., and N. B. Comerford. 2005. Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid brazilian Ultisol. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 29: 685–694.
- Sattari, S. Z., A. F. Bouwman, K. E. Giller, and M. K. van Ittersum. 2012. Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109: 6348–6353.
- Saunders, D. L., and J. Kalf. 2001. Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia* 443: 205–212.
- Schindler, D. W. 1977. Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science* 195: 260–262.
- Schippers, P., H. Van de Weerd, J. De Klein, B. De Jong, and M. Scheffer. 2006. Impacts of agricultural phosphorus use in catchments on shallow lake water quality: About buffers, time delays and equilibria. *Science of the Total Environment* 369: 280–294.

- Schneider, S. C., and E.-A. Lindstrøm. 2011. The periphyton index of trophic status PIT: a new eutrophication metric based on non-diatomaceous benthic algae in Nordic rivers. *Hydrobiologia* 665: 143–155.
- Schott, C., C. Mignolet, and M. Benoit. 2009. *Agriculture du Bassin de la Seine: Découvrir l'agriculture du bassin de la Seine pour comprendre les enjeux de la gestion de l'eau*. Rapport Piren Seine 5.
- Seitzinger, S. P., E. Mayorga, A. F. Bouwman, C. Kroeze, A. H. W. Beusen, G. Billen, G. Van Drecht, E. Dumont, et al. 2010. Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends. *Global Biogeochemical Cycles* 24: GB0A08. doi:10.1029/2009GB003587.
- Selig, U., and G. Schlunbaum. 2002. Longitudinal patterns of phosphorus and phosphorus binding in sediment of a lowland lake–river system. *Hydrobiologia* 472: 67–76.
- Senga, Y., K. Mochida, R. Fukumori, N. Okamoto, and Y. Seike. 2006. N₂O accumulation in estuarine and coastal sediments: the influence of H₂S on dissimilatory nitrate reduction. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 67: 231–238.
- Servais, P., and J. Garnier. 1993. Contribution of heterotrophic bacterial production to the carbon budget of the River Seine (France). *Microbial Ecology* 25: 19–33.
- Servais, P., G. Billen, J. Garnier, Z. Idlafkih, J. M. Mouchel, M. Seidl, and M. Meybeck. 1998. Carbone organique :origine et biodégradabilité. In *La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, 483–525.
- Servais, P., J. Garnier, N. Demarteau, N. Brion, and G. Billen. 1999. Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. *Water Research* 33: 3521–3531.
- Sharpley, A. N., S. Rekolainen, H. Tunney, O. T. Carton, P. C. Brookes, and A. E. Johnston. 1997. Phosphorus in agriculture and its environmental implications. In *Phosphorus loss from soil to water. Proceedings of a workshop*, 1–53. 1997. Wexford, Irish Republic.
- Sims, J. T., and P. A. Vadas. 2005. Phosphorus in soils. Overview. *Encyclopedia of soils in the environment* 3: 202–210.
- Singh, B., and R. J. Gilkes. 1991. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of south-western Australia. *Soil Research* 29: 603–618.
- Slawyk, G., and J. J. MacIsaac. 1972. Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts. Elsevier* 19: 521–524.
- Sliekers, A. O., K. A. Third, W. Abma, J. G. Kuenen, and M. S. M. Jetten. 2003. CANON and Anammox in a gas-lift reactor. *FEMS microbiology letters* 218: 339–344.
- Smil, V. 1999. Nitrogen in crop production: An account of global flows. *Global biogeochemical cycles* 13: 647–662.
- Smil, V. 2000. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual review of energy and the environment* 25: 53–88.
- Smil, V. 2002. Nitrogen and food production: proteins for human diets. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 31: 126–131.
- Smith, V. H. 2003. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environmental Science and Pollution Research* 10: 126–139.
- Somville, M., G. Billen, and J. Smitz. 1982. An ecophysiological model of nitrification in the Scheldt estuary. *Mathematical Modelling* 3: 523–533.
- Stal, L. J., S. Grossberger, and W. E. Krumbein. 1984. Nitrogen fixation associated with the cyanobacterial mat of a marine laminated microbial ecosystem. *Marine Biology* 82: 217–224.
- Stalnacke, P., A. Grimvall, C. Libiseller, M. Laznik, and I. Kokorite. 2003. Trends in nutrient concentrations in Latvian rivers and the response to the dramatic change in agriculture. *Journal of Hydrology* 283: 184–205.
- Van der Star, W. R., W. R. Abma, D. Blommers, J.-W. Mulder, T. Tokutomi, M. Strous, C. Picioreanu, and M. C. van Loosdrecht. 2007. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. *Water Research* 41: 4149–4163.

- Steeman-Neilsen, E. 1952. The use of radioactive carbon (C14) for measuring organic production in the sea. *Journal du Conseil International pour l'Exploration de la Mer* 18: 117–140.
- Steen, I. 1998. Phosphorus availability in the 21st century. management of a nonrenewable resource. *Phosphorus & Potassium*: 25–31.
- Strous, M., E. Van Gerven, J. G. Kuenen, and M. Jetten. 1997. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) sludge. *Applied and environmental microbiology* 63: 2446–2448.
- Stumm, W., and J. J. Morgan. 1981. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley.
- Stutter, M. I., B. O. L. Demars, and S. J. Langan. 2010. River phosphorus cycling: Separating biotic and abiotic uptake during short-term changes in sewage effluent loading. *Water research* 44: 4425–4436.
- Sutton, M. A., C. M. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. V. Grinsven, and B. Grizzetti. 2011. *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives*. UK: Cambridge University Press.
- Svendsen, L. M., and B. Kronvang. 1993. Retention of nitrogen and phosphorus in a Danish lowland river system: implications for the export from the watershed. In *Nutrient Dynamics and Retention in Land/Water Ecotones of Lowland, Temperate Lakes and Rivers*, 123–135. Springer.
- Takahashi, M., K. Fujii, and T. R. Parsons. 1973. Simulation study of phytoplankton photosynthesis and growth in the Fraser River estuary. *Marine Biology* 19: 102–116.
- Talleg, G., O. Rousselot, J. Garnier, and M. Gousailles. 2007. Émissions d'oxyde nitreux lors du traitement de l'azote des eaux usées de l'agglomération parisienne: état actuel et prévisions. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 20: 149–161.
- Thieu, V., G. Billen, and J. Garnier. 2009. Nutrient transfer in three contrasting NW European watersheds: The Seine, Somme, and Scheldt Rivers. A comparative application of the Seneque/Riverstrahler model. *Water Research* 43: 1740–1754. doi:10.1016/j.watres.2009.01.014.
- Thieu, V., J. Garnier, and G. Billen. 2010. Assessing the effect of nutrient mitigation measures in the watershed of the Southern Bight of the North Sea. *Science of total Environment* 408: 1245–1255.
- Thouvenot, M., G. Billen, and J. Garnier. 2007. Modelling nutrient exchange at the sediment–water interface of river systems. *Journal of Hydrology* 341: 55–78.
- Thouvenot-Korppoo, M., G. Billen, and J. Garnier. 2009. Modelling benthic denitrification processes over a whole drainage network. *Journal of hydrology* 379: 239–250.
- Tsado, P. A., O. A. Osunde, C. A. Igwe, M. K. A. Adeboye, and B. A. Lawal, others. 2012. Phosphorus sorption characteristics of some selected soil of the Nigerian Guinea Savanna. *International Journal of AgriScience* 2: 613–618.
- Turner, R. E., and N. N. Rabalais. 1994. Coastal eutrophication near the Mississippi river delta. *Nature* 368: 619–621.
- Tusseau-Vuillemin, M. H., J. Garnier, P. Servais, and L. Laroche. 2002. *Charges domestiques spécifiques et rejets de stations d'épuration*. Rapport d'avancement Piren-Seine : Dynamique de la matière organique et des microorganismes dans les systèmes urbains. Paris.
- Tyrrell, T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature* 400: 525–531.
- Vervier, P., S. Bonvallet-Garay, S. Sauvage, H. M. Valett, and J.-M. Sanchez-Perez. 2009. Influence of the hyporheic zone on the phosphorus dynamics of a large gravel-bed river, Garonne River, France. *Hydrological processes* 23: 1801–1812.
- Viennot, P., A. Ducharne, F. Habets, F. Lamy, and E. Ledoux. 2009. *Hydrogéologie du Bassin de la Seine : comprendre et anticiper le fonctionnement hydrodynamique du bassin pour une gestion durable de la ressource*. Rapport Technique 2. Programme PIREN SEINE.

- Vilain, G., J. Garnier, G. Talleg, and P. Cellier. 2010. Effect of slope position and land use on nitrous oxide (N₂O) emissions (Seine Basin, France). *Agricultural and Forest Meteorology* 150: 1192–1202.
- Vilain, G., J. Garnier, G. Talleg, and J. Tournebize. 2012. Indirect N₂O emissions from shallow groundwater in an agricultural catchment (Seine Basin, France). *Biogeochemistry* 111: 253–271.
- Vilmin, L. 2014. Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris.
- Vilmin, L., N. Aissa-Grouz, J. Garnier, G. Billen, J.-M. Mouchel, M. Poulin, and N. Flipo. 2014. Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. *Biogeochemistry* 122: 229–251.
- Vilmin, L., N. Flipo, C. De Fouquet, and M. Poulin. 2015. Pluri-annual sediment budget in a navigated river system: the Seine River (France). *Science of the Total Environment* 502: 48–59.
- Vince, S., and I. Valiela. 1973. The effects of ammonium and phosphate enrichments on chlorophyll a, pigment ratio and species composition of phytoplankton of Vineyard Sound. *Marine Biology* 19: 69–73.
- Vitousek, P. M., and W. A. Reiners. 1975. Ecosystem succession and nutrient retention: a hypothesis. *BioScience* 25: 376–381.
- Vought, L. B.-M., J. Dahl, C. L. Pedersen, and J. O. Lacoursiere. 1994. Nutrient retention in riparian ecotones. *Ambio*: 342–348.
- Vought, L. B.-M., G. Pinay, A. Fuglsang, and C. Ruffinoni. 1995. Structure and function of buffer strips from a water quality perspective in agricultural landscapes. *Landscape and urban planning* 31: 323–331.
- Wade, A. J., P. G. Whitehead, and D. Butterfield. 2002. The Integrated Catchments model of Phosphorus dynamics (INCA-P), a new approach for multiple source assessment in heterogeneous river systems: model structure and equations. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions* 6: 583–606.
- Wagener, T., M. Sivapalan, P. A. Troch, B. L. McGlynn, C. J. Harman, H. V. Gupta, P. Kumar, P. S. C. Rao, et al. 2010. The future of hydrology: An evolving science for a changing world. *Water Resources Research* 46.
- Walling, D. E., B. W. Webb, and M. A. Russell. 1997. Sediment-associated nutrient transport in UK rivers. *IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences* 243: 69–84.
- Walling, D. E. 1999. Linking land use, erosion and sediment yields in river basins. *Hydrobiologia* 410: 223–240.
- Wang, S., X. Jin, Y. Pang, H. Zhao, X. Zhou, and F. Wu. 2005. Phosphorus fractions and phosphate sorption characteristics in relation to the sediment compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. *Journal of colloid and interface science* 289: 339–346.
- Wang, Y., Z. Shen, J. Niu, and R. Liu. 2009. Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. *Journal of Hazardous Materials* 162: 92–98.
- Wang, Q., and Y. Li. 2010. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. *Journal of Soils and Sediments* 10: 1159–1173.
- Wett, B. 2007. Development and implementation of a robust deammonification process. *Water science and technology* 56: 81–88.
- Wetzel, R. G. 1983. Limnology (2nd edn). *Saunders College Publishing, Philadelphia* 767: R81pp.
- Wetzel, R. G. 1992. Uptake of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds by phytoplankton and bacterioplankton. *Limnol. Oceanogr* 37: 232–243.
- De Wilde, H. P. J., and M. J. M. de Bie. 2000. Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere. *Marine Chemistry* 69: 203–216.

- Wilkinson, C. R., and P. FAY. 1979. Nitrogen fixation in coral reef sponges with symbiotic cyanobacteria.
- Withers, P. J. A., and H. P. Jarvie. 2008. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. *Science of the total environment* 400: 379–395.
- Wrage, N., G. L. Velthof, M. L. Van Beusichem, and O. Oenema. 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry* 33: 1723–1732.
- Xia, X. H., Z. F. Yang, G. H. Huang, X. Q. Zhang, H. Yu, and X. Rong. 2004. Nitrification in natural waters with high suspended-solid content—A study for the Yellow River. *Chemosphere* 57: 1017–1029.
- Young, K., G. K. Morse, M. D. Scrimshaw, J. H. Kinniburgh, C. L. MacLeod, and J. N. Lester. 1999. The relation between phosphorus and eutrophication in the Thames catchment, UK. *Science of the Total Environment* 228: 157–183.
- Yuan, Z., X. Liu, H. Wu, L. Zhang, and J. Bi. 2011. Anthropogenic phosphorus flow analysis of Lujiang county, Anhui Province, central China. *Ecological Modelling* 222: 1534–1543.
- Van der Zee, S. E., and W. H. Van Riemsdijk. 1988. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. *Journal of Environmental quality* 17: 35–41.
- Zehr, J. P., J. B. Waterbury, P. J. Turner, J. P. Montoya, E. Omoregie, G. F. Steward, A. Hansen, and D. M. Karl. 2001. Unicellular cyanobacteria fix N₂ in the subtropical North Pacific Ocean. *Nature* 412: 635–638.
- Zevenboom, W., A. Bij de Vaate, and L. R. Mur. 1982. Assessment of factors limiting growth rate of *Oscillatoria agardhii* in hypertrophic Lake Wolderwijd, 1978, by use of physiological indicators1. *Limnology and Oceanography* 27: 39–52.
- Zhang, J.-Z., C. J. Fischer, and P. B. Ortner. 2004. Potential availability of sedimentary phosphorus to sediment resuspension in Florida Bay. *Global Biogeochemical Cycles* 18: GB4008. doi:10.1029/2004GB002255.
- Zhang, J.-Z., and X.-L. Huang. 2007. Relative importance of solid-phase phosphorus and iron on the sorption behavior of sediments. *Environmental science & technology* 41: 2789–2795.
- Zhijing, C. A. O., X. Zhang, and A. I. Nanshan. 2011. Effect of sediment on concentration of dissolved phosphorus in the Three Gorges Reservoir. *International Journal of Sediment Research* 26: 87–95.
- Zhang, B., F. Fang, J. Guo, Y. Chen, Z. Li, and S. Guo. 2012. Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics relevant to the soil composition of water-level-fluctuating zone of Three Gorges Reservoir. *Ecological Engineering* 40: 153–159.
- Zhou, A., H. Tang, and D. Wang. 2005. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition. *Water Research* 39: 1245–1254. doi:10.1016/j.watres.2005.01.026.

