Recursos Rurais (2005) Vol1 nº 1 : 39-49
IBADER: Instituto de Biodiversidade Agraria e Desenvolvemento Rural
ISSN 1885-5547

Artigo

Christian Buson

Retour "écologique" sur la question des nitrates

Recibido: 8 Setembro 2005 / Aceptado: 23 Outubro 2005
© IBADER- Universidade de Santiago de Compostela 2005

Resume Un examen critique de la question des nitrates est proposé dans cet article, à la lumière des connaissances disponibles dans différentes disciplines.

Au plan sanitaire, la norme sur l'eau potable établie depuis plusieurs décennies résulte d'une erreur ancienne aujourd'hui reconnue comme telle. Les nitrates n'engendrent aucun trouble sanitaire et les griefs tels que la méthémoglobinémie du nourrisson, ou le risque de cancer du à la formation de nitrosamines, qui les ont longtemps entourés, peuvent être définitivement écartés.

Bien au contraire, les nitrates sont bénéfiques pour la santé animale et humaine: les nitrates sont au cœur d'un système naturel de défense qui protège les organismes des agents pathogènes indésirables. Ceci explique notamment l'intérêt des régimes alimentaires à base de légumes naturellement très riches en nitrates et dont la teneur en nitrate est très supérieure à la limite fixée pour l'eau de boisson.

Concernant l'environnement, le cycle de l'azote comprend une phase gazeuse qui permet le retour dans l'atmosphère de l'azote dénitrifié. Les nitrates sont présents dans les sols et dans les végétaux, à des concentrations élevées mais indispensables et utiles.

L'impact des nitrates sur les milieux aquatiques est particulièrement limité: la prolifération de cyanobactéries dans les milieux d'eau douce est systématiquement due au phosphore en solution dans l'eau, ces cyanobactéries disposant d'azote en quantité non limitante, à partir de l'atmosphère.

Dans le milieu marin, l'indépendance entre la prolifération d'ulves et les flux de nitrates déversés par les rivières a souvent été mise en évidence. Les flux d'azote contenus dans les ulves restent infimes comparés aux flux d'azote rejetés par les rivières, de sorte qu'il est illusoire de prôner la réduction de l'azote printanier comme un facteur de maîtrise de la prolifération d'ulves sur les côtes bretonnes.

La seule synthèse écologique actuelle concernant les nitrates consisterait à revoir complètement la norme et la suspicion qu'elle génère, à l'égard de cet ion banal et omniprésent, pour ne se focaliser que sur d'autres paramètres plus efficients, tels que le phosphore rejeté au milieu aquatique.

Mots clé Milieu aquatique · Méthémoglobinémie · Azote.

Resumen En este artículo se propone un examen crítico, a la luz de los conocimientos disponibles a partir de distintas disciplinas, de la peligrosidad de los nitratos para la salud y el medio ambiente. Desde el punto de vista sanitario, la norma establecida sobre el contenido de nitratos admisible en agua potable resulta de un antiguo error hoy reconocido como tal. Los nitratos no suponen ningún riesgo para la salud, la metahemoglobinemia del lactante o el riesgo de cáncer por la formación de nitrosaminas hoy están definitivamente descartados. Todo lo contrario, los nitratos son benéficos para la salud animal y humana: constituyen un sistema natural de defensa que protege a los organismos de agentes patógenos indeseables. Esto explica el interés de los regímenes alimenticios a base de hortalizas muy ricos en nitratos de forma natural y en los que su contenido es muy superior al límite fijado para las aguas de bebida.

En lo que se refiere al medio ambiente, el ciclo del nitrógeno comprende una fase gaseosa que permite devolver el N a la atmósfera a través de la desnitrificación. Los nitratos están presentes en los suelos y en los vegetales en concentraciones elevadas, pero indispensables y útiles. El impacto de los nitratos sobre el medio acuático es particularmente limitado: la proliferación de cianobacterias en los medios de agua dulce es debida al fósforo disuelto en las aguas, estas cianobacterias disponen de N en cantidad

Christian Buson
Institut Scientifique et Technique de l'Environnement
Liffré 35340 France
Tfn : 0299685151
Fax : 0299041025
e-mail : Christian.buson@ges-sa.fr

no limitante a partir de la atmósfera. En el medio marino, a menudo ha sido puesta en evidencia la independencia entre la proliferación de ulvas y los flujos de nitratos aportados por los ríos. El contenido en nitrógeno de las ulvas es ínfimo comparado con las cantidades de nitrógeno aportadas por los ríos, de tal manera que es ilusorio preconizar la reducción del N primaveral como un factor decisivo en la proliferación de ulvas sobre las costas bretonas.

