

C.I.P.S.

MODELE MATHEMATIQUE
DE LA POLLUTION EN MER DU NORD

TECHNICAL REPORT

1973/SCHELDT 00 : CHIM.OI

This paper is not to be cited without prior reference to the author

NITRIFICATION ET DENITRIFICATION DANS L'ESTUAIRE DE L'ESCAUT

(Campagne du 30.1.1973 au 1.2.1973)

par Gilles BILLEN

Lab. de Chimie Industrielle (U.L.B.) et

Lab. voor Ekologie en Systematiek (VUB)

Ce rapport présente les résultats du dosage de l'ammonium, des nitrites et des nitrites aux points du profil longitudinal de l'Escaut à marée basse en janvier-février 1973.

Il s'attache également, à partir de ces résultats, à mettre en évidence les divers processus microbiologiques affectant les transformations de l'azote et tente de replacer ces processus dans le cadre général de l'auto-épuration de la charge organique du fleuve.

Méthodes

Tous les dosages ont été effectués sur des échantillons chloroformés, filtrés sur membranes de 0.2μ de porosité.

Ammonium : méthode de Koroleff (Phénol-hypochlorite) automatisée par G. -----
Slowyk et J.J. Mac Isaac, Deep Sea Res. 19, 1 (1972).

Nitrate et nitrite : méthode de Grüss avec et sans réduction préalable

sur colonne de Cadmium (Technicon n°43-69 W)

Résultats

Station	Date	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
		$\mu\text{M/l}$	$\mu\text{M/l}$	$\mu\text{M/l}$
1	1.2.1973	52.5	2.0	102
2	"	64.5	1.9	106
3	"	74.0	2.2	128
4	"	92.4	2.4	140
5	"	99.8	2.6	
6	"	101.8	4.6	157
7	"	151.0	4.3	150
8	"	-	-	132
9	"	273	5.1	123
10	"	296	5.2	107
11	"	279	5.6	95
12	31.1.1973	373	5.5	82
13	"	420	5.5	53
14	"	468	5.5	29
15	"	489	0.4	2.9
16	"	504	0.4	2.0
17	"	561	0.4	3.1
18	"	571	0.4	3.7
19	"	668	0.4	3.2
20	"	580	0.3	3.4
21	"	648	0.2	2.7
22	"	648	0.2	3.4
23	30.1.1973	642	0.4	3.2
24	"	714	0.4	2.6
25	"	663	0.4	1.6
26	"	-	-	-
27	"	755	0.4	2.3
28	"	806	0.5	3.0
29	"	836	0.4	1.9
30	"	831	9.1	11.5

./...

Station	Date	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
		$\mu\text{M/l}$	$\mu\text{M/l}$	$\mu\text{M/l}$
31	30.1.1973	770	16.0	-
32	"	745	23.1	17.9
33	"	780	28.8	-
34	"	770	33.0	-
35	"	721	34.5	37.5
36	"	770	34.8	49.7

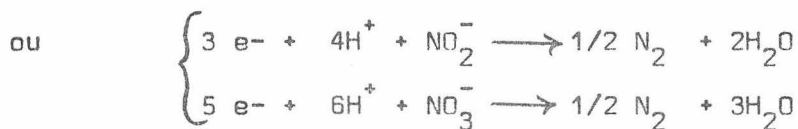
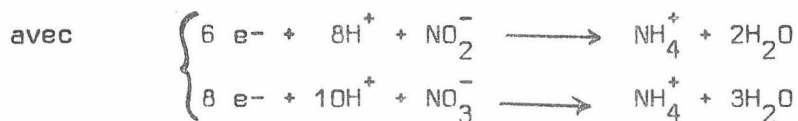
Ces résultats sont représentés dans la figure 1.

Discussion

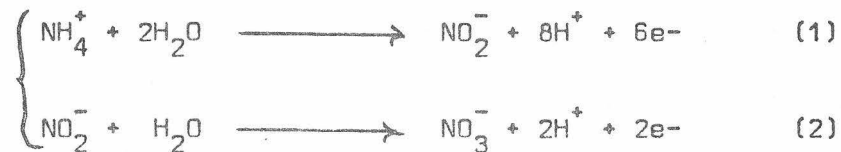
§ 1

Le profil longitudinal de concentration en azote minéral dissous est déterminé principalement

