

Impacts of nitrogen loads on the water and biota in a karst river (Loue River, France)

Victor Frossard, Lotfi Aleya, Aurélien Vallet, Philippe Henry, Jean-Baptiste Charlier

V. Frossard : UMR 42 CARRTEL, Université Savoie Mont-Blanc, INRAE, 74200 Thonon-les-Bains, France.

→ e-mail : victor.frossard@univ-smb.fr

L. Aleya, P. Henry : UMR CNRS 6249 Chrono-Environnement, Université de Bourgogne Franche-Comté, 25000 Besançon, France.

A. Vallet : BRGM, 21000 Dijon, France.

J.-B. Charlier : BRGM, Université de Montpellier, Montpellier, France.

Pour citer cet article : Frossard et al. (2020) - Impacts of nitrogen loads on the water and biota in a karst river (Loue River, France). **Hydrobiologia**, <https://doi.org/10.1007/s10750-020-04264-4>

Traduction par nos soins

Impacts des apports d'azote sur la qualité de l'eau et les organismes aquatiques de la Loue (France).

Résumé – Nous présentons des concentrations en nitrates dans l'eau (n = 4762) et des mesures d'isotopes stables de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$, n = 353) réalisées sur des algues macroscopiques et des invertébrés prélevés sur différents sites dans la Loue, rivière karstique, qui a une charge d'azote modérée (23 kg d'azote $\text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$). Le but principal était d'estimer si les nitrates dans l'eau et les isotopes stables de l'azote des végétaux et animaux pouvaient permettre d'identifier les variations spatiales et temporelles des contaminations d'azote dans la rivière liées aux activités humaines et principalement agricoles sur le bassin versant. Les concentrations les plus élevées en nitrates (>90^{ème} quantile) ont augmenté de façon significative au cours des trois dernières décennies, alors que les concentrations moyennes n'ont, elles, pas changées significativement. Les concentrations en nitrates et les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des organismes, ont tendance à augmenter de l'amont vers l'aval, avec cependant des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ en diminution pour les sites les plus en aval. Une modélisation (modèles additifs) a permis d'identifier des profils annuels des concentrations en nitrates et des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des organismes qui apparaissent clairement corrélés et caractérisés par des maxima récurrents de l'automne à l'hiver, suggérant fortement que l'exportation d'azote agricole et son assimilation dans les organismes de la rivière se produiraient principalement pendant ces saisons. Dans l'ensemble, nos résultats mettent en évidence la grande vulnérabilité de la Loue à l'eutrophisation liée à l'azote.

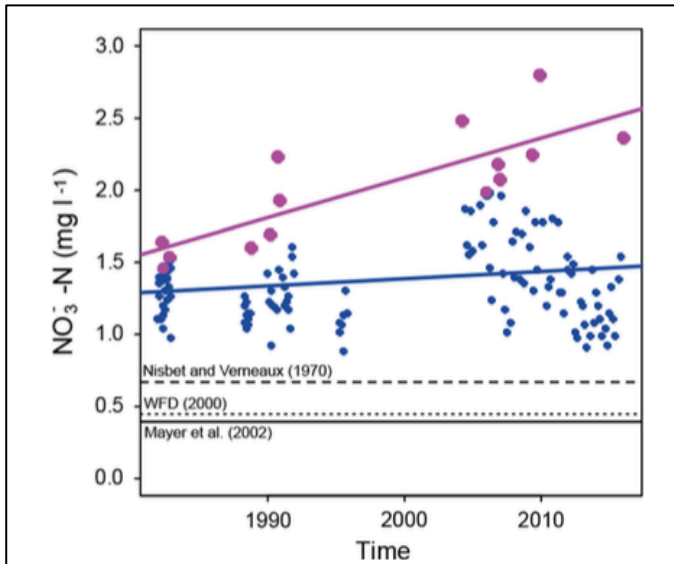


Fig. 2 Historical nitrate concentrations at Mouthier in the uppermost section of the Loue River. The thick blue line represents the fitted values of a linear model for the whole dataset ($n = 131$). The thick purple line represents the fitted values of a linear model for the maximal nitrate concentrations for each time period (i.e., 90th quantile, purple points, $n = 14$). Solid and dotted horizontal lines indicate different threshold values above which streams may be considered as nitrogen-enriched according to the three studies

Fig. 2 Historique des concentrations en nitrates dans l'eau de la Loue, à Mouthier, village correspondant à la partie la plus amont de la rivière. La ligne bleue représente une droite de corrélation pour l'ensemble de données ($n = 131$). La ligne violette épaisse représente une droite de corrélation pour les concentrations maximales en nitrates pour chaque période de temps (c'est à dire 90^{ème} quantile, points violets, $n = 14$). Les lignes horizontales pleines et en pointillés indiquent différentes valeurs de seuil citées dans la littérature scientifique, au-dessus desquelles les cours d'eau peuvent être considérés comme enrichis en azote.