La única síntesis ecológica actual, en lo que se refiere a este ión común y omnipresente, consiste en revisar completamente la norma establecida y la desconfianza que ésta genera, además de centrar la atención en otros parámetros más eficientes, como el fósforo vertido al medio acuático.

Palabras clave medio acuático · metahemoglobinemia · nitrógeno.

Introduction

Les nitrates font l'objet de nos jours d'un consensus général: la réglementation sur l'eau potable, les programmes de «*reconquête»* de la qualité des eaux, les investissements prévus sur les ouvrages d'épuration, les mises au normes des exploitations agricoles, tout est essentiellement conduit en vue d'un objectif suprême et apparemment incontesté: la baisse des taux de nitrates dans les milieux et en particulier dans l'eau.

Des travaux scientifiques récents de synthèse, ont été publiés (Archer 2001, Buson & Toubon 2003, Addiscott & Benjamin 2004) tant du point de vue de la santé que de l'environnement ; ils tendent au contraire à relativiser fortement l'intérêt de cet objectif, qui ne semble guère discuté par quiconque, et en particulier rarement par ceux qui sont chargés de les mettre en pratique.

Il paraît donc utile, alors que des dépenses considérables, publiques et privées, doivent encore être investies dans ce but, d'examiner, à la lumière des connaissances actuelles, le rôle exact de cet anion vis à vis de notre santé et de notre environnement, puis de tenter une synthèse actualisée à propos des nitrates afin de contribuer à la meilleure définition des actions à entreprendre dans ce domaine.

Nitrates et sante

Les nitrates, comme les nitrites, sont utilisés depuis des temps anciens pour la conservation des aliments à des doses élevées; cette pratique est aujourd'hui toujours autorisée pour la préparation et la conservation de protéines animales: plusieurs grammes par kg de viande ou de poisson à conserver.

Les nitrates ont historiquement été utilisés à fortes doses (supérieure à plusieurs grammes par jour) comme médicaments pour diverses affections (L'Hirondel & L'Hirondel 1996, 2002, 2004); actuellement, nombre de médicaments ont dans leur composition des sels nitratés ou des dérivés nitrés; ainsi la trinitrine est-elle très largement prescrite dans le traitement et la prévention de l'angine de poitrine; de même, des gels dentaires contiennent du nitrate de potassium (à 5 % de nitrate).

Les nitrates sont particulièrement et naturellement abondants dans la plupart des légumes (500 à 3500 mg de NO_3/kg de MS) et ceci ne gêne en rien leur consommation; les légumes apportent en moyenne, près de 80 % de notre apport de nitrates alimentaires; or la consommation de légumes (et donc de nitrates) est vivement recommandée par tous les nutritionnistes. Les études épidémiologiques confirment l'intérêt de la consommation régulière de légumes pour la protection sanitaire des populations contre diverses affections et en particulier pour prévenir et limiter les différentes formes de cancer.

Si les nitrates présentaient la moindre toxicité, de tels résultats ne seraient pas observés avec les régimes à base de légumes, et leur consommation devrait être strictement limitée; face à l'objection attribuant les effets bénéfiques des légumes à leurs seuls composés organiques (fibres, vitamines, dérivés phénoliques, etc…), il serait facile de répondre qu'aucune distinction n'est possible entre les nitrates de l'eau de boisson ou ceux des légumes, ou que la consommation régulière de légumes éliminerait alors tous les risques supposés attribués aux nitrates de l'eau de boisson; par conséquent la suspicion développée à l'égard des nitrates de l'eau de boisson ne sauraient prospérer dès lors que la teneur normale élevée en nitrate des légumes, aliments indispensables de l'homme, est prise en compte.

Les nitrates ne sont généralement plus considérés comme toxiques en tant que tels; c'est l'éventuelle transformation des nitrates en nitrites dans l'organisme, puis leur combinaison avec les amines (avec formation de nitrosamines) qui est généralement mise en avant pour maintenir la suspicion à l'égard des nitrates, les nitrosamines constituant une famille de composés dont certains seraient connus comme cancérigènes chez le rat.