Annexe

Phosphorus budget in the water-agro-food system at nested scales in two contrasted regions of the world (ASEAN-8 and EU-27)

**Josette Garnier^{1,2}, Luis Lassaletta^{2,3}, Gilles Billen^{1,2}, Estela Romero^{2,4},
Bruna Grizzetti^{1,5}, Julien Némery⁶, Thi Phuong Quynh Le⁷, Chiara Pistocchi⁸,
Najla Aissa-Grouz², Thi Nguyet Minh Luu⁹, Lauriane Vilmin¹⁰, Jean-Marcel Dorioz¹¹**

¹ CNRS UMR 7619 Metis, BP 123, Tour 56-55, Etage 4, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

² UPMC, UMR 7619 Metis, BP 123, Tour 56-55, Etage 4, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

³ PBL, Netherlands Environmental Assessment Agency, Department of Water, Agriculture and Food, Ant. Van Leeuwenhoeklaan 9, 3721 MA, Bilthoven, The Netherlands

⁴ Institut de Ciències del Mar (CSIC), Pg. Marítim de la Barceloneta 37-49, 08003, Barcelona, Spain

⁵ European Commission Joint Research Centre (JRC), Institute for Environment and Sustainability, Ispra (VA), Italy

⁶ University of Grenoble Alpes /CNRS/IRD, LTRE UMR 5564, 38000 Grenoble, France

⁷ Vietnamese Academy of Science and Technology, INPC, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay district, Hanoi, Vietnam

⁸ ETHZ, Group of Plant Nutrition- Eschikon Experimental Station, Eschikon 33, 8315 Lindau, Switzerland

⁹ Vietnamese Academy of Science and Technology, IC-A18, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay district, Hanoi, Vietnam

¹⁰ Centre de Géosciences, MINES ParisTech, 35 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau cedex, France

¹¹ INRA, UMR CARTEL 74500 Thonon-les-bains, France

Abstract

Phosphorus (P) plays a strategic role in agricultural production as well as in the occurrence of freshwater and marine eutrophication episodes throughout the world. Moreover, the scarcity and uneven distribution of minable P resources is raising concerns about the sustainability of long-term exploitation. In this paper we analyze the P cycle in anthropic systems with an original multi-scale approach (world region, country, and large basin scales) in two contrasting world regions representative of different trajectories in socioeconomic development for the 1961–2009 period: Europe (EU-27)/France and the Seine River Basin, and Asia (ASEAN-8)/Vietnam and the Red River Basin. Our approach highlights different trends in the agricultural and food production systems of the two regions. Whereas crop production increased until the 1980s in Europe and France and has stabilized thereafter, in ASEAN-8 and Vietnam it began to increase in the 1980s and it is still rising today. These trends are related to the increasing use of fertilizers, although in European countries the amount of fertilizers sharply decreased after the 1980s. On average, the total P delivered from rivers to the sea is three times higher for ASEAN-8 ($300 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) than for EU-27 countries ($100 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and is twice as high in the Red River ($200 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) than in the Seine River ($110 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), with agricultural losses to water in ASEAN-8 three times higher than in EU-27. Based on the P flux budgets, this study discusses early warnings and management recommendations according to the particularities of the two world regions, newly integrating the perspective of surface water quality with agricultural issues (fertilizers, crop production, and surplus), food/feed exchanges, and diet, defining the so-called water-agro-food system.

Index terms: Nutrients and nutrient cycling, agricultural system, water quality

Keywords: water-agro-food system, phosphorus budget, water quality, river basin, world regions, ASEAN, Europe

1. Introduction

The lack of phosphorus (P) in soils was generally a limiting factor for European agriculture during the 19th century and would have been a threat in the mid-1900s in most industrial countries without the discovery of the commercial manufacturing process for phosphatic fertilizers in the 1840s (Boulaine 2006; Dawson and Hilton, 2011). As an irreplaceable nutrient for plants and animals, P together with nitrogen (N) is essential to sustaining agricultural production. But differently from N, for which fertilizers can be industrially produced by the Haber-Bosch process and that can be biologically fixed from the practically inexhaustible

atmospheric N₂, P offers very limited local resources (besides soil stocks and landscape transfers) and has to be mined from finite and nonrenewable reserves restricted to a few countries (e.g., Morocco, China, and the United States; [Elser and Bennett, 2011](#); [Jasinski, 2011](#); [Smil, 2000](#)).

Significant changes occurred in the global P cycle after World War II. On one hand, the remarkable increase in the population, changes in lifestyle (improved diet, use of P in detergents) and housing (increased household connection to sewage systems), and the acceleration of urbanization and industrialization have led to a huge rise in urban point release of P to surface water bodies. On the other hand, the intensification of agriculture and the extensive use of chemical fertilizers have resulted in a dramatic increase of P diffuse sources. Diffuse and point sources transferred from terrestrial to aquatic ecosystems have contributed to the development of eutrophication problems in surface waters worldwide ([Barroin, 1980](#); [Carpenter et al., 1998](#); [Dorioz et al., 1998](#); [Fee, 1979](#); [Garnier et al., 1995](#); [Garnier et al., 2005](#); [Sharpley, 1995](#); [Vollenweider, 1968](#)).

Throughout the 20th century and until recently, to feed the increasing population, modern agriculture in developed countries has produced a high P soil status, resulting in P accumulation in soils ([Bennett et al., 2001](#); [MacDonald et al., 2012a, 2012b](#); [Sattari et al., 2012](#)). Some studies have shown that at a critical level of P saturation in the soil surface layer, P mobility and hence leaching export can increase ([Heckrath et al., 1995](#); [Vadas and Sims, 2012](#)). In Europe, intensive livestock farming systems generate the highest P surpluses (up to 200 kg ha⁻¹ yr⁻¹) due to manure spreading, especially in outdoor pig farms ([Elkolm et al., 2005](#); [Lemercier et al., 2008](#); [Nielsen and Kristensen, 2005](#)). Developing countries are experiencing a different situation and soils sometimes remain deficient in P ([MacDonald et al., 2011](#)). While farmers in poor countries (e.g., Sub-Saharan Africa), often with P-deficient soils, cannot afford to access the fertilizer market ([Cordell et al., 2009](#); [Lougheed, 2011](#)), in Asian countries, the use of P mineral fertilizer has progressively increased in the past few years ([Sattari et al., 2012](#)).

Despite the P abundance in most agricultural soils in developed countries and P excesses in many surface waters, the scarcity of minable P to sustain the global crop production in the coming decades remains a controversial debate ([Cordell et al., 2009](#); [Dumas et al., 2009](#); [Van Vuuren et al., 2010](#)). Given the projection of an increasing population and changing dietary habits, several studies foresee an increase in the demand and cost of P, and a shortage of minable P in the short term (50–100 years, [Cordell et al., 2009](#); [USGS, 2010](#)). Other authors, however, considering future P requirements instead of current production ([Sattari et al., 2012](#))

or new mining technologies and P management (IFDC 2010, from Dawson and Hilton, 2011), estimate that this shortage could occur at a longer term (up to 300–400 years).

To address the question of a more sustainable use of P resources, several scientific studies have analyzed P flows and stocks at the national, continental, or planetary scales (Cooper and Carliell-Marquet, 2013; Koppelaar et al., 2013; Sattari et al., 2014; Senthilkumar et al., 2012; Smil, 2000; Van Vuuren et al., 2010). These levels of investigation are all necessary to inform policy makers and to elaborate appropriate frameworks for P management (i.e., guidelines, regulations, policy recommendations; Toth et al., 2014). However, these global and national studies on P fluxes have to be integrated with local and regional investigations, closer to local needs and with an ample leeway for action.

To integrate the agricultural and food production system and the relative impacts on water resources, we attempted to consider the whole system, which we refer to as the water-agro-food system. In addition, we propose that the river basin ($\approx 20,000 \text{ km}^2$ or more, i.e., medium-large according to Harrison et al., 2005) is a suitable functional scale for both implementation of measures and comprehensive impact assessment studies, integrating agricultural production and the water cycle (Billen et al., 2013; Lassaletta et al., 2012).

First of all, the river basin is the appropriate spatial scale to understand the anthropogenic pressures and impacts on water resources. Moreover, in many countries river basins already count on administrative structures devoted to water resource management. For example, in the European Union, the Water Framework Directive (WFD, 2000) has adopted the river basin as the relevant unit to apply water policy, through the development of River Basin Management Plans, and before, international commissions for the protection of transboundary rivers were created around the world at the river basin scale (e.g., for the Rhine, Danube, Mekong, Euphrates, and Tigris Rivers, respectively, in 1950, **1994**, **1957**, and **1946**). Second, river basins can be considered as integrative socioecosystems. For historical reasons, they often correspond to the influence area of one or a few large cities that act as magnets for the watershed's socioeconomic development, structuring of regional economic activities, distribution of the population, the transport network (roads, railways, waterways), and political power. Moreover, P sustainability requires complementarities within local agro-industrial systems to be designed (Frosch and Gallopoulos, 1989). Medium-large river basins therefore appear to be an appropriate spatial unit to analyze the functioning of a comprehensive system, including urban needs, agricultural and food production issues, and the relative impacts on water resources. River basins are also useful to envisage the implementation of specific measures to improve P sustainability.

Within this context, the objective of this paper is to investigate the water-agro-food system through the description of the P budget in two contrasting regions, chosen according to previous results found for N at the global ([Lassaletta et al., 2014a, 2014b](#)), country, and river basin scales, each of them largely affected by anthropogenic pressures and representative of two different trajectories in socioeconomic development: the European Union (EU-27) and the Seine River Basin in France versus the Association of Southeast Asian Nations (ASEAN-8) and the Red River Basin in Vietnam. The EU-27 and ASEAN-8 water-agro-food systems were analyzed for the 1961–2009 period, and the water-agro-food systems of the Seine and the Red River Basins for the 2000s. Analyzing the P budget at nested scales (world regions, national level, and river basin scale), this paper provides an integrative view of P for the whole water-agro-food system and notes some early warnings and management recommendations specific to the regions and river basins.

2. Methodology for calculating the annual P budget at the selected scales

2.1. The European and ASEAN scales

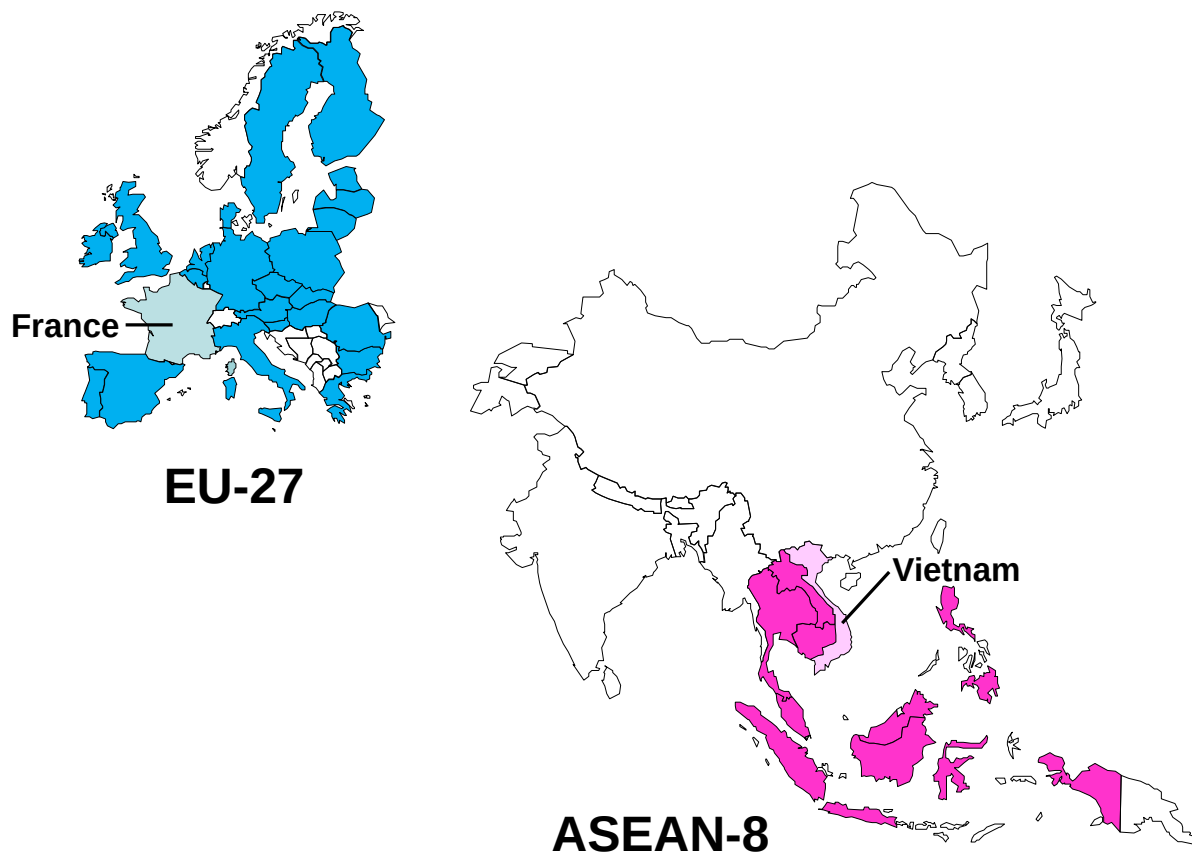


Figure 1. Map of the assembled countries considered (**ASEAN-8**: Indonesia, Malaysia, Philippines, Thailand, Vietnam, Lao, Cambodia, Myanmar; **EU-27**: Austria, Belgium, Bulgaria, Cyprus, Czech Republic, Denmark, Estonia, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Ireland, Italy, Latvia, Lithuania, Luxembourg, Malta, Netherlands, Poland, Portugal, Romania, Slovakia, Slovenia, Spain, Sweden, United Kingdom).

ASEAN-8 (Indonesia, Malaysia, Philippines, Thailand, Vietnam, Lao, Cambodia, Myanmar) and **EU-27** (Austria, Belgium, Bulgaria, Cyprus, Czech Republic, Denmark, Estonia, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Ireland, Italy, Latvia, Lithuania, Luxembourg, Malta, Netherlands, Poland, Portugal, Romania, Slovakia, Slovenia, Spain, Sweden, United Kingdom) cover 4.5 and 4.3 Mkm², with 20 and 25% agricultural areas, and 540 and 487 M inhabitants, respectively (**Figure 1**). Gross domestic product (GDP) differs by a factor of about 10 (**Figure 2**).

We calculated an overall P budget for the 27 countries of Europe and for the eight ASEAN countries, from 1961 to 2009, in order to analyze the changes during this period. The GlobalNEWS data (Seitzinger et al., 2005, 2010) were used to calculate water budgets, whereas

FAOSTAT data (<http://faostat.fao.org/>) were processed and analyzed for the construction of the agro-food budget. Until 1991, Estonia, Latvia, and Lithuania were part of the Soviet Union, and Slovenia was part of Yugoslavia. Before that date the available information (FAO data) is not disaggregated; therefore they were not taken into account in the results previous to 1992. These countries account for 5% of the EU-27 surface and 2.4% of its current population.

We documented the total anthropogenic P inputs entering the countries, i.e., synthetic fertilizers, net international import of food and feed, and use of detergents, which were summarized to obtain an assembled figure for each of the two world regions. The results were expressed in P input per square kilometer of their regional surface area in order to compare the different fluxes (water, soils, feed and food, etc.).

2.1.1. P budget of the agro-food system

Estimations of atmospheric P (1) input were based on the values provided by [Vet et al. \(2013\)](#), partly based on [Mahowald et al. \(2008\)](#), and represent 10 kgP km⁻²yr⁻¹ and 5 kgP km⁻²yr⁻¹ for EU-27 and ASEAN-8, respectively, including wet and dry deposition.

Yearly data on *inorganic P applied as crop fertilizer (2)* for the entire five-decade period were obtained from the Resources module of the FAOSTAT database. Occasional gaps were completed with data from the International Fertilizer Industry Association (<http://www.fertilizer.org/>).

We also estimated the total yearly agricultural P uptake and export in harvested products of the 176 primary crops cultivated in all countries. The P content was assigned to each product, and this was multiplied by their total production as given in the Production Module of the FAOSTAT database. The crop production of each country was added to obtain the region's total primary *agricultural production (3)*.

Total *animal P production (4)* was estimated using the 18 categories of meat, five categories of milk, and one of eggs provided in the "Livestock Primary" module of the FAOSTAT database, and multiplying each category by its corresponding P content.