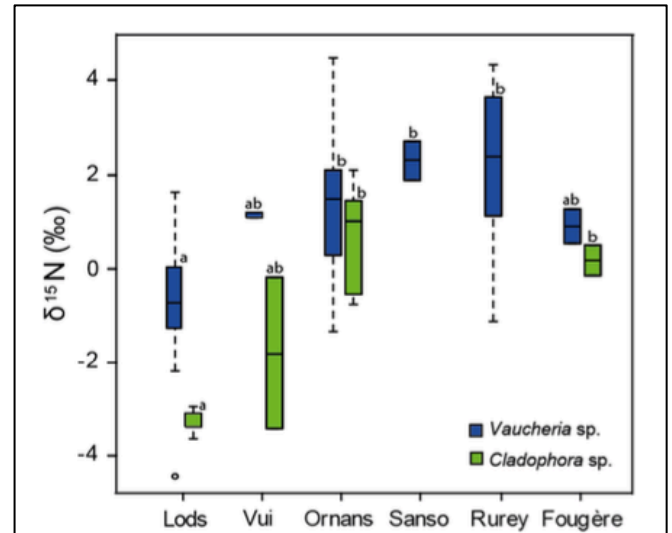
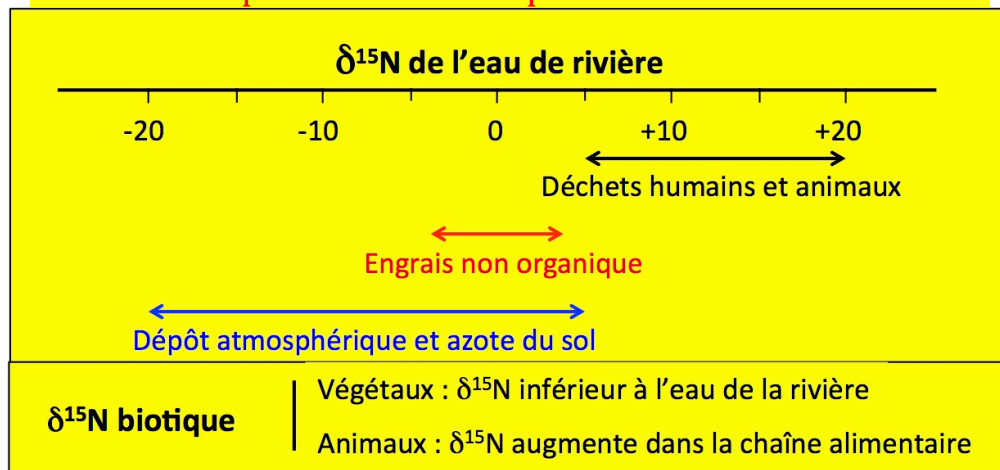


Fig. 5 Boxplots highlighting the spatial variations of nitrogen stable isotopes ($\delta^{15}\text{N}$) for both *Vaucheria* sp. ($n = 53$, blue) and *Cladophora* sp. ($n = 16$, green). Sites are organized from upstream (left) to downstream (right). Lettering corresponds to significant differences in $\delta^{15}\text{N}$ values among sites according to multiple comparisons following Kruskal–Wallis tests for each macroalgae. Boxes in the boxplots account for half of the data, with the inner horizontal black lines indicating median values. The dashed lines represent the 95% confidence intervals of the data range; the open circles represent the outliers

Fig. 5 Diagramme mettant en évidence les variations spatiales des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ pour les algues *Vaucheria* sp. ($n = 53$, rectangles bleus) et *Cladophora* sp. ($n = 16$, en vert). Les sites (abscisses) sont organisés de l'amont à gauche, vers l'aval à droite. Le lettrage correspond à des différences significatives des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ entre les sites pour chaque algue macroscopique. Les rectangles représentent la moitié des données et les lignes noires horizontales intérieures indiquent les valeurs médianes. Les lignes verticales, en pointillés, représentent les intervalles de confiance à 95%. Enfin, un cercle ouvert représente une valeur extrême à l'amont de Lods.