Concernant la dangerosité des nitrites, nous pouvons reporter les arguments suivants (L'Hirondel & L'Hirondel 1996, 2002, 2004):

- La réduction des nitrates en nitrites est le résultat d'une transformation bactérienne qui dépend de plusieurs facteurs de milieu et qui nécessite du temps; autrement dit, cette réduction s'effectue plus difficilement que la simple écriture de la réaction ne le laisserait supposer. En outre les réactions se poursuivent au delà du stade des nitrites de sorte que l'accumulation de nitrites est relativement rare et que les concentrations en nitrites restent faibles dans les organismes,

- Les nitrites ne sont toxiques que pour le nourrisson avant 6 mois en raison de la moindre activité de la méthémoglobine-réductase; les nitrites absorbés en grande quantité par le jeune nourrisson provoquent alors une affection particulière: la méthémoglobinémie, qui à partir d'un certain stade peut entraîner une cyanose; cette affection a quasiment disparu dans les pays occidentaux. Passé cet âge de 6 mois, le nourrisson dispose d'un système enzymatique suffisamment efficace pour faire face aux ingestions courantes de nitrite; aucun effet des nitrites

n'est plus à craindre après six mois que ce soit par ingestion directe ou après transformation des nitrates (exogènes ou endogènes) en nitrites,

- Les nitrates ingérés par les nourrissons ne provoquent jamais de méthémoglobinémie ; seule *l'ingestion directe de nitrites préformés avant l'ingestion* par le nourrisson est responsable de ce trouble: dans l'organisme du nourrisson, la transformation des nitrates ingérés en nitrites est infime, de sorte qu'aucun risque n'existe dans la consommation par le nourrisson d'aliments riches en nitrates tels que les soupes ou des préparations à base de légumes (carottes, épinards, …); la soupe de carottes est d'ailleurs abondamment consommée et même préconisée pour combattre ou prévenir des épisodes diarrhéiques des nourrissons,

- De simples mesures d'hygiène élémentaire suffisent à éviter les pullulations bactériennes à l'origine de toute transformation des nitrates en nitrites, *préalablement à l'ingestion* par le jeune nourrisson. Il faut veiller en particulier à utiliser une eau indemne de contamination en agents pathogènes (après ébullition notamment), à nettoyer correctement les récipients et les ustensiles et surtout à réduire le délai entre la préparation et la consommation des aliments. Ainsi la prévention de la méthémoglobinémie (affection rarissime aujourd'hui) portera essentiellement sur les conditions de préparation des aliments (hygiène, délais, etc.) et en aucune manière sur la teneur en nitrates de l'eau ou des ingrédients,

- Les nitrites ingérés par la mère ne sont pas dangereux pour le fœtus car celui-ci est protégé par les enzymes maternelles; il est donc inutile de recommander une quelconque modération de consommation de nitrites à la femme enceinte,

- Les nitrites sont également utilisés traditionnellement dans la conservation des viandes et des poissons; leur usage est réglementé et autorisé jusqu'à plusieurs centaines de mg par kg de produit soumis à dessiccation. Les nitrites ne présentent aucun danger à ces doses modérées ni pour le nourrisson passé 6 mois, ni pour l'enfant, ni pour l'adulte, ni pour la femme enceinte, ni pour les personnes âgées, ni pour les personnes malades ou affaiblies. En tout état de cause, aucune ingestion de nitrates ne peut provoquer d'empoisonnement de l'organisme après transformation des nitrates en nitrites.

- Les nitrosamines éventuellement produites à partir des nitrates ingérés représentent des quantités infimes comparées aux quantités habituellement rencontrées dans de nombreux aliments ou dans notre environnement (L'Hirondel & L'Hirondel 1996, 2004). Vouloir bannir les nitrates de notre alimentation au motif qu'une quantité infime est susceptible de former des nitrosamines est donc déraisonnable: l'élimination de toute trace de nitrosamines de notre environnement est absolument irréaliste et n'a d'ailleurs jamais été envisagée, le risque de cancers induits par les nitrites et les nitrates n'a jamais pu être établi, bien au contraire, et peut être considéré comme négligeable.