- par la dilution des eaux d'amont riches en azote, dans l'eau de mer pauvre en azote
- par l'activité microbiologique, en particulier : la dénitrification, métabolisme dans lequel les nitrates ou les nitrites sont utilisés comme accepteurs d'électrons lors de l'oxydation anaérobie de la matière organique selon l'équation :



La nitrification, métabolisme par lequel l'ammonium ou le nitrite servent de substrats ~~essentiels~~ pour des organismes chémoautotrophes aérobies :



Nous négligerons en 1^{ère} approximation d'autres facteurs pouvant affecter ce profil, tels que :

- l'uptake des nutriments par le phytoplancton, dont l'activité est très faible à cette période de l'année (val. maximale de production photosynthétique mesurée in situ : 0.1 mgr C/m³h, c.à.d. env. 0.007 μ MN/lh).
- le rôle des bactéries hétérotrophes, qui peut cependant être important dans la partie amont de l'estuaire, vu l'énorme quantité de bactéries dans cette zone (plus de 10⁶ bactéries hétérotrophes / ml). Ces bactéries peuvent soit libérer de l'ammoniac par minéralisation de l'azote organique, soit en consommer si elles croissent aux dépens de molécules organiques déficientes en azote par rapport à leur propre composition chimique.

§ 2 Afin de mettre en évidence les seuls phénomènes microbiologiques les concentrations du tableau 1 ont été corrigées pour la dilution en tenant compte de la salinité (donc du % d'eau de mer) des échantillons.

Pour ce calcul, on a considéré que la dilution se faisait dans une eau de mer idéale de salinité 35 ‰ contenant 10 μ M/l NO₃⁻ ; 0 μ M/l NO₂⁻ ; et 0 μ M/l NH₄⁺.

Ces valeurs corrigées ont été portées dans la figure 2 en fonction du temps de parcours résiduel depuis le point 36 (Dendermonde), calculé d'après le profil de salinité (résultats communiqués par R. WOL-
LAST).

Cette représentation montre les phénomènes suivants :

- en amont d'Anvers (station 36 à 22)

La concentration en ammonium est extrêmement élevée (maximum à Ruppelmonde), mais probablement à cause de la fréquence des décharges dans cette zone, le profil a une allure erratique.

Les nitrates et surtout les nitrites subissent une chute extrêmement brutale et disparaissent totalement en aval de Steendorp (St. 29).

Cette zone est donc le siège d'une intense dénitrification

- en aval d'Anvers (station 22 à 1)

En plus de sa simple dilution, une importante consommation d'ammoniac intervient à partir de la station 15 (Doel). La quantité d'ammonium ainsi consommée jusqu'à la mer correspond approximativement à la quantité de nitrate apparue : il s'agit donc bien d'un phénomène de nitrification.

En ce qui concerne le comportement de l'azote minéral, l'estuaire de l'Escaut peut donc être divisé en 2 zones parfaitement délimitées dans le cas de cette campagne : une zone de dénitrification (en amont de la station 29 (Steendorp)) et une zone de nitrification (en aval de la station 15 (Doel) jusqu'à la mer), séparées par une zone où tout l'azote est réduit.

§ 3 A partir de la figure 2, il est possible d'estimer la vitesse des processus de dénitrification et de nitrification dans l'Escaut (par la valeur de la dérivée de la courbe des nitrites et des nitrates, recorrectée pour l'effet de dilution).

Ces valeurs d'activité bactérienne ont été reportées dans la figure 3 en même temps que les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction (mesuré à l'aide d'une électrode de platine), de la concentration en oxygène dissous, et de la BOD 5 jours.

En tenant compte de ces facteurs, il est facile d'interpréter l'existence des 2 zones évoquées plus haut :

L'intense dégradation bactérienne de la matière organique présente en grande quantité dans l'estuaire en amont d'Anvers, consomme l'oxygène dissous. Lorsque celui-ci est entièrement consommé, d'autres oxydants sont utilisés, notamment les nitrates puis les nitrites.

Ceci conduit à abaisser considérablement le potentiel rédox.

Lorsque la charge organique a atteint un niveau suffisamment bas, et que l'activité bactérienne hétérotrophique diminue d'intensité, ces divers oxydants sont régénérés par des processus chimiques ou microbiologiques selon le cas, dans l'ordre de leur E^0 croissant. Dans le cas de cette croisière, ce phénomène commence dès la station 25 (Kruibeke) (avec un léger retour en arrière à la station 21 (Kattendijksluis)).