P excreted by livestock (5) was estimated using the excretion factors provided by [Van der Hoek \(1998\)](#) at the regional level for the different types of animal provided in the FAOSTAT in terms of number of heads. These factors expressed as N where transformed to P according to the N:P ratios for animal excreta used by [Hong et al. \(2012\)](#). Dairy and non-dairy cows were separated using the "Livestock processed" module (FAOSTAT). The proportion of P excreted that is finally used as manure applied to cropland was taken from the estimates of [Sheldrick et al. \(2003\)](#) at the regional level. The efficiency of vegetal into animal P transformation was estimated by dividing the animal production by the total animal excretion plus the animal production.

The net import of P embedded in internationally traded agricultural commodities (6) was calculated from data provided by the Trade Module of the FAOSTAT database (<http://faostat.fao.org/>). The module contains information on commodities traded across world countries, including food, feed, and fiber (see detailed methodology in [Lassaletta et al., 2014a](#)). P content of major products was gathered (255 vegetal products for food and feed, 99 animal products and 30 products used as materials) from several sources ([Soltner, 1979](#); [Le et al., 2005](#); <http://dietgrail.com/phosphorus/>; <http://plants.usda.gov/java/>; <http://wholefoodcatalog.info/foods/>). When estimating the total net import/export in the two regions (EU-27 and ASEAN-8), the internal flows between countries belonging to the same region are automatically discounted from the total.

P in the human diet (7), documented as vegetal and animal consumption, was estimated using the Food Supply FAOstat module, which was transformed into P contents. Human excretion was assumed equal to ingestion ([Jönsson et al., 2004](#)).

To calculate *the detergent consumption (8)*, for EU-27, we considered a value of 0.224 kgP cap⁻¹ yr⁻¹, which corresponds to the figure for EU-18 for the 2000s, and 0.373 kgP cap⁻¹ yr⁻¹ for France ([Wind et al., 2007](#)). For ASEAN-8, taking into account the detergent consumption (4 kg cap⁻¹ yr⁻¹ for Thailand and Malaysia, 2 kg cap⁻¹ yr⁻¹ for Indonesia; [HUI, 2010](#)) and considering 3–5% P kg⁻¹ detergent (cf. [Wind et al., 2007](#) for EU-18), we applied, respectively, the highest and lowest consumption to the countries with respectively the highest and lowest GDP, and finally a value of 0.09–0.15 kgP cap⁻¹ yr⁻¹ for ASEAN-8 and 0.06–0.1 kgP cap⁻¹ yr⁻¹ for Vietnam.

P from domestic wastewater returning to soils (9) was calculated as the sum of human excretion (7) + detergent (8) minus the amount emitted to the river (cf (10) below). For ASEAN-8, we considered that the P fraction of 3.8% (GlobalNEWS data) for human excretion and detergent removed by wastewater treatment plants (WWTPs) all returned to soils. For EU-27 we considered that 42% of P from the domestic wastewaters are recycled to soils ([Sci. Comm. Unit, 2013](#)).

2.1.2. P budget of the hydrosystem

To compute the P fluxes of the water system, we used the results of the GlobalNEWS model ([Seitzinger et al., 2010](#)). Among the 6292 watersheds of the GlobalNEWS database, 590 and 467 were selected in EU-27 and ASEAN-8, respectively. The difference in the surface areas of land resulting from the sum of the watersheds (GlobalNEWS) and those obtained from the sum of the surface areas of the countries (FAO) were 1% for EU-27 and 7% for ASEAN-8.

The GlobalNEWS model outcomes contain the amount of *P from human excretion and detergent emitted to rivers (10)* for each region (29.9 and 27.1 kgP km⁻² yr⁻¹ for EU-27 and ASEAN-8, respectively).

At the watershed scale, the GlobalNEWS model also provides the fluxes of dissolved inorganic phosphorus (DIP), dissolved organic phosphorus (DOP), and particulate phosphorus (PP) (in kgP km⁻² yr⁻¹) *delivered at the river outlets (11)*. These fluxes were summed for all the watersheds contained in the two regions of the world selected.

P fluxes resulting from erosion of nonagricultural (12) and agricultural soils (13) were assessed using the erosion rates proposed by [Cerdan et al. \(2010\)](#) for EU-27 and [Valentin et al. \(2008\)](#) for ASEAN-8, taking into account the proportion of land uses (in terms of agricultural soils, forest, and grassland) and the associated P content measured in a variety of soils in the Seine and the Red River basins, respectively. As shown by [Némery and Garnier \(2007a\)](#), we assumed that the P content in suspended solids of river water is close to the P content in soils, especially with increasing discharge. Rock weathering is considered as a process making new P available in the soil ([Ruttenberg, 2014](#)). Assuming a steady state for nonagricultural (semi-natural) soils, we roughly estimated the *rate of P weathering (14)* as equal to their erosion. We used the rate per unit area as an input by *rock weathering to agricultural soil (15)*. This is likely to be an overestimation because cultivated vegetation is less active than natural vegetation in promoting rock weathering. *P retention (16)* within the watershed was calculated as the difference between the inputs from nonagricultural and agricultural soils, plus those from treated and untreated wastewater, and the deliveries at the river mouth. The *P accumulation in soils (17)* was here defined as the difference between P inputs, including rock weathering, fertilizer, and animal manure/sludge/biosolid application, and export, including harvesting, grazing by domestic animals, and erosion.

Also, P agricultural surpluses were calculated as the difference between total P inputs to croplands (rock weathering, inorganic fertilizers + manure) minus the total crop output. The cropland area of each region is defined as the sum of the surface areas of all individual crops (expressed in ha of agricultural land), except when this sum exceeds the total “arable land and permanent crop surface” provided by the FAOSTAT resource module, in which case we used the value of this FAOSTAT variable.

2.2. The river basin scale: the Seine River (France) and the Red River (Vietnam)

Besides considering two large regions of the world, we focused on the Seine River in France and the Red River in Vietnam, for which we were able to provide the P budget of the water-agro-food

system, based on previously published local studies (Lee et al., 2005; Luu et al., 2012; Némery and Garnier, 2007a, 2007b). Unlike our previous publications, here we did not consider the upstream basins and the estuary/delta separately, but merged them.

The Seine River Basin, in the north of France, has 17.5 million inhabitants, of which 11.8 million live in the Paris agglomeration and 1 million in the estuarine area, 200 km downstream from Paris. The surface area of the Seine basin is 76,200 km², including the Seine estuary watershed covering 4,610 km². The estuarine zone accounts for about 6% of the total surface area of the basin and 6% of the population. Land use is dominated by intensively cropped arable land (52%). Grassland areas account for 11% and forest 25%. The Seine basin covers 12% of the French territory (675,417 km²) but 27% of the population.

The population in the Red River, in the north of Vietnam, reaches approximately 35 million inhabitants including 16.6 million living in the delta. The Red River basin has a surface area of about 161,000 km² and 14,300 km² for the delta, i.e., 8.4% of the basin area, but where 35% of the population lives. Agricultural land occupies 33% of the upstream basin and 47% of the delta (including aquaculture). Forests, which dominate in the upstream basin (54%), are reduced to 13% in the delta where urban infrastructures occupy 21% of the land. With 12% of surface water in the delta and 5% of rocky areas in the upstream basin, a small part is left to grassland. The Vietnamese part of the Red River Basin accounts for about 25% of the country (331,698 km²) and includes up to 40% of the population.

The GDP of France and Vietnam differ by a factor of ten, similar to the values obtained at the regional level between EU-27 and ASEAN-8.

We inventoried the sources and sinks of P at the basin scale, in the soil and aquatic compartments of the Seine and the Red Rivers, including the estuary and the delta.

2.2.1. P budget of the agro-food system

Table 2. P budget in in the Red River and its delta and the Seine River and its estuary (for the year 2000). Data sources: Lee at al., 2005; Luu et al., 2012; Némery and Garnier, 2007 a, b; new estimations in italics (see text).

		2000	
		Seine Basin	Red River Basin
Basin characteristics	Area, km ²	76215	161325
	Agricultural area, %	58	34
	Population, millions	18	31
	Pop density, inhab km ⁻²	230	190
		kgP km ⁻² yr ⁻¹	kgP km ⁻² yr ⁻¹
Soil system	Atmospheric deposition	35	5
	Fertilizer application	1229	624
	Cattle farming		
	Meat and dairy production	67	27
	Excretion	354	235
	Grazing and feed consumption	421	283
	Agriculture and food balance		
	Net commercial export/import	-905	50
	Net agriculture production	1459	370
	Human consumption	299	196
	animal	164	59
	vegetal	135	137
Hydrosystem	Inputs to the hydrosystem		
	Domestic & industrial wastewater	90	80
	Leaching from forest soils	2	13
	Leaching & erosion from agriculture	160	330
	Riverine delivery at the outlet, total P	106	195
	Retention	146	228
		Retention/input, %	58
			54

Data such as inputs to land (*atmospheric deposition (1), fertilizers (2), agricultural production (3), livestock production (4), excretion (5), and net import (6)*) available at the district level (in Vietnam) and the canton level (in France) were gathered for each basin and then calculated *pro rata* considering the surface area located within each basin. All these fluxes are reported in [Table 2](#) (see also [Lee et al., 2005](#), [Luu et al., 2012](#) for the Red River; [Némery and Garnier, 2007a, 2007b](#) for the Seine River).

However, some figures were newly gathered or revised according to recent literature.

For *atmospheric deposition (1)*, in the Red River Basin we selected the value used for ASEAN-8 of 5 kgP km⁻²yr⁻¹ (rather than the value of 60 kgP km⁻²yr⁻¹ provided by [Le et al. \(2005\)](#) on the basis of data from China, Africa, and Ecuador). In the Seine Basin we used the value of 35 kgP km⁻²yr⁻¹ ([Némery and Garnier, 2007a](#)).

P in the human diet (7) for the Seine and Red River Basins are those calculated for France and Vietnam using the Food Supply FAOstat module, human excretion being assumed equal to ingestion (see above).

Detergent consumption (8) was newly calculated in the Seine Basin according to the per capita value of 0.373 kgP yr⁻¹ for France and the corresponding population in the basin (Wind et al., 2007), whereas for the Red River Basin we used 0.06–0.1 kgPcap⁻¹/yr⁻¹ for Vietnam according to HUI (2010) (see above).

For P in wastewater recycled to soils (9), the calculations differed between the Seine and the Red River. In the Seine Basin, we used French Environmental Statistics on the fate of WWTP sludge provided in dry weight per department (<http://www.stats.environnement.developpement-durable.gouv.fr/Eider/series.do>). Taking into account 50.7% of dry matter in the raw sludge, and 5.2% of P₂O₅ in the raw material, we estimated that 150 kgP km⁻²yr⁻¹ were produced. IAURIF (2003) mentioned that 30% of the sludge produced in the Paris conurbation, versus 60% in France, was used in agriculture so that we calculated a weighted average of ≈ 40% for the Seine Basin (i.e., considering Paris agglomeration and the fraction of the 28 administrative departments in the basin), a figure that closely agrees with the 42% provided for EU-27 (Sci. Comm. Unit, 2013). To balance the budget, we had to take into account that wastewater pretreatment eliminates a part of P not considered as sludge (i.e., 140 kgP km⁻²yr⁻¹). For the Red River, without sanitation facilities for the period considered, we assumed a rate of P wastewater recycled as in Lee et al. (2005) for the upstream basin (75% from the 18 M equ. inhabitants) and as in Luu et al. (2012) for the delta (25% from the 16.6 M equ. inhabitants).

By the difference between the total P in human sewage (excretion + detergent) and the P amount discharged into the drainage network or reused in agriculture, we estimated the P removed in WWTPs.

2.2.2. P budget of the hydrosystem

In the Seine River, *P point sources discharged to the river network (10)* were estimated from an inventory of WWTPs, including their capacity and type of treatments (Passy et al., 2013). In the Red River, the assumptions for *effluent discharge to surface water (10)* are those made for P recycling to soils, i.e., 25% from the 18 M equ. inhabitants in the upstream basin vs. 75% from the 16.6 M equ. inhabitants in the delta are discharged untreated (Lee et al., 2005 and Luu et al., 2012, respectively). The amount of water discharged from industries and its P content were estimated from a census of the major establishments, and accounted for 27 kgP km⁻²yr⁻¹ (Lee et al., 2005; Luu et al., 2012), to which 2 kgP km⁻²yr⁻¹ from detergents must be added, a negligible value in the 2000s in Vietnam, as mentioned in Van Drecht et al. (2009).

P deliveries at the river outlet (11) were calculated for both basins using P concentration measurements and discharge values provided by water agency authorities (Némery and Garnier, 2007a; Le et al., 2005; Luu et al., 2012)

For P losses from *nonagricultural soils* (12), the values are those given in Némery and Garnier (2007a), Le et al. (2005), and Luu et al. (2012)

For *P lost from soils* (13), the same approach was applied for the Seine and Europe and for the Red River and ASEAN, taking into account (i) the erosion rates proposed by Cerdan et al. (2010) for EU-27 and Valentin et al. (2008) for ASEAN-8, (ii) the proportion of land use (in terms of agricultural soils, forest, and grassland), and (iii) the associated P content measured in a variety of soils in the Seine and the Red River Basins (e.g., for cash crops: 1.25 gP kg_{soil}⁻¹ in the Red River Basin and 0.9 gP kg_{soil}⁻¹ in the Seine Basin). As explained above, we estimated *rock weathering under natural soils* (14) as equal to their erosion losses and assumed the *same rate under agricultural soils* (15).

Again, *P retention* (16) was calculated as the difference between the deliveries at the outlet of the rivers and the sum of the inputs from nonagricultural and agricultural soils and from WWTPs. The *P accumulation in soils* (17) was defined as the difference between P inputs, including rock weathering, fertilizer, and animal manure/sludge/biosolid application, and export, including harvesting, grazing by domestic animals, and erosion.

3. Results

3.1. Agro-food trajectories in ASEAN-8 and Vietnam vs. EU-27 and France for 1961–2009

3.1.1. Socioeconomic trends

Table 1. P agro-food budget for ASEAN-8 and EU-27 and for Vietnam and France. Data sources: FAOSTAT.

		2000-2005			
		ASEAN-8	Europe-27	Vietnam	France
Region surface	km ²	4507419	4328777	331051	549190
Agricultural surface	km ²	899679	1088554	88755	165654
Population	M inhab	542	488	83	60
Population density	inhab km ⁻²	120	113	251	110
Crop production	kgP km ⁻² yr ⁻¹	182	365	398	624
Animal Ingestion	kgP km ⁻² yr ⁻¹	210	525	530	641
Animal excretion	kgP km ⁻² yr ⁻¹	203	470	512	572
<i>Animal production</i>	kgP km ⁻² yr ⁻¹	7	55	17	69
Manure applied to crops	kgP km ⁻² yr ⁻¹	85	290	215	361
Fertilizer chemicals	kgP km ⁻² yr ⁻¹	156	353	729	573
Total Input to crops	kgP km ⁻² yr ⁻¹	241	643	944	934
Net IMP-EXP, animal	kgP km ⁻² yr ⁻¹	0	-2	0	-7
Net IMP-EXP, vegetal	kgP km ⁻² yr ⁻¹	8	53	-15	-135
Net IMP-EXP, fiber	kgP km ⁻² yr ⁻¹	1	1	1	0
Human diet	kgP km ⁻² yr ⁻¹	96	135	190	143
Animal P	kgP km ⁻² yr ⁻¹	20	66	44	81
Vegetal P	kgP km ⁻² yr ⁻¹	76	69	146	62

ASEAN-8 and EU-27 have a similar surface area, total population (Table 1), and population density (average for 2000–2005) (120 and 113 inhab. km⁻², respectively). However, whereas the population has not changed much in EU-27 since the 1960s, in the same period it has increased 2.6-fold in the ASEAN-8 countries (Figure 2). France is representative of the average EU-27, but population density in Vietnam is twice the ASEAN-8 average and has increased faster in the last few years as compared to the beginning of the 1960s (Figure 2).