En conséquence les risques dus aux nitrates, par suite de leur éventuelle transformation en nitrites ou en nitrosamines dans l'organisme peuvent donc être définitivement écartés. Chez le nourrisson, l'hypothèse de la transformation in vivo des nitrites en nitrates doit être abandonnée. Il ne faut pas exclure qu'une grande partie de la résistance à reprendre les normes sur ces composés soit due à la parenté entre les termes littéraires et les écritures chimiques des deux ions: nitrite et nitrate, et au passage supposé facilité d'une forme à l'autre. Bien au contraire, les nitrates ne provoquent que des effets bénéfiques pour la santé : ils contribuent à la protection sanitaire par leur action à l'égard de nombreux agents pathogènes: bactéries, champignons…(cf. les travaux de l'équipe de Benjamin et al. 1994,1995,1996, 1998, 1999, 2003, Addiscott & Benjamin 2004).

L'organisme utilise constamment les nitrates, qu'ils soient d'origine alimentaire (exogènes) ou endogènes; de plus dans de nombreuses affections, l'organisme réagit en libérant une quantité accrue de nitrates. Le rôle essentiel joué par le monoxyde d'azote (NO) dans l'activité cellulaire et dans les mécanismes de défense cellulaire, explique cette présence de nitrates.

L'application des critères toxicologiques à l'égard des nitrates (L'Hirondel & L'Hirondel 1996, 2004), outre qu'elle est inappropriée s'agissant ici d'un composé non toxique, a été menée à l'origine à partir d'une publication imprécise de Lehman (1958) : une dose sans effet (DSE) a ainsi été évaluée sans vérification des effets de doses supérieures; c'est notamment ce qu'expérimenta en 1982 Maekawa qui mit en évidence que des doses cinq fois plus élevées restaient également sans effet négatif pour leurs consommateurs. La dose *maximale* sans effet n'a d'ailleurs jamais été déterminée. Il en résulte que *la dose journalière admissible (DJA*) pourrait au moins être multipliée par 5, et ainsi la norme sur l'eau potable qui est sensée en être déduite pourrait passer de 50 mg/L à 250 mg de NO_3/L au minimum.

Pour conclure, ni les nitrates, ni leurs dérivés dans l'organisme ne peuvent donc plus être considérés comme toxiques, à la lumière des connaissances scientifiques actuelles. Ainsi Apfelbaum (1998) confirme que «la consommation de nitrates est inoffensive chez l'homme, et ce sans limite de dose». L'évidence que les nitrates ingérés sont uniquement bénéfiques pour la santé humaine est aujourd'hui reconnue (Archer 2001)**;** par contre l'intégration de cette «évidence» dans la réglementation européenne et mondiale reste à accomplir (Addiscott & Benjamin, 2004).

Nitrates, sol et plantes cultivées

Les nitrates constituent une des formes de l'azote, élément indispensable au développement de toute vie végétale et animale (Addiscott et al. 1991). Le cycle de l'azote dans le sol comprend normalement la forme nitrique (Figure 1). Les nitrates constituent la forme principalement assimilée par les racines des végétaux terrestres et donc des cultures (Mengel & Kirby 1982). L'azote nitrique nécessaire provient, pour l'essentiel, de la décomposition de formes organiques préexistantes.