Ainsi réapparaissent successivement nitrites, nitrates, puis oxygène dissous.

On observe que la nitrification ne débute qu'à un potentiel d'électrode compris entre 215 et 260 mV : ceci peut s'interpréter comme étant dû au fait que la réaction (1) dont les bactéries nitrifiantes tirent leur énergie, n'est effectivement oxoénergétique qu'au dessus d'un potentiel rédox de 260 mV (à pH 8).

Notons toutefois que le potentiel à l'électrode de platine dans cette zone d'oxydo-réduction, ne donne pas la valeur thermodynamique du potentiel rédox, à cause de la faible réactivité des couples à la surface du métal.

Malgré cette importante limitation d'ordre technique, il apparaît nettement que la mesure systématique du potentiel rédox pourra être ~~fait~~ utile comme paramètre permettant d'interpréter, au moins de façon semi-quantitative, et de relier entre eux, les multiples phénomènes chimiques et microbiologiques liés à l'auto-épuration de l'estuaire de l'Escaut.

FIG.1

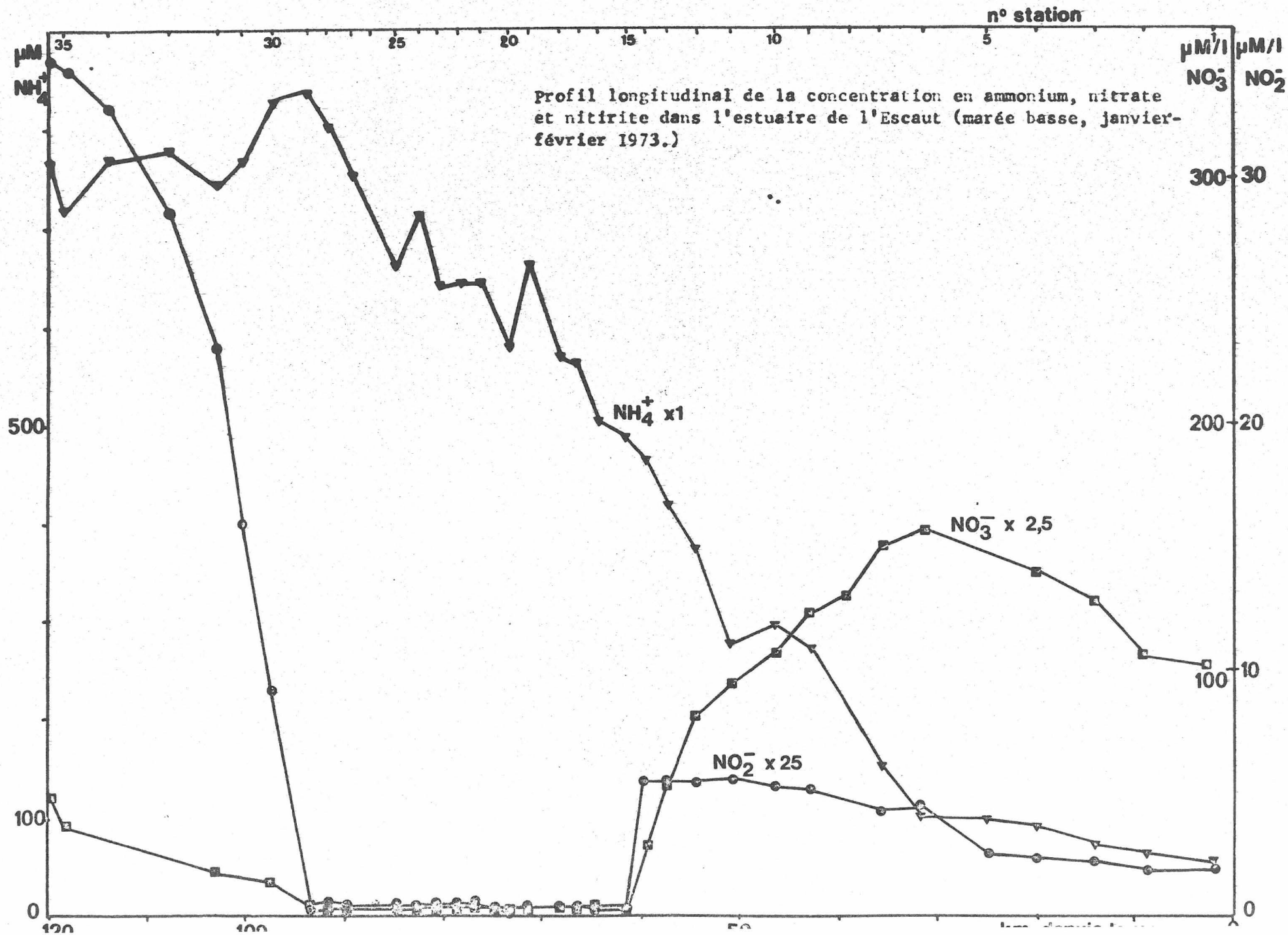


FIG. 2

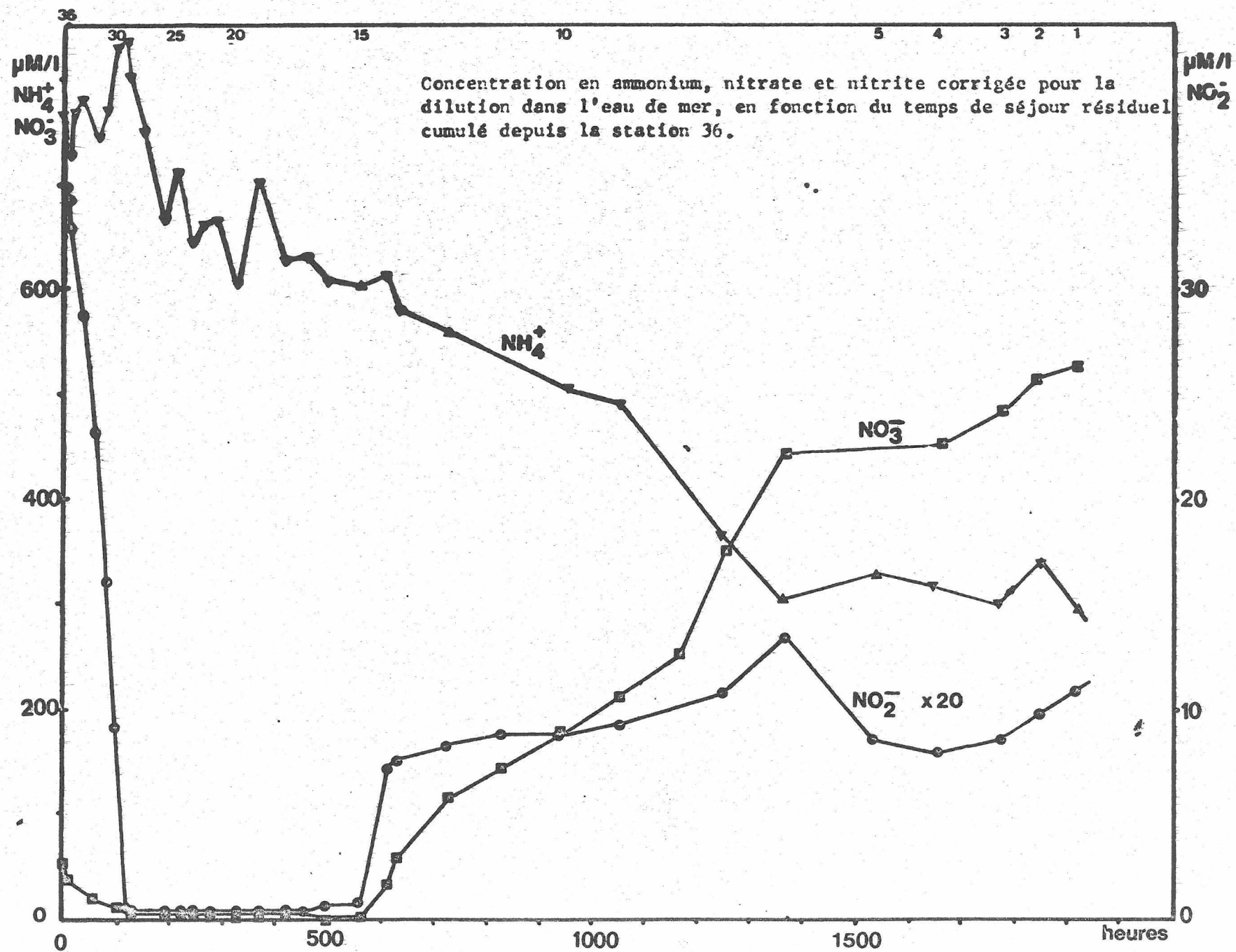


FIG. 3