The difference in human diet P, almost twice as high in EU-27 as in ASEAN-8 in the 1960s, has been reduced in the last decade due to a stabilization in Europe and an increase of P consumption in Asia (0.8 kgP capita⁻¹ yr⁻¹ in ASEAN-8 and 1.2 kgP capita⁻¹ yr⁻¹ in EU-27 for the 2000–2005 period) (Figure 2). The proportion of P from animal products in the diet of ASEAN people (20% animal) is still 2.5-fold lower than that of Europeans (50% animal), although this proportion has been increasing in ASEAN-8. Generally the trends for France and Vietnam are similar to those of their respective regions (Figure 2).

Although a similar GDP trajectory has been observed for ASEAN-8 and EU-27 since the 1960s, with an increase by a factor of 20 and 40, respectively, GDP in Europe was on average 12 times higher than in ASEAN countries during the 1961–2009 period (Figure 2). Despite an overall increase in GDP during the same period for France and Vietnam, the differences between these

two countries have amplified, France being among the richest countries in EU-27 and Vietnam one of the poorest in ASEAN-8 (Figure 2).

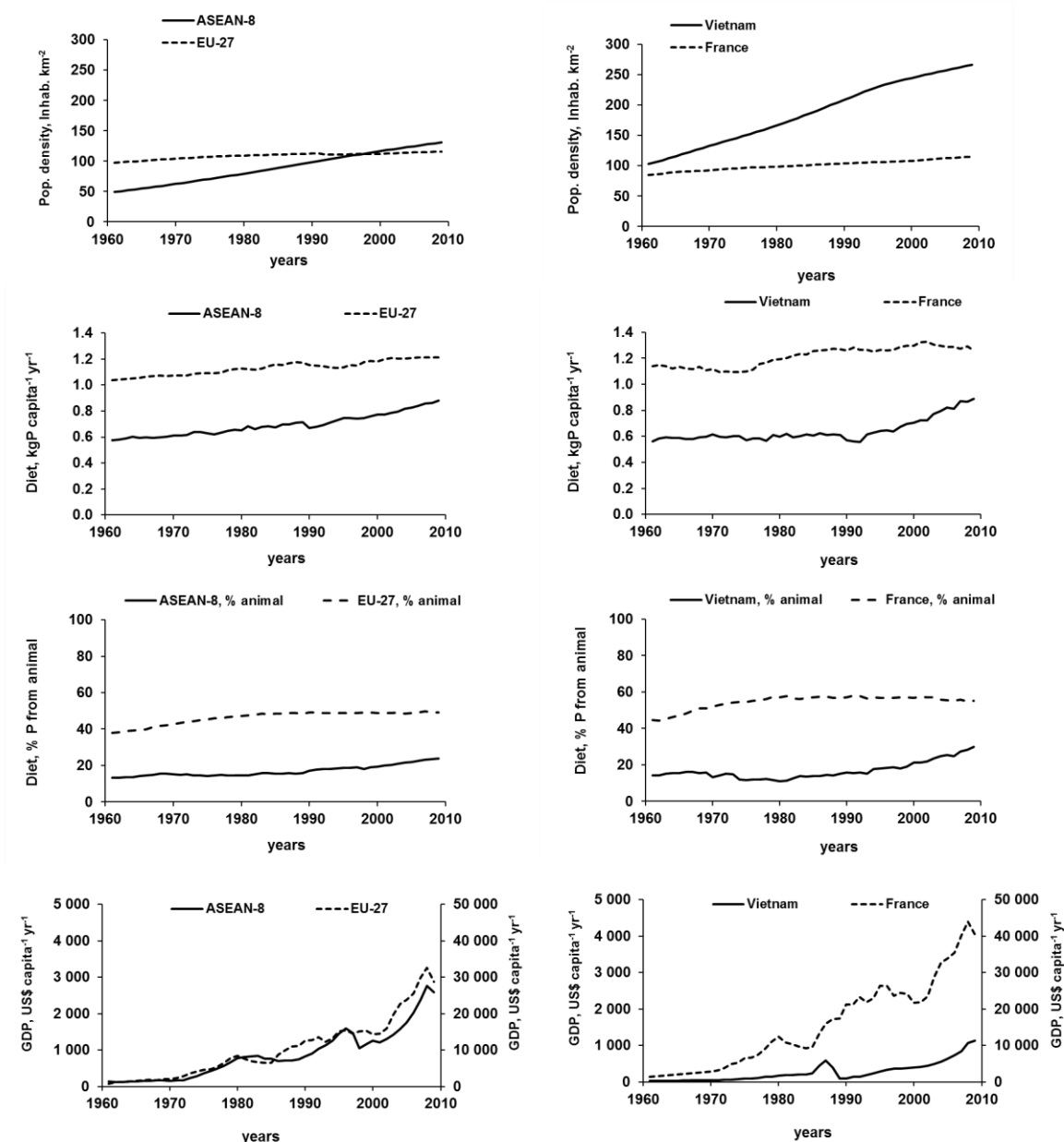


Figure 2. Changes in population density and P human consumption in ASEAN-8 and Europe-27 (left panel) and in Vietnam and France (right panel) from 1961 to 2009 (FAOSTAT). Change in GDP during the same period.

3.1.2. Agricultural trends

Total crop production in terms of P progressively increased by a factor of 5 in the ASEAN-8 countries from 1961 to 2009 and by a factor of 2 in EU-27, with crop production stabilizing since the middle of the 1980s; however, crop production in EU-27 remains about 1.6 times that in ASEAN-8 (Figure 3). Interestingly, P application on crops (including chemical fertilizers and

manure) has increased by the same factor of 5 in ASEAN-8, but it has been reduced by half in EU-27 in the last few years (compared to the maximum fertilization of the 1970–1990 period) without any reduction in crop production, even in recent years when a further reduction in fertilizers has occurred (Figure 3). In ASEAN-8 the agricultural surface has almost doubled in the period studied, reaching the same extent ($10 \cdot 10^6$ ha) as in EU-27, where instead it remained rather stable in time. At the country level, P input trends for both France and Vietnam are similar to those in their respective regions, but P application is almost twice their respective regional average values, with a sharp increase in fertilization in Vietnam since 1990. Total fertilization includes mineral fertilizers and manure, and it is worth noting that the fraction of manure is increasing in EU-27 (and France), while it is decreasing in ASEAN-8 (and Vietnam) (Figure 3). As a result of these trends, European and French P surpluses in agricultural soils were maximum during the peak of fertilization in 1970–1990 and have drastically decreased since then (from 40 to <10 kgP ha⁻¹ yr⁻¹ in EU-27 and from 60 to <10 kgP ha⁻¹ yr⁻¹ in France, even close to zero in 2008 and 2009, Figure 3). In ASEAN-8 countries, the surplus reached a maximum of 5 kgP ha⁻¹ yr⁻¹ during the 1990–2000 decade and it is currently close to zero, whereas in Vietnam the surplus started to increase some time later and remains at about 20 kgP ha⁻¹ yr⁻¹ (Figure 3).

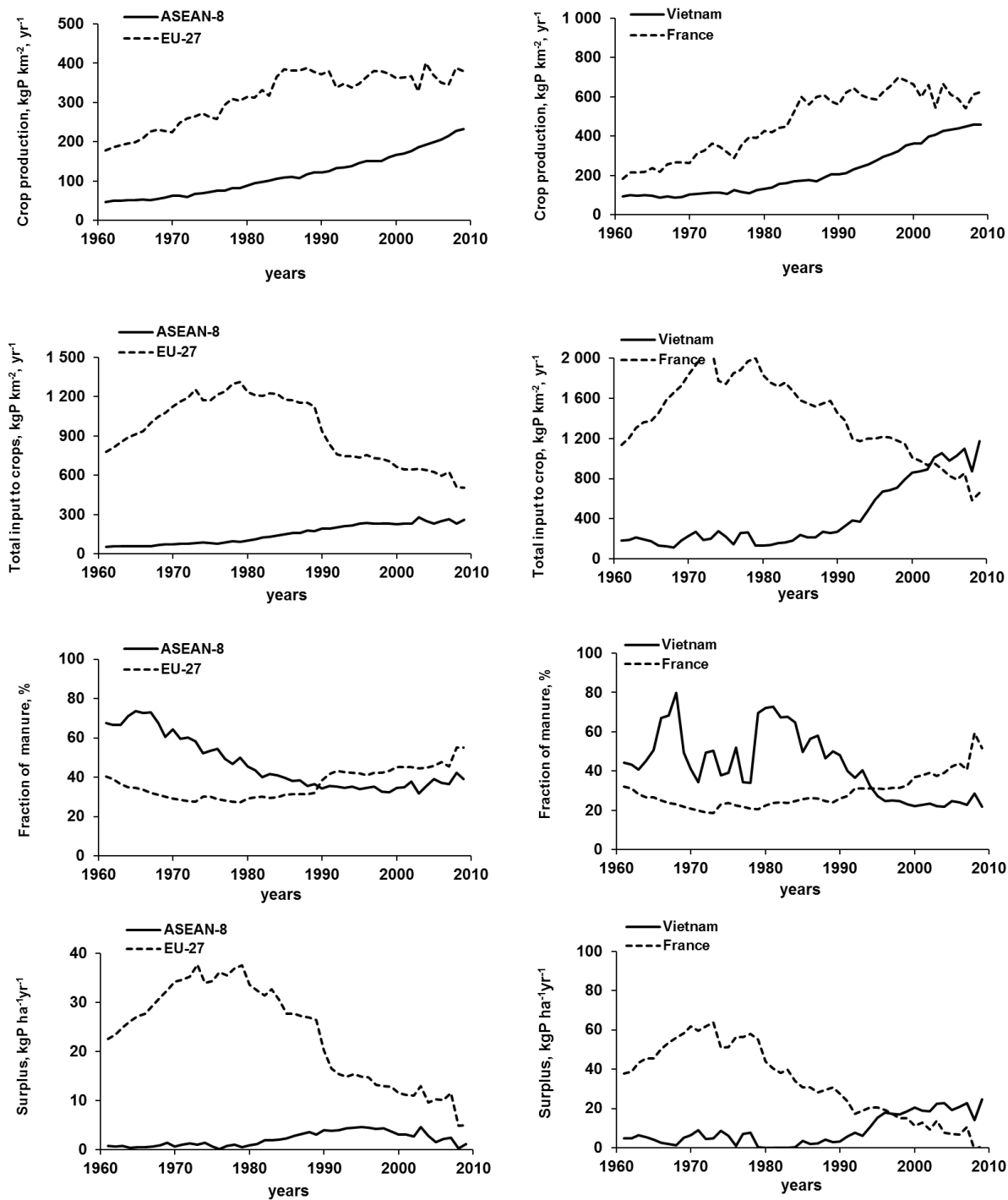


Figure 3. Changes in the crop production, total inputs to crops and its fraction of manure in ASEAN-8 and Europe-27 (left panel) and in Vietnam and France (right panel) from 1961 to 2009 (FAOSTAT). Surpluses (inputs – outputs of agricultural soils) are given in comparison.

3.2. Water-agro-food phosphorus budget in ASEAN-8 and Europe-27 for 2000–2005

The P budget of the agro-food system was combined with the P budget of the hydrological system to represent all the interconnections of the water-agro-food system. **Figure 4** presents the P budget of the water-agro-food system estimated for ASEAN-8 and EU-27, describing the major P fluxes.

3.2.1. The agro-food systems

For the 2000–2005 period, mineral fertilizer used in EU-27 was more than twice that in ASEAN-8 (353 and 156 kgP km⁻² yr⁻¹, respectively), and the same ratio was found for crop and vegetal agricultural production (crop production plus meadows and pastures) (**Table 1, Figure 4**). Atmospheric P deposition is rather low compared to fertilizer input and represents in both cases about 3% of the total input to soils.

According to the net import-export of vegetal and animal products, EU-27 exports some animal products (2 kgP km⁻² yr⁻¹) but imports vegetal crops (54 kgP km⁻² yr⁻¹) to fulfill animal and human consumption needs. The EU-27 human diet comprises about 50% animal P. Although human P consumption of animal products is three times lower in ASEAN-8 than in EU-27, ASEAN-8 has to import some animal products (0.2 kgP km⁻² yr⁻¹) and about 10% of the vegetal products for human consumption (9 kgP km⁻² yr⁻¹). Fish consumption, twice as high in ASEAN than in EU-27, accounts for 20% of the P animal diet for the former and only 3% for the latter (**Table 1, Figure 4**).

The statistical FAO data used for the ASEAN-8 and EU-27 budget resulted in very low estimates of the vegetal to animal P conversion (3 and 10%, respectively, **Table 1**). Taking into account the share of animal products in the diet, we obtained vegetal to animal P conversions of 8 and 12%, values closer to the more accurate basin-scale statistical data (**Figure 4, Table 2**).

3.2.2. The hydrosystems

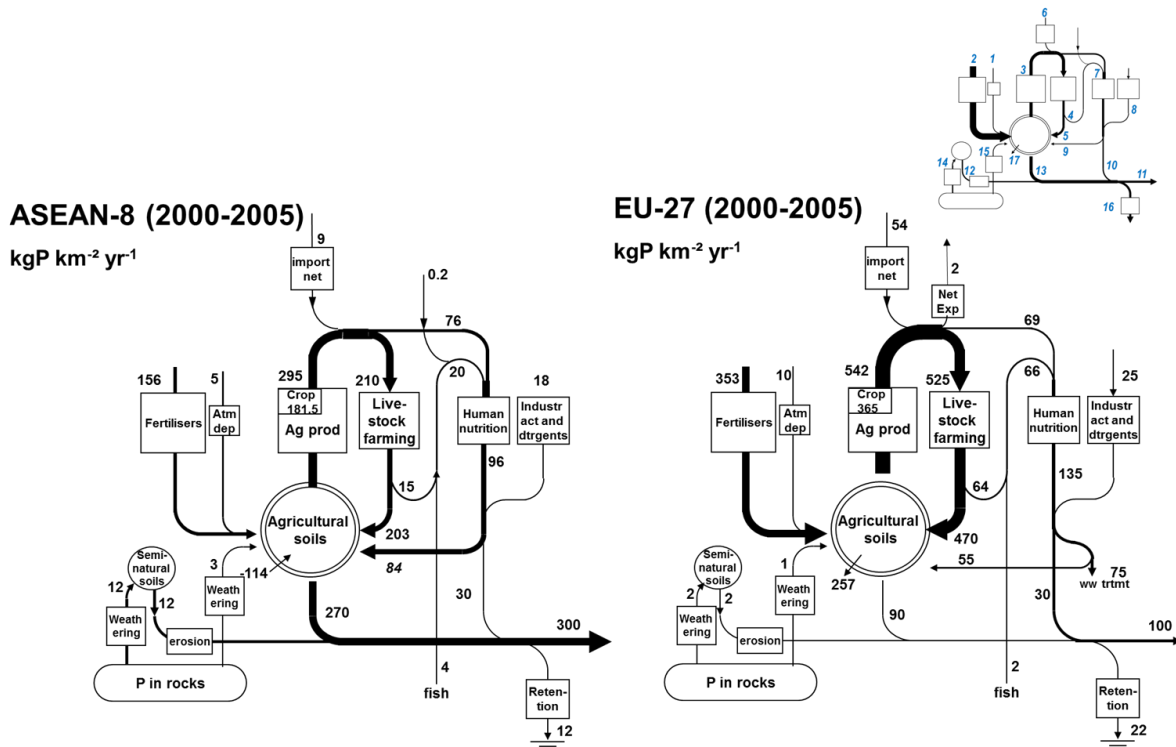


Figure 4. Water-agro-food P budget for ASEAN-8 and Europe-27. The values for the agro-food systems are averaged for 2000–2005, those for the hydrosystems are from 2000. A stamp indicates the numbering of the P fluxes as cited in the text. Figures correspond to those in Table 1, rounded for equilibrating the budget, except those of animal production (*) issued from FAOSTAT that were calculated from basin-scale statistical data (see text).