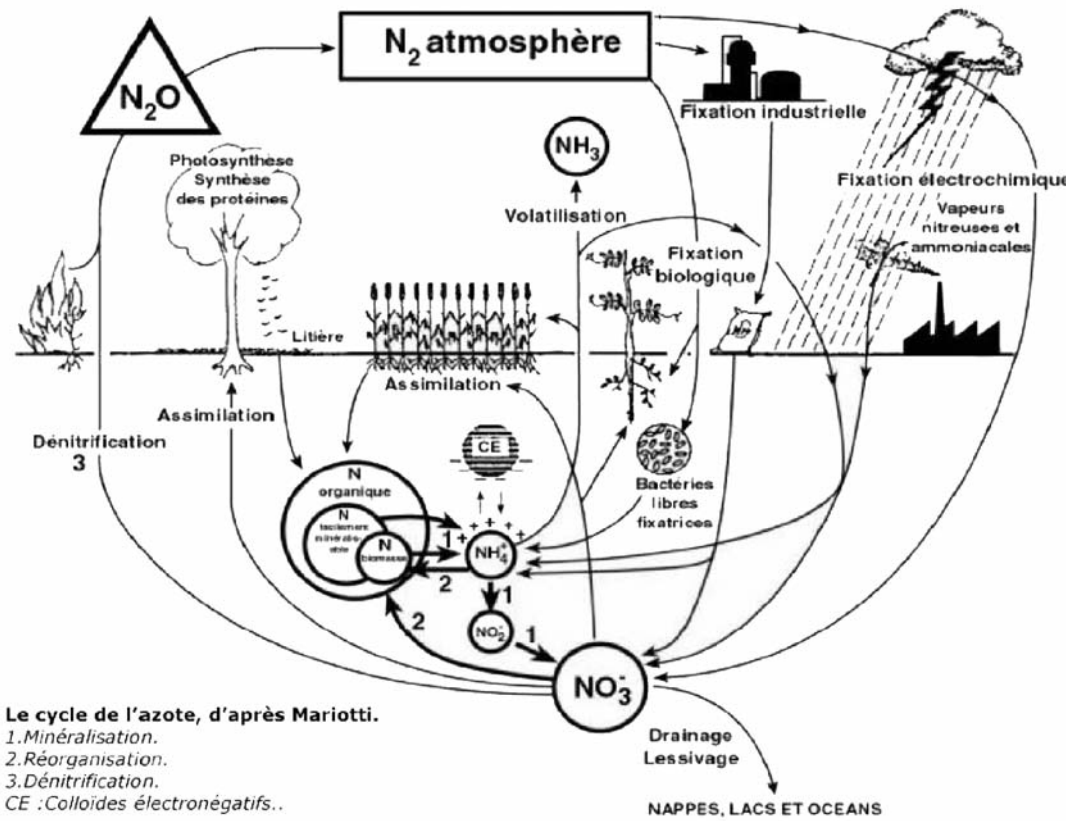

Figure 1.- Cycle de l´azote (Mariotti,1996).

Figura 1.- Ciclo del nitrógeno (Mariotti,1996).

L'assimilation des nitrates est indispensable à la croissance de toutes les familles de plantes à l'exception des papillonnacées; pour ces dernières la voie assimilative reste néanmoins active préférentiellement à la voie symbiotique (Drevon & Moyse,1990); la quantité libérée à partir de la minéralisation de la matière organique du sol est trop variable et limitée pour assurer une alimentation azotée correcte des cultures; les rendements permis par l'azote minéral issu de la matière organique du sol sont restés historiquement faibles et aléatoires.

Vus les rendements agricoles nécessaires, le recours à une fertilisation azotée est incontournable: il faut garantir l'alimentation azotée des cultures permettant les rendements courants; de plus, il est nécessaire de maintenir la fertilité du sol et, en particulier, sa teneur en matière (et en azote) organique. Une fertilisation inférieure aux besoins des cultures contribuerait à limiter leurs rendements et à appauvrir progressivement les sols en matière organique.

L'activité microbienne du sol transforme l'azote organique et ammoniacal en nitrates. Ainsi la solution du sol contient couramment et normalement des concentrations élevées en nitrates (150 à 1000 mg de NO^-_3 par litre); de telles concentrations sont utiles à l'alimentation des cultures. En culture hydroponique, les solutions nutritives utilisées dépassent souvent 500 mg/L de NO^-_3 (600 à1200 mg /L) (Admont 1991).

Les nitrates constituent la forme essentielle et naturelle de transfert d'azote du sol au milieu aquatique (Schlesinger 1991). L'eau qui sourd du sol a acquis sa composition chimique à partir de la solution du sol; celle-ci comprend des teneurs variables mais élevées et souvent supérieures à 50 mg/L, notamment en phase de début de percolation; lors du drainage hivernal, l'excès d'eau que le sol ne peut retenir, se mélange à la solution du sol et se charge des nitrates présents; il est donc tout à fait logique que des concentrations élevées en nitrates soient mesurées lors des premières percolations. C'est ce qu'illustre par exemple la Figure 2, tirée des travaux de Concaret & Crecy (1974) ou le Tableau 1, issu d'Arlot & Zimmer (1990).