Aide à la compréhension : interprétation des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$



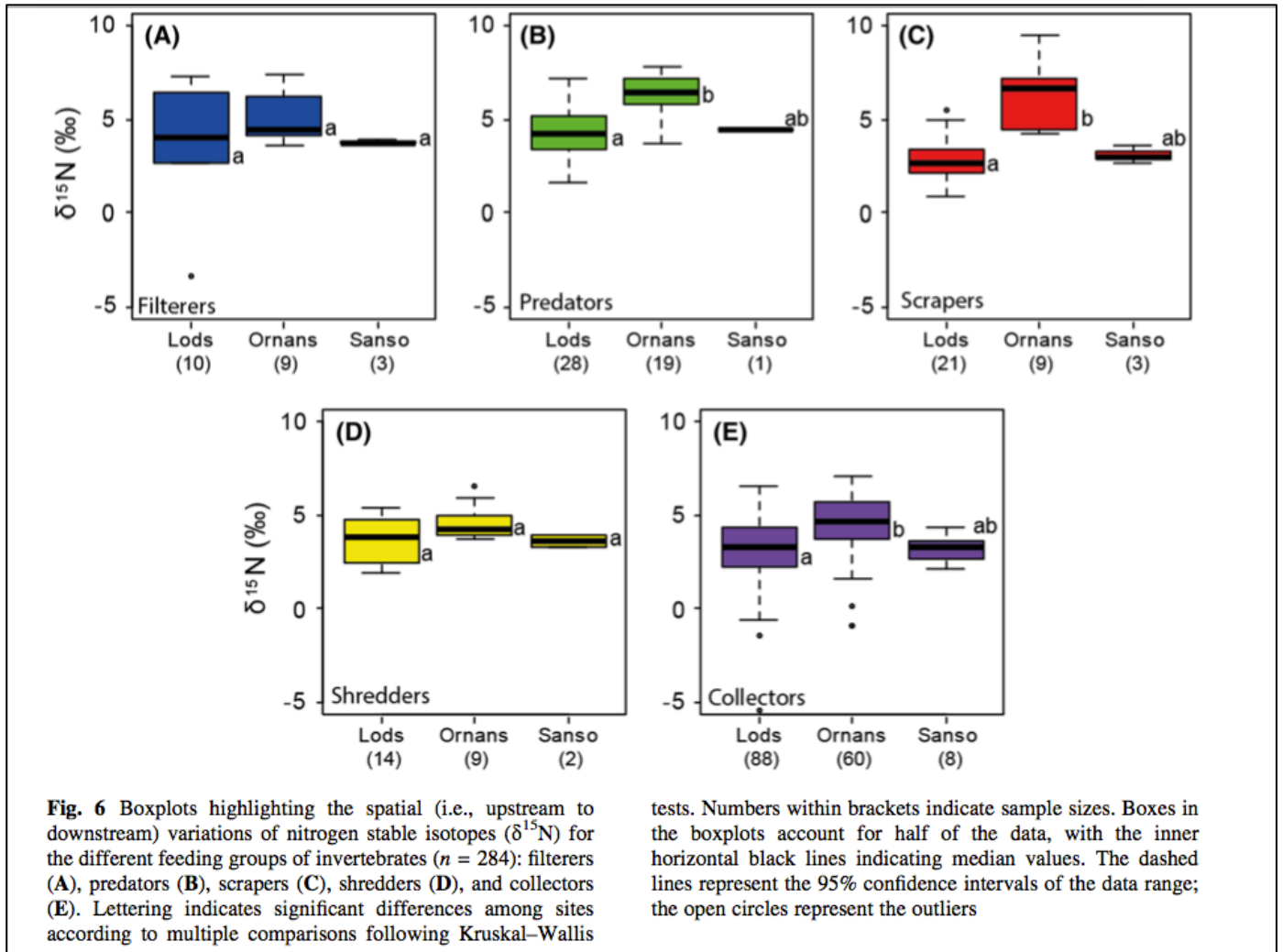


Fig.6 Diagrammes illustrant les variations spatiales, de l'amont vers l'aval, des isotopes de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) pour les différents invertébrés classés par comportements alimentaires ($n = 284$) : A filtreurs, B prédateurs, C gratteurs, D broyeurs et E collecteurs. Les lettres indiquent des différences significatives entre les sites. Les chiffres entre parenthèses sous les localités (abscisses) indiquent le nombre d'échantillons analysés. Les rectangles représentent la moitié des données, les lignes noires horizontales les valeurs médianes. Les lignes verticales en pointillés représentent les intervalles de confiance à 95% de la plage de données. Les cercles ouverts représentent les valeurs extrêmes.