As computed from the GlobalNEWS data (Setzinger et al., 2010), P exported by the river network is three times higher in ASEAN-8 than EU-27, with a respective contribution of 80% and 50% of particulate P. Regarding domestic input to the drainage network, wastewater P (including human excreta, detergent, and industrial waste) discharged into surface waters is similar in the EU-27 and ASEAN-8 regions (about 30 kgP km⁻² yr⁻¹). This results from a urban population of 58.6% and 65.9% in EU-27 and ASEAN-8, with a corresponding connection to sewage systems of 64.4% and 34.8% and P removal in sewage treatments totaling 63.4% in Europe and only 3.8% in ASEAN (Global-NEWS data). In EU-27, the largest proportion of P is retained in wastewater treatment plants (130 kgP km⁻² yr⁻¹) and 42% of it is re-used (i.e., 55 kgP km⁻² yr⁻¹) on agricultural soils (Sci. Comm. Unit, 2013). Instead, in ASEAN-8 countries, in the absence of sanitation, 75% of domestically used P returns to soils.

For ASEAN-8, P delivery at river outlets is 300 kgP km⁻² yr⁻¹. The P lost from nonagricultural soils (e.g., wetlands, forests) and from agricultural soils amounts to 12 kgP km⁻² yr⁻¹ and 270 kgP

km⁻² yr⁻¹, respectively, to which 30 kgP km⁻² yr⁻¹ from domestic inputs have to be added to estimate total inputs (312 kgP km⁻² yr⁻¹) to the drainage network. In EU-27, P deliveries are much lower, i.e., 100 kgP km⁻² yr⁻¹, with a total input of 122 kgP km⁻² yr⁻¹ (2, 90, and 30 kgP km⁻² yr⁻¹ for nonagricultural soils, agricultural soils, and domestic inputs, respectively) (Figure 4).

The P retention computed by the difference between P inputs to the drainage network and the deliveries at coastal zones is rather low for ASEAN-8 (12 kgP km⁻² yr⁻¹, i.e., 4%) and higher for Europe (22 kgP km⁻² yr⁻¹, i.e., 18%).

3.3. Water-agro-food phosphorus budget in the Seine and the Red River Basins

3.3.1. The agro-food systems

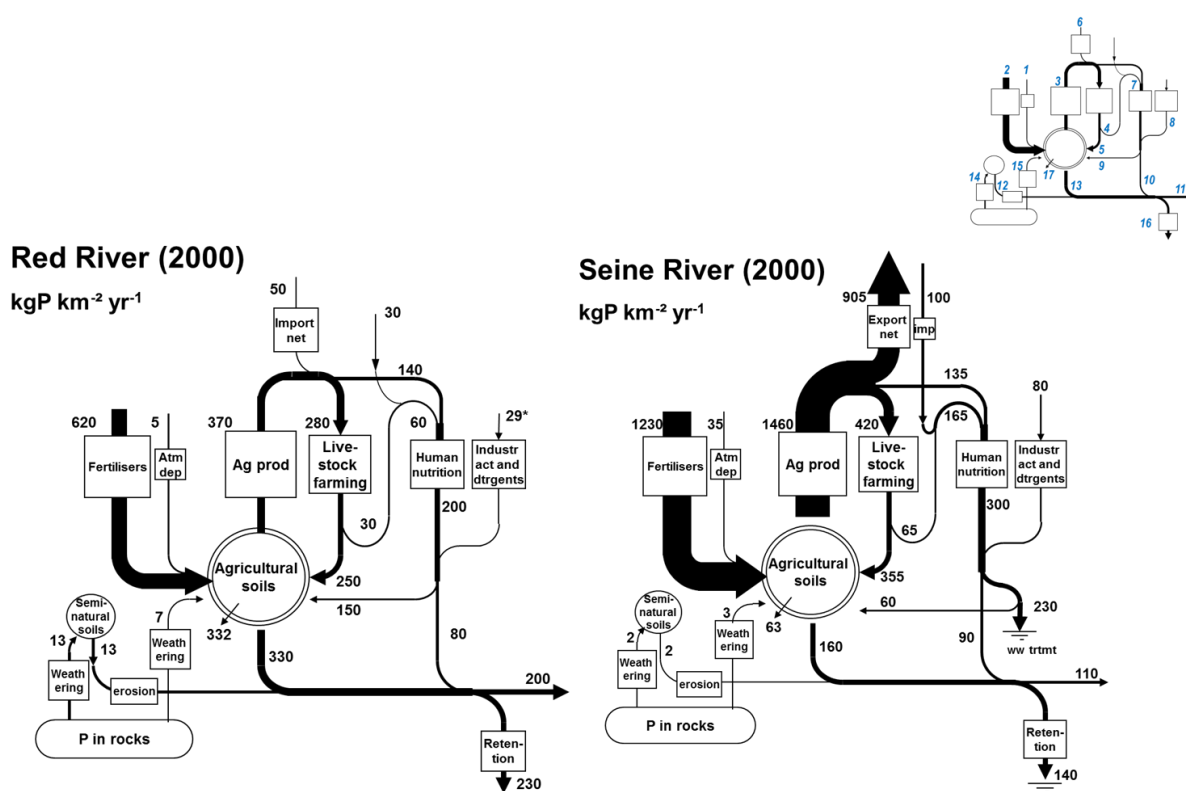


Figure 5. Water-agro-food P budget for the Seine and Red River Basins. The values for the water-agro-food systems are from 2000. A stamp indicates the numbering of the P fluxes as cited in the text. Figures correspond to those in Table 2, rounded for equilibrating the budget.

The atmospheric P deposition for the Seine River is that measured by Némery and Garnier (2007a), higher than the deposition value found in the literature and taken for EU-27 (Vet et al. 2014), whereas identical values are taken for ASEAN-8 and the Red River (Figures 4 and 5).

In the Seine and the Red River Basins, P mineral fertilizer inputs ($\text{kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) are 3.5 and 4 times greater than those of their respective world regions (Figures 4 and 5), but the corresponding ratios for agricultural productivity are only 1.25 and 2.25, respectively. Compared to their respective countries, the Seine Basin, typically specialized in cash crop farming, uses 1.3 times the amount of mineral fertilizers applied for France and exports 60% of its production, whereas the Red River applies approximately 35% less fertilizer than Vietnam, and imports feed and food (Figures 4 and 5). Vietnam is indeed a net exporter of agricultural products, unlike the Red River Basin, although at a rate eight times lower than France (Tables 1 and 2).

In the Seine Basin, livestock farming is restricted to the eastern and western periphery of the basin so that to feed its 16 million inhabitants the Seine Basin has to import meat and milk, while France is globally a net exporter of animal products (Tables 1 and 2, Figure 5). The Red River Basin also imports meat, contrary to the whole country, which is rather well balanced in terms of animal export-import (equal to zero, Table 1, Figure 5).

3.3.2. The hydrosystems

Regarding domestic wastewater, the pattern for the Seine and Red River basins is similar to the observations made at the EU-27 and ASEAN-8 scales. In the Seine basin, domestic P is mostly retained in WWTPs so that wastewater reaching the river network accounts for about 20% of the urban emissions. Taking into account the amount of domestic wastewater (physiological release + detergents = $380 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and the fraction discharged into the river ($90 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), $290 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ are retained in WWTPs, among which $150 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ as sludge. About 40% of this sludge is recycled on agricultural soils ($60 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) leading to $230 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ disposed in landfills (Figure 5).

In the Red River, our estimates of detergent consumption led to the low value of $2 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, to which $27 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ from industrial wastes must be added in addition to the $200 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ from physiological release to account for the potential input to the surface water. With an estimated 75% untreated domestic wastewaters discharged directly into the river in the delta area, and 25% in the upstream basin, $80 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ is directly discharged into surface waters and $150 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ is assumed to be directly reused on agricultural lands (Figure 5).

P losses from Red River soils, with a mountainous relief and monsoon climate, are about twice those of the lowland temperate Seine Basin (330 vs. $160 \text{ kgP km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), with a twofold higher retention in the Red River, especially in the delta (Luu et al., 2012). On the contrary, P retention occurs more in the upstream Seine Basin than in the macrotidal estuary (Garnier et al., 2014; Némery and Garnier, 2007b). In both cases, the rather high retention reduces P deliveries to the coast.

4. Discussion

The comparative P budgets presented in this study allow an analysis of the environmental issues related to P in two different socioeconomic contexts providing an integrative view of the agri-food systems and the hydrosystems. Despite the uncertainties associated with the various figures of the P budgets, their coherence indicates the robustness of the approach considering the variety of data sources used.

We will first discuss the changes observed over the last 50 years, then the associated environmental threats they are currently causing. Finally, we will propose recommendations for improved management of P in agricultural and aquatic systems in the two regions.

4.1. Phosphorus budget at the regional and watershed scales (ASEAN-8 and EU-27 1961–2009; Red River and Seine River 2000s)

Fertilizer use. The Green Revolution after the Second World War led to a tremendous increase in the use of chemical fertilizers, both N (Billen et al., 2014) and P (Cordell et al., 2009; Smil, 2000). This stimulated a large increase in agricultural production, even though starvation problems were not eradicated (Bacon et al., 2014). P inputs to agricultural lands indeed increased by a factor of 1.5–5 during the 1961–2000 period, with a trajectory that differs in EU-27 and ASEAN-8. In EU-27, the maximum application was found in the 1980s and has decreased since then, whereas P fertilizer application is still increasing or just leveling off in all the ASEAN-8 developing countries. Accordingly, regarding the type of P fertilizers, the recent trend in EU-27 countries is an increase in the proportion of animal manure vs. mineral P since the 1990s, reaching 50% of the total fertilizer inputs, as also discussed by Senthilkumar et al. (2012), while the opposite trend is observed in ASEAN-8 and Vietnam, with a tendency toward using proportionally more mineral commercial fertilizers. This represents an ongoing change from a traditional to a commercial production mode, as observed in Vietnam by Montongero et al. (2007).

Crop production, diet, and net input of food and feed. The increase in crop production supported by increasing application of N and P fertilizers has provided more food for the increasing populations and also diet changes in developing countries. For ASEAN-8, the per capita P consumption in food has increased by 34% since 1960, while only by 6% in EU-27, although the per capita consumption in Europe still remains far above ASEAN-8 consumption. Such changes in food consumption have followed an overall GDP augmentation, exactly as observed for the per capita N consumption during the last few decades (Billen et al., 2013; Lassaletta et al., 2014a). For a GDP range of \$US 100–100,000, P consumption varies from 0.8 to

1.5 kgP capita⁻¹ yr⁻¹ to be compared with 2–7 kg N capita⁻¹ yr⁻¹ for proteins. In Vietnam, the Doi Moi policy in 1986 modernized the country and boosted the economy after a difficult recovery from the ravages of war. This can be clearly observed in the sharp increases in crop production, use of fertilizers, P consumption in the diet, and GDP from the 1990s ([Figures 2 and 3](#)).

Besides P fertilizers, net import of food and feed also accounts for new inputs of P. ASEAN-8 and EU-27 as well as the Red River Basin are net importers of P in agricultural products. In contrast, the Seine River Basin, with its fertile soils and its current specialization in cereal production, is exporting a large amount of P, over 900 kgP km⁻² yr⁻¹. However, due to its very low livestock production, the Seine Basin has to import about 100 kgP km⁻² yr⁻¹ of animal products to meet the requirements of the local population. Considering a vegetal to animal conversion of 12–15%, the import of animal products into the Seine Basin virtually represents approximately two-thirds of the net export of P as cereals.

Domestic waste. While the fate of animal excretion is to be recycled onto agricultural land, that of human excretion differs between ASEAN-8 and EU-27. With only 35% connection to sewage facilities in ASEAN-8, a large share of domestic wastewater is recycled in agriculture, most of the remainder reaching surface waters. In EU-27, 34% of the P load from WWTPs is also recycled in agriculture, but 47% is retained in the WWTP and landfilled.

In the Red River, due to a lack of significant wastewater treatment before the very recent years, and taking into account differences in wastewater fate in rural and urban areas, we estimated the P reused for agriculture at 65%. For the Seine basin, from 80 kgP km⁻² yr⁻¹ in detergents plus the 300 kgP km⁻² yr⁻¹ from the human excretion, 230 kgP km⁻² yr⁻¹ are immobilized as sludge in WWTPs, of which about half is incinerated, the rest being disposed of in landfills ([IAURIF, 2003](#)). The figure of 40% of wastewater sludge recycled on agricultural soils (60 kgP km⁻² yr⁻¹ of the 150 kgP km⁻² yr⁻¹) for the Seine is consistent with the estimation by [Senthilkumar et al. \(2014\)](#) for France. However, taking into account the amount of P waste in pretreatment (see Methods), despite a 40% reuse of sludge for agriculture, actually only 16% (to be compared with 65% in the Red River) of the P is reused (60 kgP km⁻² yr⁻¹ of the 380 kgP km⁻² yr⁻¹). The amount of P in detergents, which still totals 20% of the total domestic waste, should further decrease in the near future due to the regulation of dishwashing detergents ([OJ-EU, 2012](#)). The proportion discharged into the river, amounting to about 20% of the raw effluent in the 2000s, has been further reduced to approximately 10%, so that an equal share between diffuse and point P sources is observed ([Garnier et al., 2014](#)). Most industries efficiently treat their own effluents.

P accumulation in soils and losses. The pool of P in agricultural soils is the key point of the whole P budget. Due to P's propensity to sorb on particles and form insoluble minerals, P has accumulated especially in Europe's overfertilized soils. The total P stored in the upper layer of the soil is on the order of 200 and 1000 tons P km⁻², respectively, for ASEAN and Europe ([Yang et](#)

al., 2013), so that any imbalance between input and output is difficult to detect over the short term. In France however, measurements show that the P content of soils increased by 15% between 1980 and the 2000s (Lemercier et al., 2008). For this reason, with the recent reduction in P inputs (technical agricultural institutes recommend not using P fertilizers systematically), crop production has not been reduced.

The EU-27 P soil budget shows an annual accumulation of 260 kgP km⁻² for EU-27, but much less (60 kgP km⁻²) for the Seine Basin, whereas in ASEAN-8 our budget indicates a net P soil removal over 114 kgP km⁻² yr⁻¹, as a result of both lower inputs of P as fertilizers and manure, and higher erosion rates. In the Red River Basin, characterized by much higher P fertilizer application rates, rapid P accumulation in soil is occurring (332 kgP km⁻² yr⁻¹). P from rocks weathering is low in these soils surface balances.

Regarding erosion, despite the problems assessing its rate (Sci. Comm. Unit, 2013), the erosion rates provided by Valentin et al. (2014) for several countries in ASEAN-8, and by Cerdan et al. (2010) for EU-27, gave for the Red River Basin similar figures to those calculated by Lee et al. (2005) and Luu et al. (2012). For the Seine watershed we found a rate of P loss by erosion (160 kgP km⁻² yr⁻¹) higher than the previous estimates by Némery and Garnier (2007a). This discrepancy results from the difficulty in determining whether eroded P-rich soil lost from crop fields reaches the drainage network, because it can be trapped in the downslope of cultivated soils or in artificially managed river wetlands (Fiener et al., 2005; Némery and Garnier, 2007a; Schoumans et al., 2013).

At the world scale, according to MacDonald et al. (2011), besides Europe, the coastal United States and southern Brazil show the highest P surpluses, together with Eastern Asia (notably China; see Han et al., 2013), whereas other places in the world have less access to fertilizer use, hence much lower surpluses or even strong deficits.

4.2. Environmental threats

In European countries, eutrophication was combatted in lakes as early as the 1970s (Vollenweider, 1968), but the problem has spread extensively to rivers and coastal waters (Cugier et al., 2005; Garnier et al., 2010; Passy et al., 2013; Pistocchi et al., 2012; Rabalais et al., 2009; Romero et al., 2013) and can be a serious threat to ecosystem services (drinking water production, fisheries, and tourism; Lancelot et al., 2011). In the 1970s, the P flux in rivers was dominated by the fraction originating from WWTPs, when the collection of domestic sewage increased but without adequate technology to remove P. Due to massive effluent discharges, the peak of disruption of the ecological functioning of lakes and reservoirs was reached in the 1980s.

Awareness of water quality degradation in streams and rivers came later. In 1984, the Oslo-Paris convention (OSPAR) clearly considered P (and N) as water pollutants, and policies to reduce P started to be implemented in developed countries. One of the most important measures in Europe was the adoption of the Urban Waste Water Treatment Directive in 1991 and the banishment of phosphates in laundry detergents in some countries (Billen et al., 1999; Van Drecht et al., 2009). France was one of the last countries to apply this measure in early 1990. Today, P is efficiently removed in WWTPs and has become the limiting nutrient in coastal waters (with regard to N and Si) in many areas of Western Europe. For the Seine Basin, P deliveries to the Seine Bight have been reduced by nearly a factor of 3 since the OSPAR convention in 1984, without a significant reduction in N (Passy et al., 2013; Romero et al., 2013). With a more rapid decrease in P input to hydrosystems with regard to N, a nutrient imbalance ($N \gg P$) has been observed in EU-27 river deliveries to coastal waters (Billen et al., 2011; Bouraoui and Grizzetti, 2011; Grizzetti et al., 2012; Romero et al., 2013) and specifically on the French and Belgian North Sea coast (Billen et al., 2007; Passy et al., 2013; Thieu et al., 2009). Harmful or toxic algal blooms regularly create severe problems, including fish contamination leading to fishery prohibition. Several studies have shown that a drastic change in agricultural systems is required to return to a nutrient balance by lowering N compared to P (Thieu et al., 2011; Passy et al., 2013). Despite the general abatement of P in the surface waters of European countries, depending on the soil characteristics, the topography, and the human activities in the watershed, part of the P accumulated during decades in European soils can still be lost and transferred to the river system (Cordell et al., 2009; Ekholm and Lehtoranta, 2012; Quinton et al., 2010; Sattari et al. 2012).

For Asian developing countries, the mechanisms of P transfer to the hydrosystem differ due to (i) the higher erosion propensity in subtropical monsoon rivers, among which major ones are coming from Himalaya mountains (Valentin et al., 2008) and (ii) the low level of sanitation (Montangero et al., 2007; Van Drecht et al., 2010). P river loads are indeed represented by a high proportion of diffuse P (agricultural soils especially). With 35% connection to sewage in the 2000s, human excreta are still more delivered on cultivated land than directly in surface waters. However, with the rapid growth of cities, domestic effluents in developing countries are becoming a real challenge for water quality (Morée et al., 2013). In the future, most of the domestic sewage of Asian cities will be collected in WWTPs. Without appropriate treatment, a large proportion of the collected wastewater will be discharged into the rivers, and the accompanying excess P could lead to eutrophication and severe harmful algal blooms (toxic, mucilaginous, etc.) in the rivers and their connected stagnant systems, as well as in coastal zones (Heisler et al., 2008). The situation is evolving quickly in Asian countries, especially in China where harmful algal blooms are already currently observed (Heisler et al., 2008; Liu et al., 2013;

Xinyan et al., 2011; Stokal et al., 2014). Considering *Prorocentrum minimum* as a good indicator of eutrophication in the world, Heisler et al. (2008) showed that ASEAN-8 countries are not yet encountering high eutrophication, as shown for the Chinese and European coastal areas. For example, N deliveries from the Red River to the coast have increased, while P deliveries have remained stable, both staying close to equilibrium with Si, so that the risk of eutrophication at the coast is still limited (Garnier et al., 2010; Le et al., 2014). However, eutrophication including the development of harmful algal blooms could rapidly increase due to an increasing urban population and wastewater collection systems discharging directly into the rivers.

4.3. Improving the management of phosphorus

The objectives of P management at the regional and basin scale should be to limit the emissions into waters and to save this limited resource for agriculture (Linderholm et al., 2012; Smil, 2011). In this respect, P differs from fossil C and industrial N fertilizers, which can have substitutes, such as renewable energy sources or N fixation by legumes, respectively. P is derived from a limited minable resource stock and only parsimonious use and recycling can postpone its exhaustion. Good management of P therefore concerns the entire water-agro-food system.

At macroregion and national scales. Diet has already been shown to be a strong lever for reducing N contamination in waters (Billen et al., 2012, Lassaletta et al., 2014b). Similarly for P, decreasing meat consumption by half in developed countries, while offering the opportunity to increase meat consumption in developing countries to that same level, would limit increased crop demand (especially crops used for feeding animals) and fertilizer use as well. This would involve a geographical redistribution of resources more than a global reduction (Billen et al., 2015). Based on material flow analysis, several local studies have indeed shown a 20–45% decrease in the P demand of fertilizers for a vegetarian diet (Schmid-Neset et al., 2005; Tangsubkul et al., 2005, cited in Cordell et al., 2009). Dietary reduction in animal product consumption must be adjusted not only for resource sustainability (Metson et al., 2012), but also for health reasons (Westhoek et al., 2014). New messages by childhood education, media communication, and local organizations should be delivered to accompany a reduction in meat and milk consumption and modify food preferences. Political support is also necessary to drive such initiatives, to deal with economic agro-industry sectors and farmers' organizations.

Together with diet, agricultural production system is a real challenge. Whereas in EU-27 and especially in France, a reconnection of farming and cattle breeding should be organized for taking benefit from animal excretion for fertilization and for a relocation of food processing

and consumption, in ASEAN-8, a disconnection leading to the opening of P biogeochemical cycling, should be avoided, preventing a possible P shortage in the future.

Regarding P domestic wastewater in most countries of EU-27, the extent of their collection without appropriate treatment in wastewater treatment plants in the 1960-1990 period has caused eutrophication of most water masses, a lesson that could be taken now in ASEAN-8 where sanitation still low, is in rapid progress. Further, P banishment from detergent is still necessary, as a curative measure in EU-27 and a preventive one in ASEAN-8. The acceptability of this measure is much higher for the market if the entire region adopts the same regulation, stimulating the search for competitive alternative solutions. More recently, P recycling policies have been planned and coordinated at the national or regional level for EU-27 with the very recent Commission Communication on the circular economy ([COM COM \(2014\) 398 final/25.9.2014](#)), which mentions the need for improving P efficiency. ASEAN-8 countries, where P is still recycled at a much higher rate, should anticipate the systematic P recycling from WWTPs sludge for avoiding some environmental damages already experienced in EU-27.

At the river basin scale. Interestingly, most of the policies planned at the macroregion and national scales are implemented by river basins. For historical reasons related to water availability and the role of waterways in commodity transportation, the largest cities are generally located along the lowest sectors of the river networks and the upstream basin has often provided a large share of their resources, including food, energy, and building materials, to downstream densely urbanized areas ([Barles, 2008](#); [Billen et al., 2012](#)).

Regarding agricultural food production, wastes produced by cities (green waste, human and animal excreta, etc.) were traditionally returned to rural soils. However, in the last 50 years, these connections have been progressively lost in the Seine Basin. , Due to the demographic increase of the Paris conurbation, representing two-thirds of the Seine Basin population, the intensive industrial agriculture relocated the rural population to urban areas. Excessive fertilization in the Seine Basin has resulted in high soil P content. The general recommendation is that soil P must not be lost. Several agricultural practices have proved to be efficient in keeping P in soils. Plowing straw, incorporating manure into soils, using cover crops and/or crop associations, preventing erosion, etc. ([Schoumans et al., 2013](#); [Tiecher et al., 2012](#)) are all measures that can be generalized. Such practices are also appropriate for N fertilization (e.g., avoiding NH₃ volatilization from urea application, [Sanz-Cobena et al., 2014](#); reducing NO₃ leaching, [Askegaard et al., 2011](#); enriching soils in organic matter and improving water retention; [Tiecher et al., 2012](#), etc.). In addition, because agriculture intensification in the Seine Basin also led to specialization in cash crop production (cereals) while cattle breeding strongly decreased, moving to other regions specializing in livestock raising, a reconnection of livestock

with cropping systems could make manure available to soils while limiting transport ([Asai et al., 2014](#); [Bonaudo et al., 2014](#); [Herrero et al., 2010](#); [Lassaletta et al., 2014a](#)). Regarding P availability to plants, new variety selections and the association of crops with mycorrhizal fungi are new ways to make phosphate available to crops in future sustainable agriculture without increasing fertilizer inputs ([Betencourt et al., 2012](#)).

In the Red River Basin, the situation of the 2000s was different due to the more intensive agricultural areas situated in the delta (and not in the upstream basin as in the Seine). Furthermore, the delta covers a relatively small surface (14,300 km²), with rice as the main crop, managed on small family plots together with some cattle. Similarly, gardening was common in the vicinity of Hanoi, providing fresh vegetables to the urban population. However, in the last few years, the delta's population has moved to the largest cities, especially Hanoi, which extended its administrative limits to Hay Tay province in 2008. Moreover, due to hard working conditions, a shift from rice cultivation to aquaculture is a current trend of the agricultural system in the Red River delta. Fish ponds have been shown to be a potential source of eutrophication via nutrient mineralization ([Bouwman et al., 2013](#)). Because of ongoing radical changes in the Red River Basin's agricultural system, a major recommendation would be the diversification of complementary agricultural activities (e.g., aquaponics; reuse of domestic effluent; combining crop, livestock, and fish farming, etc.) in order to reduce the cost of production by reducing the amount of fertilizer and preventing environmental damage. An important issue is also the proper management of manure in pastures, as [Sattari \(2014\)](#) has recently shown in the risk of fertility transfer from grassland to cropland. In the upstream hillslopes of the Red River Basin, the major threat is erosion, which could be accentuated by deforestation and expansion of agriculture land, although the link between erosion, climate, and land use is not linear ([Dotterweich, 2013](#)).

Due to pedoclimatic and cultural specificities, agricultural systems and practices, although today strongly dependent on a globalized market, need strong structural changes that must be adapted to more regional constraints ([Hinrichs, 2013](#)). Therefore, in order to reconcile agriculture production and a high-quality environment, the watershed is a good scale of management, especially in terms of water quality (eutrophication, domestic use) and quantity (agriculture irrigation).

Regarding wastewater, its management also plays a key role in the environmental impacts of P and on the efficient use of the P resource, because cities represent a potentially considerable source of P that must be recovered and reused ([Cordell et al., 2011](#); [Gunther, 1997](#); [Muster et al., 2013](#)). The ban of P in detergents has successfully reduced surface water contamination significantly (e.g., in Europe and specifically in the Seine Basin, [Garnier et al. 2005](#); [Passy et al., 2013](#)) and should also be adopted in Asia in favor of water quality of river basins. Human

excreta must be further considered as a potential P source, together with other solid wastes shown to contain large amounts of P ([Kalmykova et al., 2012](#); [Ott and Rechberger, 2012](#)) and their efficient reuse should be organized.

The largest wastewater treatment plants of the Seine Basin, located in the Parisian conurbation, have reached their limit of development (both in technical and land use terms) with the application of the Urban Waste Water Directive ([UWWTD, 1991](#)). In the context of a future scenario of expansion of Paris towards the sea (cf. [Le Grand Paris, Attali, 2010](#)), domestic wastewater should be managed in an innovative way. Considering the continuing population migration to large cities (from Paris to Le Havre), particular attention must be paid to human excreta recovery, although high water content in organic wastes might make this recovery problematic ([Kirchman et al., 2005](#)). At present there is a variety of end-of-pipe technologies allowing the recovery and reconcentration of P in bioavailable forms (see [Muster et al., 2013](#)) or recovery after incineration (see [Nanzer et al., 2014](#)). However, source separation and recycling of excreta fractions as fertilizers to agriculture have been shown to have a good potential for protecting the environment ([Antonini et al., 2011](#); [Libralato et al., 2012](#); [Spångberg et al., 2014](#)). In addition, for a megacity such as Paris, P related to both food waste ([Grizzetti et al., 2013](#)) and other solid wastes must be reused for energy provision and secondary resource recovery ([Astrup et al., 2014](#)). Moreover, sewage from animal production and food-processing industries are potential sources of P that should be fully inventoried for better recovery. These are typical actions that can be managed at the territorial scale of cities and watersheds, with an integrative view of the water-agro-food systems.

In the Red River delta, Hanoi, now reaching 7 M inhabitants and facing wastewater problems possibly affecting the economic development of the city, constructed WWTPs (the Yen So Park WWTP being the largest, designed for 200,000 m³ d⁻¹, i.e., about 2 M inhabitants) are not fully operating at present. Other scheduled WWTP construction will further treat 200,000 m³ d⁻¹. In addition to reuse of sludge in agriculture, a major recommendation would be to ensure the operability of the plants while collecting wastewater. Regarding sanitation in Paris, we have shown that the highest level of surface water pollution occurred when a large fraction of collected domestic wastewater was discharged into the river with no or poor treatment ([Billen et al., 2007](#)). It should be mentioned, however, that the Red River itself has escaped eutrophication because of its high turbidity, limiting algal growth, as well as strong organic contamination, due to dilution stemming from high discharge. Nevertheless, urban rivers around Hanoi are heavily organically polluted and/or eutrophicated ([Anh et al., 2006](#)), being used as open sewers, as was the case in Paris or Brussels before efficient sanitation ([Billen et al., 1999](#); [Garnier et al., 2013](#)). However, while sanitation is progressing, it is time to plan for a source separation and recycling of excreta fractions as fertilizers to agriculture. Such practices are still

common in the rural and periurban areas of developing Asian countries, and simple technical skills could easily solve the currently associated hygiene and health problems ([Heinonen-Tanski and Van Wijk-Sijbesma, 2005](#)).

According to [Smil \(2000\)](#), a P resource that should be considered in this basin is the reuse of P accumulated in eutrophicated urban water bodies (bottom sediments of rivers and ponds), and the P accumulated in reservoirs rapidly filled by erosion and sedimentation of P-rich suspended solids ([Dang et al., 2010](#); [Quinton et al., 2010](#); [Vörösmarty et al., 2003](#)). Finally, in developing countries such as Vietnam and its populated deltas, the increase of P consumption per capita with increasing GDP is likely to result in an increase in solid wastes – exactly as occurred in Europe in the past (+54% for EU-15 during the 1980–2005 period) – which should be anticipated ([Kalmykova et al., 2012](#)).