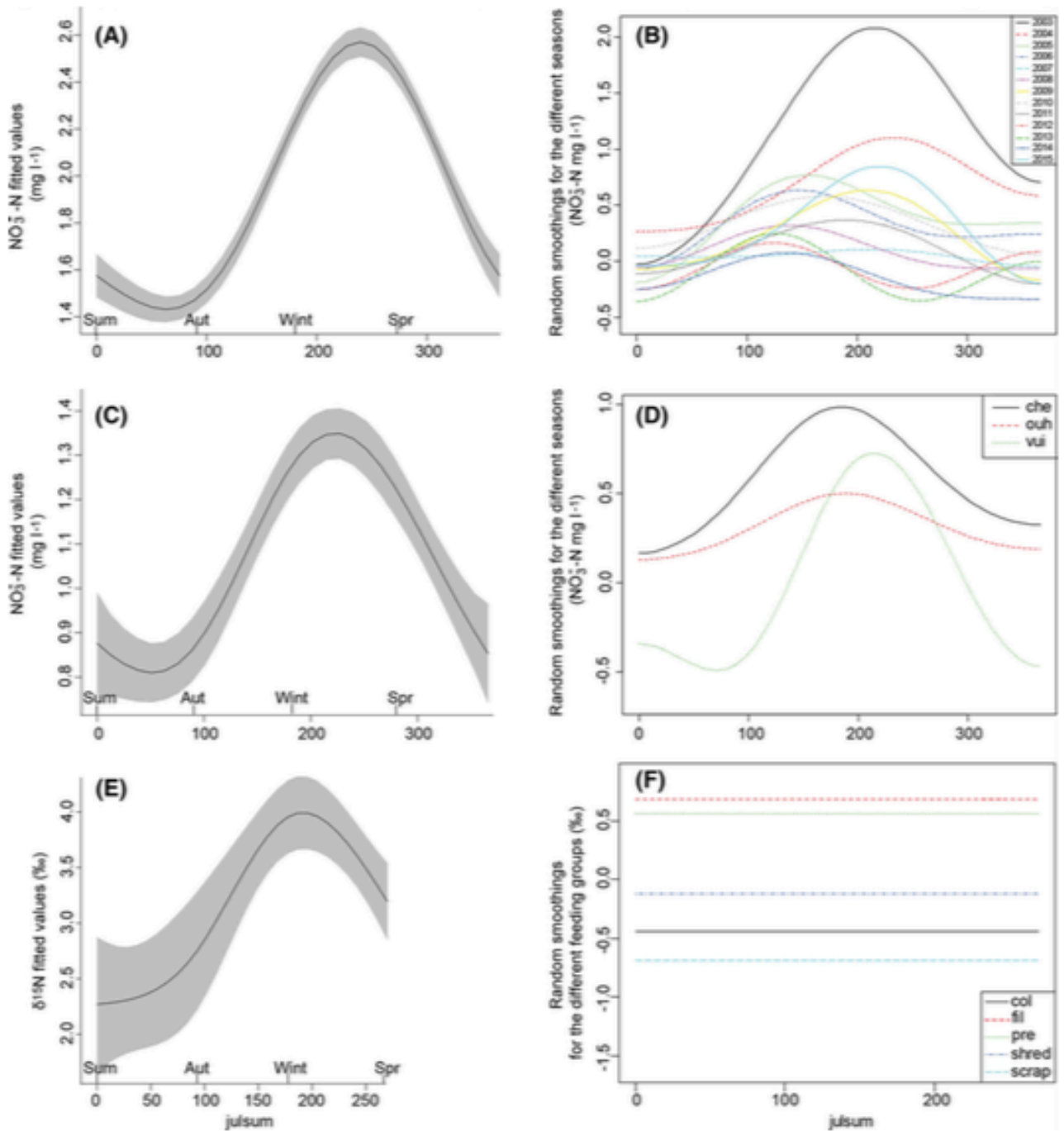


Fig. 7 Temporal patterns of nitrate and nitrogen isotopes obtained using GAMM. Fitted values for the long-term nitrate survey (A) and annual-specific random smoothings (B) ($n = 3549$). Fitted values for the multisite nitrate survey (C) and site-specific random smoothings (D) ($n = 1082$). Fitted values for invertebrate nitrogen isotopes (E) and random

smoothings for the different feeding groups (F) ($n = 156$). Gray envelopes represent 95% confidence intervals for the fitted values. Inner tick marks indicate seasons with Sum = summer, Aut = Autumn, Wint = Winter, and Spr = spring. X-label "julsum" represents Julian days + 150 days so that days of the years are centered on the winter season

Fig. 7 Modélisation GAMM de l'évolution sur un cycle annuel des concentrations en nitrates et des isotopes de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$).