Conclusion

Taking into account the specificities and the socioecological trajectories of the two regions analyzed in this study, P fluxes show a different status. The increase in P fluxes of ASEAN-8 is associated with both agricultural intensification and agricultural expansion, while in Europe the trajectories of P fluxes are associated with improvements in agricultural performance. After a drastic P reduction in surface waters, EU-27 countries are now aiming at reducing the P soil surplus and at recovering P from sewage and wastes, while ASEAN-8 countries are working toward improving sanitation by collecting and treating wastewaters. This in turn could rapidly damage the quality of large rivers and coastal zones if the appropriate targets of P abatement are not reached. Considering the scarcity of P resources, the continuously increasing use of P fertilizers in ASEAN-8 agriculture could accentuate the growing gap in access to P fertilizers between developed and developing countries. For better sustainability of P fertilization, nutrient management at different organizational levels must be considered, including policies to improve reuse of P waste at the national and regional levels and good practices at the farm level, which take into account soil properties (natural P fertility, erosion risks) and climate conditions ([MacDonald et al., 2011](#); [Senthilkumar et al., 2012](#)).

Acknowledgments

The FIRE-FR3020 research federation is gratefully acknowledged for the organization of an interdisciplinary workshop during which the paper emerged. Estela Romero was funded by a Research Fellowship from the Iberdrola Foundation and Najla Aissa-Grouz and Lauriane Vilmin were granted by a R2DS-Ile-de-France Region scholarship. Reviewers are greatly acknowledged for their constructive remarks.

The material used for this work is made of either statistical data which can be freely downloaded from the links provided in the text, from published work referred to in the reference list or from original material collected by the authors that can be communicated upon simple request to the corresponding author.

References

- Anh, D. T., M.-P. Bonnet, G. Vachaud, C. V. Minh, N. Prieur, L.V. Duc, and, L. L. Anh (2006). Biochemical modeling of the Nhue River (Hanoi, Vietnam): Practical identifiability analysis and parameters estimation. *Ecological Modelling* 193, 182–204.
- Antonini, S., S. Paris, T. Eichert, and, J. Clemens (2011). Nitrogen and phosphorus recovery from human urine by struvite precipitation and air stripping in Vietnam clean. *Soil, Air, Water*, 39, 1099–1104.
- Asai, M., V. Langer, P. Frederiksen and, B.H. Jacobsen (2014). Livestock farmer perceptions of successful collaborative arrangements for manure exchange: A study in Denmark. *Agricultural Systems*, 128, 55-65.
- Askegaard, M., J.E. Olesen, I.A. Rasmussen and, K. Kristensen (2011). Nitrate leaching from organic arable crop rotations is mostly determined by autumn field management. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 142, 149– 160.
- Astrup T.F., D. Tonini, R. Turconi and, A. Boldri (2014). Life cycle assessment of thermal Waste-to-Energy technologies: Review and recommendations. *Waste Management*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.011>
- Attali, J., 2010. Paris et la mer. La Seine est capitale. Ed. Fayard. 193 p.
- Bacon, C.M., W.A. Sundstrom, M.E. Flores Gomez, V. E. Méndez, R. Santos, B. Goldoftas, and, I.I. Dougherty (2014). Explaining the 'hungry farmer paradox': Smallholders and fair trade cooperatives navigate seasonality and change in Nicaragua's corn and coffee markets. *Global Environ. Change*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2014.02.005>
- Barles, S. (2008). Comprendre et maîtriser le métabolisme urbain et l'empreinte environnementale des villes. [Understanding and managing urban metabolism and urban environmental imprint]. *Responsabilité & Environnement*, 52, 21-26.
- Barroin, G. (1980). Eutrophisation, pollution nutritionnelle et restauration des lacs. In: P. Pesson (Editeur), *La pollution des eaux continentales. Incidence sur les biocénoses aquatiques*. Paris, FRA Gauthier-Villars, p. 75-96
- Bennett, E.M., S.R. Carpenter and, N.F. Caraco (2001). Human impact on erodable phosphorus and eutrophication: A global perspective. *Bioscience*, 51, 227-234.
- Betencourt, E., M. Duputel, B. Colomb, D. Desclaux and, P. Hinsinger (2012). Intercropping promotes the ability of durum wheat and chickpea to increase rhizosphere phosphorus availability in a low P soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 46, 181-190.
- Billen, G., J. Garnier, C. Deligne and, C. Billen (1999). Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems : implication for coastal eutrophication. *Sci. Total Environ*, 243/244, 43-52.

- Billen, G., J. Garnier, J. Némery, M. Sebilo, A. Sferratore, S. Barles, P. Benoit and, M. Benoit (2007). Nutrient transfers through the Seine river continuum: mechanisms and long term trends. *The Science of the Total Environment*, 375, 80–97.
- Billen, G., M. Silvestre, B. Grizzetti et al. (2011). Nitrogen flows from European regional watersheds to coastal marine waters, in: *The European Nitrogen Assessment*, edited by: Sutton, M. A., eds. Cambridge University Press, New York, 271–297.
- Billen, G., J. Garnier, V. Thieu, M. Silvestre, S. Barles and, P. Chatzimpiros (2012). Localising the nitrogen imprint of Paris food supply: the potential of organic farming and changes in human diet. *Biogeoscience*, 9, 607–616.
- Billen G., J. Garnier and, L. Lassaletta (2013). Modelling the nitrogen cascade from watershed soils to the sea: from regional to global scales. *Phil. Trans. R. Soc. B* 2013 368, 20130123.
- Billen G, J. Garnier and, L. Lassaletta (2014). A biogeochemical view of the global agro-food system: Nitrogen flows associated with protein production, consumption and trade *Glob. Food Sec*, 3-4, 209-219
- Billen, G., Lassaletta, L. and, J. Garnier (2015). A vast range of opportunities for feeding the world in 2050: trade-off between diet, N contamination and international trade. *Environmental Research Letters* 10, 025001.
- Bonaudo, T., A.B. Bendahan, R. Sabatier, J. Ryschawy, S. Bellon, F. Leger, D. Magda and, M. Tichit (2014). A groecological principles for the redesign of integrated crop–livestock systems *Eur. J. Agron.* 57, 43–51.
- Boulaine, J. (2006). Note historique. Histoire de la fertilisation phosphatée 1762-1914. étude et *Gestion des Sols*, 13, 129 -137.
- Bouraoui, F. and, B. Grizzetti (2011). Long term change of nutrient concentrations of rivers discharging in European seas. *Science of the Total Environment*, 409, 4899–4916.
- Bouwman, A.L., A. Beusen, P.M. Glibert, C. Overbeek, M. Pawlowski, J. Herrera, S. Mulsow, R. Yu and, M. Zhou (2013). Mariculture: significant and expanding cause of coastal nutrient enrichment. *Environ. Res. Lett.* 8 (2013) 044026 (5pp)
- Carpenter, S.R., N.F. Caraco, D.L. Correll, R.W. Howarth, A.N. Sharpley and, V.H. Smith (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, 8, 559–568.
- Cerdan, O., G. Govers, Y. Le Bissonnais, K. Van Oost, J. Poesen, N. Saby, A. Gobin, A. Vacca et al. (2010). Rates and spatial variations of soil erosion in Europe: A study based on erosion plot data. *Geomorphology*, 122, 167–177.
- Cooper, J. and, C. Carliell-Marquet (2013). A substance flow analysis of phosphorus in the UK food production and consumption system. *Resources, Conservation and Recycling*, 74, 82–100.

- Cordell, D., J. Drangert and, S. White (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob Environ Change*, 19, 292–305.
- Cordell, D., A. Rosemarin, J.J. Schröder and, A.L. Smit (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84, 747–758.
- Cugier, Ph., G. Billen, J.-F. Guillaud, J. Garnier and, A. Ménesguen (2005). Modelling the eutrophication of the Seine Bight (France) under historical, present and future riverine nutrient loading. *J. Hydrol.*, 304, 381–396.
- Dang, T.H., A. Coynel, D. Orange, G. Blanc, H. Etcheber and, L.A. Le (2010) Long-term monitoring (1960–2008) of the river-sediment transport in the Red River Watershed (Vietnam): temporal variability and dam-reservoir impact. *Sci Total Environ* 408, 4654–4664.
- Dawson, C.J. and, J. Hilton (2011). Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. *Food Policy*, S14–S22.
- Dorioz, J.M., E. A. Cassell, A. Orand and, K. G. Eisenman (1998). Phosphorus storage, transport and export dynamics in the Foron River watershed. *Hydrological Processes*, 12, 285–309.
- Dotterweich, M. (2013). The history of human-induced soil erosion: Geomorphic legacies, early descriptions and research, and the development of soil conservation—A global synopsis. *Geomorphology* 201, 1–34.
- Dumas, M., E. Frossard and, R.W. Scholz (2011) Modeling biogeochemical processes of phosphorus for global food supply. *Chemosphere*, 84, 798–805.
- Ekholm, P., E. Turtola, J. Grönroos, P. Seuri and, K. Ylivainio (2005). Phosphorus loss from different farming systems estimated from soil surface phosphorus balance. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 110, 266–278.
- Ekholm, P. and, J. Lehtoranta (2012). Does control of soil erosion inhibit aquatic eutrophication? *Journal of Environmental Management*, 93, 140–146.
- Elser, J. and, E. Bennett (2011). Phosphorus cycle: A broken biogeochemical cycle. *Nature* 478, 29–31.
- Fee, E.J. (1979). A relation between lake morphometry and primary productivity and its use in interpreting whole-lake eutrophication experiments. *Limnol. Oceanogr.*, 24, 401–416.
- Fiener, P., K. Auerswald and, S. Weigand (2005). Managing erosion and water quality in agricultural watersheds by small detention ponds. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 110, 132–142.
- French Environmental Statistics. <http://www.stats.environnement.developpement-durable.gouv.fr/Eider/series.do#>
- Frosch, R.A. and, N.E. Gallopoulos (1989). "Strategies for Manufacturing". *Scientific American*, 261, 144–152.

- Garnier, J., G. Billen and, M. Coste (1995). Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the river Seine: Observations and modelling. *Limnol. Oceanogr.*, 40, 750-765.
- Garnier, J., J. Némery, G. Billen and, S. Théry (2005). Nutrient dynamics and control of eutrophication in the Marne River system: modelling the role of exchangeable phosphorus. *J. Hydrol.* 304, 397-412.
- Garnier, J., A. Beusen, V. Thieu, G. Billen and, L. Bouwman (2010). N:P:Si nutrient export ratios and ecological consequences in coastal seas evaluated by the ICEP approach. Special issue "Past and Future Trends in Nutrient Export from Global Watersheds and Impacts on Water Quality and Eutrophication", *Global Biogeochem. Cycles*, 24, GB0A05, doi:10.1029/2009GB003583.
- Garnier, J., N. Brion, J. Callens, P. Passy, C. Deligne, G. Billen, P. Servais and, C. Billen (2013). Modelling historical changes in nutrient delivery and water quality of the Zenne river (1790s–2010): the role of land use, waterscape and urban wastewater management. *J. Mar. Syst.*, 128, 62–76. doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.04.001.
- Garnier, J., P. Passy, V. Thieu, J. Callens, M. Silvestre and, G. Billen (2014). Fate of Nutrients in the Aquatic Continuum of the Seine River and its Estuary: Modelling the Impacts of Human Activity Changes. *In: the Watershed Biogeochemical Dynamics at Large River-Coastal Interfaces: Linkages with Global Climate Change. Editors: T. S. Bianchi, M. A. Allison, and W.-J. Cai.* Cambridge University Press. ISBN 978-1-107-20257-7.
- Grizzetti, B., F. Bouraoui and, A. Aloe (2012). Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas, *Global Change Biology*, 18, 769–782. doi: 10.1111/j.1365-2486.2011.02576.x.
- Grizzetti, B., U. Pretat, L. Lassaletta, G. Billen and, J. Garnier (2013). The contribution of food waste to global and European nitrogen pollution. *Environmental Science and Policy*, 33, 186 – 195.
- Han, Y., X. Yu, X. Wang, Y. Wang, J. Tian, L. Xu and, C. Wang (2013). Net anthropogenic phosphorus inputs (NAPI) index application in Mainland China *Chemosphere*, 90, 329–337.
- Harrison, J.A., S.P. Seitzinger, A.F. Bouwman, N.F. Caraco, A.H.W. Beusen and, C.J. Vörösmarty (2005). Dissolved inorganic phosphorus export to the coastal zone: Results from a spatially explicit, global model, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB4S03, doi:10.1029/2004GB002357.
- Heckrath, G., P.C. Brookes, P.R. Poulton and, K.W.T. Goulding (1995) Phosphorus leaching from soils containing different P concentrations in the Broadbalk experiment. *Journal of Environmental Quality* 25: 904-910.
- Heinonen-Tanski, H. and, C. Van Wijk-Sijbesma, 2005. Human excreta for plant production. *Bioresource Technology* 96 (2005) 403–411.

- Heisler, J., P.M. Glibert, J.M. Burkholder, D.M. Anderson, W. Cochlan and, W.C. Dennison (2008). Eutrophication and harmful algal blooms: A scientific consensus. *Harmful Algae*, 8, 3–13.
- Herrero, M., P.K.Thornton, A.M. Notenbaert, S. Wood, S. Msangi, H.A. Freeman, D. Bossio, J. Dixon, M. Peters, J. Van de Steeg, J. Lynam, P. Rao, S. Macmillan, B. Gerard, J. McDermott, C. Seré and, M. Rosegrant (2010). Smart Investments in Sustainable Food Production: Revisiting Mixed Crop-Livestock Systems. *Science* 327, 822-825.
- Hinrichs, C.C. (2013). Regionalizing food security? Imperatives, intersections and contestations in a post-9/11 world. *Journal of Rural Studies* 29: 7-18.
- Hong, B., D.P. Swaney, C.-M. Mörtz, E. Smedberg, H. Eriksson Hägg, C. Humborg, R.W. Howarth and, F. Bouraoui (2012). Evaluating regional variation of net anthropogenic nitrogen and phosphorus inputs (NANI/NAPI), major drivers, nutrient retention pattern and management implications in the multinational areas of Baltic Sea basin. *Ecological Modelling*, 227, 117-135.
- HUI (2010). Hochiminh University of Industry. Different methods for detergent production in Vietnam. 38 pages.
- IAURIF (2003). Les boues d'épuration urbaines d'Ile-de-France: enjeux sanitaires et environnementaux. Note rapide sur l'environnement et la santé, 318, 1-6.
- IFDC (2010). World Phosphate Rock Reserves and Resources. International Fertilizer Development Center, Muscle Shoals, AL 35662, USA. ISBN 978-0-88090-167-3.
- Jasinski, S.M. (2011). Phosphate rocks. US Geological survey mineral yearbook.—Advance release —2010, 56, 1-10.
- Jönsson, H., A.R. Stintzing, B. Vinnerås and, E. Salomon (2004). Guidelines on the Use of Urine and Faeces in Crop Production. EcoSanRes, Stockholm Environment Institute, Stockholm. 35pp. Downloadable from www.ecosanres.org.
- Kalmykova, Y., R. Harder, H. Borgstedt and, I. Svanäng (2012). Pathways and Management of Phosphorus in Urban Areas. *Journal of Industrial Ecology*. 16, 928-939. DOI: 10.1111/j.1530-9290.2012.00541.x.
- Kirchman, H., J. Nyamangara and, Y. Cohen (2005). Recycling municipal wastes in the future: from organic to inorganic forms? *Soil Use and Management*, 21, 152-159.
- Koppelaar, R.H.E.M. and, H.P. Weikard (2013). Assessing phosphate rock depletion and phosphorus recycling options. *Global Environ. Change*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2013.09.002>.
- Lancelot, C., V. Thieu, A. Polard, J. Garnier, G. Billen, W. Hecq and, N. Gypens (2011). Ecological and economic effectiveness of nutrient reduction policies on coastal *Phaeocystis* colony blooms in the Southern North Sea: an integrated modeling approach. *Sci. Total Environ.*, 409, 2179–2191, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.02.023>.

- Lassaletta, L., E. Romero, G. Billen, J. Garnier, H. García-Gómez and, J.V. Rovira (2012). Spatialized N budgets in a large agricultural Mediterranean watershed: high loading and low transfer. *Biogeosciences*, 9, 57-70.
- Lassaletta, L., G. Billen, B. Grizzetti, J. Garnier, A.M. Leach and, J.N.Galloway (2014a). Food and feed trade as a driver in the global nitrogen cycle: 50-year trends. *Biogeochemistry*, 118:225-241, DOI 10.1007/s10533-013-9923-4.
- Lassaletta, L., G. Billen, E. Romero, J. Garnier and, E. Aguilera (2014b). How changes in diet and trade patterns have shaped the N cycle at the national scale: Spain (1961–2009). *Reg Environ Change*. 14, 85-797. DOI 10.1007/s10113-013-0536-1.
- Le, T.P.Q., G. Billen, J. Garnier, S. Théry, C. Fézard and, V.M. Chau (2005). Nutrient (N, P) budgets for the Red River basin (Vietnam and China). *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB2022, doi:10.1029/2004GB002405.
- Le, T.P.Q., G. Billen, J. Garnier and, V.M. Chau (2014). Long-term biogeochemical functioning of the Red River (Vietnam): past and present situations. *Reg. Envir. Change*. DOI 10.1007/s10113-014-0646-4.
- Lemercier, B., L. Gaudin, C. Walter, P. Aurousseau, D. Arrouays, C. Schvartz, N. Saby, S. Follain and, J. Abrassart (2008). Soil phosphorus monitoring at the regional level by means of a soil test database. *Soil Use and Management*. 24, 131–138.
- Libralato, G., A. Volpi Ghirardini and, F. Avezzi (2012). To centralise or to decentralise: An overview of the most recent trends in wastewater treatment management *Journal of Environmental Management*, 94, 61-68.
- Linderholm, K., A.M. Tillman and, J.E. Mattsson (2012). Life cycle assessment of phosphorus alternatives for Swedish agriculture. *Resources, Conservation and Recycling*, 66, 27-39.
- Liu, L., J. Zhou, B. Zheng, W. Cai, K. Lin and, J. Tang (2013) Temporal and spatial distribution of red tide outbreaks in the Yangtze River Estuary and adjacent waters, China. *Mar Pollut Bull.*, 72, 213-221. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.04.002
- Lougheed, T. (2011) Phosphorus paradox: scarcity and overabundance of a key nutrient. *Environ Health Perspect.*, 119, A208–A213.
- Luu, T.N.M., J. Garnier, G. Billen G., T. P.Q. Le, J. Némery, D. Orange and, L.A. Le (2012). N, P, Si budgets for the Red River Delta (Northern Vietnam). *Biogeochemistry*, 107:241–259. DOI 10.1007/s10533-010-9549-8.
- Mahowald, N, T.D. Jickells, A.R. Baker, P. Artaxo, C.R. Benitez-Nelson, G. Bergametti, T.C. Bond, Y. Chen, D.D. Cohen, B. Herut, N. Kubilay, R. Losno, C. Luo, W. Maenhaut, K.A. McGee, G.S. Okin and, R.L. Siefert (2008). Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts, *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 22, GB4026, doi:10.1029/2008GB003240.

- MacDonald, G.K., E.M. Bennett, P.A. Potter and, N. Ramankutty (2011). Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands. PNAS www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1010808108.
- MacDonald, G.K., E.M. Bennett and, S.R. Carpenter (2012a). Embodied phosphorus and the global connections of United States agriculture. *Environmental Research Letters* 7.
- MacDonald, G.K., E.M. Bennett and, Z.E. Taranu (2012b). The influence of time, soil characteristics, and land-use history on soil phosphorus legacies: a global meta-analysis. *Global Change Biology* 18, 1904-1917.
- Metson G.S., E.M. Bennett and, J.J. Elser (2012). The role of diet in phosphorus demand. *Environ. Res. Lett.* 7 044043 doi:10.1088/1748-9326/7/4/044043.
- Montangero, A., Le Ngoc Cau, N.V. Anh, V.D. Tuan, P.T. Nga and, H. Belevi (2007). Optimising water and phosphorus management in the urban environmental sanitation system of Hanoi, Vietnam. *Science of the Total Environment*, 384, 55–66.
- Morée, A.L., A.H.W. Beusen, A.F. Bouwman and, W.J. Willems (2012). Exploring global nitrogen and phosphorus flows in urban wastes during the twentieth century. *Global Biogeochemical Cycles*, 27, 1–11, doi:10.1002/gbc.20072, 2013.
- Muster, T.H., G.B. Douglas, N. Sherman, A. Seeber, N. Wright and, Y. Guzikara (2013). Towards effective phosphorus recycling from wastewater: Quantity and quality. *Chemosphere*, 91, 676–684.
- Nanzer, S., A. Oberson, L. Berger, E. Berset, L. Hermann and, E. Frossard (2014). The plant availability of phosphorus from thermo-chemically treated sewage sludge ashes as studied by ³³P labeling techniques. *Plant Soil*, 377, 439–456.
- Némery, J. and, J. Garnier (2007a). Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France): The agricultural and hydrographic P budget. *JGR-Biogeosciences*, 112, G03012, doi:10.1029/2006JG000331.
- Némery, J. and, J. Garnier (2007b). Dynamics of particulate phosphorus in the Seine estuary (France). *Hydrobiologia*, 588, 271-290.
- Nielsen, A.H. and, I.S. Kristensen (2005). Nitrogen and phosphorus surpluses on Danish dairy and pig farms in relation to farm characteristics. *Livestock Production Science*, 96, 97–107.
- OJ-EU (2012). Official Journal of the European Union Regulation (EU) No 259/2012 the European parliament and the council of 14 March 2012, amending Regulation (EC) No 648/2004 as regards the use of phosphates and other phosphorus compounds in consumer laundry detergents and consumer automatic dishwasher detergents (<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32012R0259>). (last accessed 19 July 2014).

- Ott, C. and, H. Rechberger (2012). The European phosphorus balance. *Resources, Conservation and Recycling* 60, 159–172.
- Passy, P., N. Gypens, G. Billen, J. Garnier, C. Lancelot, V. Thieu, V. Rousseau and, J. Callens (2013). A Model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. *J. Mar. System.* 128, 106–122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.05.005>.
- Pistocchi, C., N. Silvestri, R. Rossetto, S. Sabbatini, M. Guidi, I. Baneschi, E. Bonari and, D. Trevisan. (2012). A simple model to assess N and P contamination in ungauged surface drainage networks. Application to the Lake of Massaciuccoli catchment, Italy, *Journal of Environmental Quality*, 41, 1:10
- Quinton, J.N., G. Govers, K. Van Oost and, R.D. Bardgett (2010). the impact of agricultural soil erosion on biogeochemical cycling. *Nature Geoscience, Focus/Progress article*. doi: 10.1038/ngeo838.
- Rabalais, N.N., R.E. Turner, R.J. Díaz and, D. Justic, 2009. Global change and eutrophication of coastal waters. *ICES J. Mar. Sci.* 66, 1528–1537, <http://dx.doi.org/10.1093/icesjms/fsp047>.
- Romero, E., J. Garnier, L. Lassaletta, G. Billen., R. Le Gendre, Ph. Riou and, Ph. Cugier (2013) Large-scale patterns of river inputs in SW Europe: seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry*, 113, 481-505. DOI 10.1007/s10533-012-9778-0.
- Ruttenberg, K.C. (2014). The Global Phosphorus Cycle. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, Volume 10, 499-558. 2014 Elsevier Ltd.
- Sanz-Cobena, A., L. Lassaletta, F. Estellés, A.D. Prado, G. Guardia, D. Abalos, E. Aguilera, G. Pardo, A. Vallejo, M.A. Sutton, J. Garnier and, G. Billen (2014). Yield-scaled mitigation of ammonia emission from N fertilization: the Spanish case. *Environmental Research Letters* 9, 125005.
- Sattari, S.Z., A.F. Bouwman, K.E. Giller and, M.K. Van Ittersum (2012). Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis. *PNAS*, 109: 6348-6353. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1113675109.
- Sattari, S.Z. (2014). Legacy of phosphorus. Agriculture and future food security. Ph-D Thesis, University of Utrecht, 2002 pp.
- Sattari, S.Z., M.K. Van Ittersum, K.E. Giller, F. Zhang and, A.F. Bouwman (2014). Key role of China and its agriculture in global sustainable phosphorus management. *Environmental Research Letters* 9, 054003.

- Schmid-Neset, T., H. Bader, R. Scheidegger and, U. Lohm (2005). The Flow of Phosphorus in Food Production and Consumption, Linköping, Sweden 1870–2000. Department of Water and Environmental Studies, Linköping University and EAWAG. Department S&E Dübendorf.
- Schoumans, O.F., W.J. Chardon, M.E. Bechmann, C. Gascuel-Oudou, G. Hofman, B. Kronvang, G.H. Rubæk, B. Ulén and, J.-M. Dorioz (2013). Mitigation options to reduce phosphorus losses from the agricultural sector and improve surface water quality: A review. *Science of the Total Environment* 468–469, 1255–1266.
- Sci. Comm. Unit, Science Communication Unit (2013). Science for Environment Policy In-depth Report: Sustainable Phosphorus Use. Report produced for the European Commission DG Environment, October 2013 , Issue 7. University of the West of England, Bristol. Available at: <http://ec.europa.eu/science-environment-policy>.
- Seitzinger, S.P., J.A. Harrison, E. Dumont, A.H.W. Beusen and, A.F. Bouwman (2005). Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB4S01.
- Seitzinger, S.P., E. Mayorga, A.F. Bouwman, C. Kroeze, A.H W. Beusen, G. Billen, G. Van Dreht, E. Dumont, B.M. Fekete, J. Garnier and, J.A. Harrison (2010). Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends. *Global Biogeochem Cycles*, 24, GB0A08, doi:10.1029/2009GB003587.
- Senthilkumar, K., T. Nesme, A. Mollier and, S. Pellerin (2012). Conceptual design and quantification of phosphorus flows and balances at the country scale: The case of France, *Global Biogeochem. Cycles*, 26, GB2008, doi:10.1029/2011GB004102.
- Senthilkumar, K., A. Mollier, M. Delmas, S. Pellerin and, T. Nesme (2014). Phosphorus recovery and recycling from waste: An appraisal based on a French case study. *Resources, Conservation and Recycling*, 87, 97-108.
- Sharpley, A. N. (1995). Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecological Engineering*, 5, 261-279.
- Sheldrick, W, J.K. Syers and, J. Lingard (2003). Contribution of livestock excreta to nutrient balances. *Nutr Cycl Agroecosys*, 66, 119-31.
- Smil, V. (2000). Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual Review of Energy & Environment* 25, 53–88.
- Smil, V. (2011). Nitrogen cycle and world food production. *Scientific, World Agriculture*, 2: 9-13. <http://www.vaclavsmil.com/wp-content/uploads/docs/smil-article-worldagriculture.pdf>.
- Spångberg, J., P. Tidåker and, H. Jönsson (2014). Environmental impact of recycling nutrients in human excreta to agriculture compared with enhanced wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 493, 209–219.

- Soltner, D. (1979). Alimentation des animaux domestiques, 13th ed., Coll. Sci. Et Tech. Agricoles, Angers, France.
- Strokal, M., H. Yang, Y. Zhang, C. Kroeze, L. Li, S. Luan, H. Wang, S. Yang and, Y. Zhang (2014). Increasing eutrophication in the coastal seas of China from 1970 to 2050. *Marine Pollution Bulletin* 85, 123-140.
- Tangsubkul, N., S. Moore and, T.D. Waite (2005). Phosphorus Balance and Water Recycling in Sydney. University of New South Wales, Sydney.
- Thieu, V., G. Billen and, J. Garnier (2009). Nutrient transfer in three contrasting NW European watersheds: the Seine, Somme, and Scheldt Rivers. A comparative application of the Seneque/Riverstrahler model, *Water Research*, 43, 1740-1754.
- Thieu, V., G. Billen, J. Garnier and, M. Benoit (2011). Nitrogen cycling in a hypothetical scenario of generalised organic agriculture in the Seine, Somme and Scheldt watersheds. *Reg Environ Change*. 11, 359-370. DOI 10.1007/s10113-010-0142-4.
- Tiecher, T., D. Rheinheimer dos Santos and, A. Calegari (2012). Soil organic phosphorus forms under different soil management systems and winter crops, in a long term experiment. *Soil & Tillage Research*, 124, 57-67.
- Tóth, G., R.-A. Guicharnaud, B. Tóth and, T. Hermann (2014). Phosphorus levels in croplands of the European Union with implications for P fertilizer use. *Europ. J. Agronomy*, 55, 42-52.
- UWWTD, Urban Waste water Treatment Directive (Directive 91/271/EEC).
- USGS (2010). Phosphate Rock. World Mine Production and Reserves. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2010-phosp.pdf>.
- Vadas, P. and, J.T. Sims (2014) Soil Fertility: Phosphorus in Soils. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09116-8>
- Valentin, C., F. Agus, R. Alamban., A. Boosaner, J.P. Bricquet, V. Chaplot, T. de Guzman, A. de Rouw et al. (2008). Runoff and sediment losses from 27 upland catchments in Southeast Asia: Impact of rapid land use changes and conservation practices. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 128, 225-238.
- Van der Hoek, K.W. (1998). Nitrogen efficiency in global animal production. *Environ Poll*, 102, 127-32.
- Van Drecht, G., A.F. Bouwman, J. Harrison and, J.M. Knoop (2009). Global nitrogen and phosphate in urban wastewater for the period 1970 to 2050, *Global Biogeochem. Cycles*, 23, GB0A03, doi:10.1029/2009GB003458.

- Van Vuuren, D.P., A.F. Bouwman and, A.H.W. Beusen (2010). Phosphorus demand for the 1970–2100 period: a scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change*, 20, 428–439.
- Vet, R., R.S. Artz, S. Carou, M. Shaw, C.-U.Ro, W. Aas et al. (2014). A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus, *Atmospheric Environment*, 93, 3-100.
- Vollenweider, R.A. (1968). Water management research. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. OECD. Paris. Tech. Rep. DA 5/SCI/68.27. 250 pp
- Vörösmarty, C.J., M. Meybeck, B. Fekete, K. Sharma, P. Green and, J.P.M. Syvitski (2003). Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. *Global and Planetary Change*, 39, 169–190.
- Westhoek, H., J.P. Lesschen, T. Rood, S. Wagner, A. De Marco, D. Murphy-Bokern, A. Leip, H. Van Grinsven, M.A. Sutton and, O. Oenema (2014). Food choices, health and environment: Effects of cutting Europe's meat and dairy intake. *Global Environmental Change*, 26, 196-205.
- WFD, Water Framework Directive (2000/60/EC). European Union Water Framework Directive. OJ L 327/1, 22.12. 2000, pp. 1-72.
- Wind T. (2007). The Role of Detergents in the Phosphate-Balance of European Surface Waters. E-Water Official Publication of the European Water Association (EWA). © EWA 2007, Henkel KGa, A, Düsseldorf, 19pp.
- Xinyan L, Y. Libiao and, Y. Weijin (2011). Model analysis of dissolved inorganic phosphorus exports from the Yangtze river to the estuary. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 90, 157-170.
- Yang X., W. M. Post, P. E. Thornton and, A. Jain (2013). The distribution of soil phosphorus for global biogeochemical modeling. *Biogeosciences*, 10, 2525–2537. doi:10.5194/bg-10-2525-2013.