A et B : valeurs prédites pour le relevé à long terme des nitrates (A) et variations annuelles spécifiques (B) ($n = 3549$).

C et D : valeurs prédites pour le relevé multi-sites des nitrates (C) et variations spécifiques aux sites (D) ($n = 1082$).

E et F : valeurs prédites pour les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des invertébrés (E) et variations spécifiques pour les organismes de différents comportements alimentaire (F) ($n = 156$).

Les enveloppes grises représentent les intervalles de confiance à 95%. Avec Sum = Été, Aut = Automne, Wint = Hiver et Spr = Printemps. Les abscisses sont en nombre de jours depuis le 21 Juin afin de centrer la figure sur l'hiver.

Conclusion - Notre étude suggère que, pour la section de la rivière étudiée, la chimie de l'eau et les organismes aquatiques de la rivière sont influencés par les activités anthropiques qui sont principalement liées aux pratiques agricoles dans le bassin versant de la Loue. Le couplage de mesures des concentrations en nitrates à la fois sur le long terme et à haute fréquence semble particulièrement efficace pour comprendre l'eutrophisation liée à l'azote à différentes échelles de temps. Cette approche permet d'identifier l'intensification à long terme des pratiques agricoles (c'est-à-dire l'augmentation temporelle des maxima de nitrates dans l'eau) ainsi que le moment préférentiel de transfert de l'azote agricole vers la rivière (automne et hiver) et l'incorporation finale de l'azote dans les organismes aquatiques. La relation non linéaire entre les concentrations en nitrates et le débit a finalement permis de mettre en évidence la forte corrélation entre les concentrations en nitrates et les débits jusqu'à $100 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, suggérant que les crues de faible intensité peuvent fournir le contexte le plus favorable au transfert d'azote agricole vers les organismes aquatiques. Par conséquent, la gestion et le contrôle des exportations d'azote des bassins versants (Bernhardt et al. 2005; Costanzo et al. 2005) impliquant des partenariats entre les différents acteurs locaux (Sayer et al. 2013) devraient être priorités pour réduire la dégradation de la qualité de l'eau et limiter les effets écologiques néfastes sur cette rivière au bassin-versant karstique.

English published text

Abstract - We measured nitrate in water ($n = 4762$) and nitrogen stable isotopes ($\delta^{15}\text{N}$) ($n = 353$) of macroalgae and macroinvertebrates at different sites in a French karst river (Loue River) which has moderate nitrogen loading ($23 \text{ kg nitrogen ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$). The main objective was to estimate whether nitrate in water and nitrogen stable isotopes of the biota could allow identification of the spatial and temporal variations in agriculture-related nitrogen losses to the river. Highest nitrate concentrations ([90% quantile) increased significantly over the last three decades but mean nitrate concentrations did not change significantly. Nitrate and biota $\delta^{15}\text{N}$ values tended to increase from upstream to downstream, although the $\delta^{15}\text{N}$ values decreased in the most downstream sites. Generalized additive mixed models allowed the identification of clear matching annual patterns of nitrate and biota $\delta^{15}\text{N}$ values characterized by recurrent autumn to winter maxima, supporting that agricultural nitrogen export and its assimilation within the river biota would mostly occur during the autumn and winter seasons. Overall, our results highlight the high vulnerability of karst river to nitrogen-related eutrophication.

Conclusion - Our study suggests that, throughout the studied river section, both water chemistry and the river biota are influenced by anthropogenic activities that are mostly related to agricultural practices on the watershed. The agricultural nitrogen could be tracked among different trophic levels, highlighting the global anthropogenic imprint on this river food web. Coupling long-term and high-frequency nitrate measurements was especially beneficial to focus on the nitrogen-related eutrophication at different time scales. This approach allows identifying long-term intensification of agricultural practices (i.e., temporal increase in nitrate maxima in water) as well as the timing of preferential transfer of agricultural nitrogen to the river (i.e., during autumn and winter), ultimately incorporating the nitrogen into the biota. The nonlinear relationship between nitrate and discharge finally permitted pinpointing the strong response of nitrate concentrations to discharge up to $100 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, suggesting that floods of limited extent may provide the most suitable context for the transfer of agricultural nitrogen to the biota. Consequently, watershed management for the control of nitrogen export (Bernhardt et al., 2005; Costanzo et al., 2005) involving interactions among stakeholders (Sayer et al., 2013) should be prioritized to reduce water degradation and limit the ecological degradation of rivers in karst environments.