Les concentrations des eaux de drainage peuvent tendre vers les concentrations mesurables dans la solution du sol qui sont généralement très supérieures à la norme de 50 mg de NO^-_3/L. Ceci n'est guère étonnant puisque cette norme a été établie sans prendre en compte la teneur en nitrates des milieux, mais uniquement au motif de précautions sanitaires anciennes, aujourd'hui considérées comme infondées.

La fertilisation doit être mesurée et limitée pour éviter tout excès d'azote inutile aux plantes et aux sols; mais quel que soit l'ajustement de la fertilisation, les concentrations en nitrates des eaux de drainage pourront dépasser, au moins lors de phases ponctuelles, le taux de 50 mg de NO^-_3 par litre.

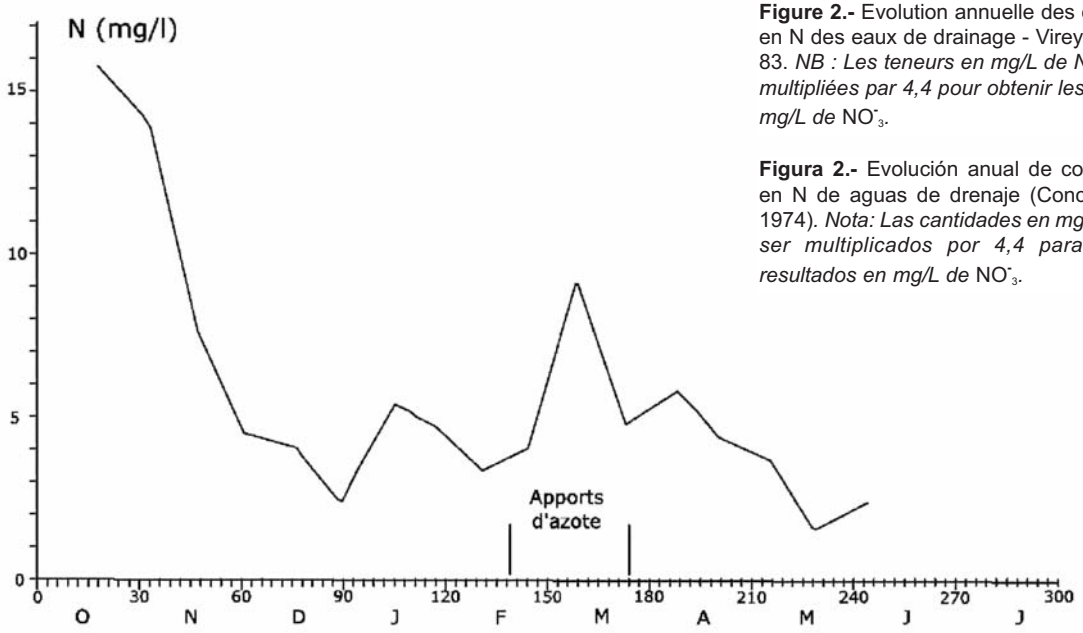

Figure 2.- Evolution annuelle des concentrations en N des eaux de drainage - Virey le Grand 82-83. *NB : Les teneurs en mg/L de N doivent être multipliées par 4,4 pour obtenir les résultats en mg/L de* NO^-_3.

Figura 2.- Evolución anual de concentraciones en N de aguas de drenaje (Concaret & Crecy, 1974). *Nota: Las cantidades en mg/L de N deben ser multiplicados por 4,4 para obtener los resultados en mg/L de* NO^-_3.

Site	Annee	Culture	Concentration moyenne (no_3 en mg/l)	Lame d'eau drainee totale (mm)	Exportations annuelle (n kg/ha)	Concentration instantanee maximale	Concentrations et exportations moyennes
ARROU	76-77	Maïs	255	150	85	900	133 mg/L NO^-_3 45 kg/ha N
	77-78	Blé	157	143	50		
	78-79	Orge	70	167	26		
	79-80	Maïs	21	214	10		
	80-81	Blé	163	157	57		
COURCIVAL	84-85	Maïs	40	45	4	810	119 mg/L NO^-_3 14 kg/ha N
	85-86	Blé	295	50	33		
	86-87	Maïs	101	71	16		
	87-88	Blé	40	67	6		

Tableau 1.- Teneurs en nitrates et quantités d'azote exportées par les eaux de drainage (Arlot & Zimmer 1990).

Tabla 1.- Cantidades de nitratos y de nitrógeno exportadas por aguas de drenaje (Arlot & Zimmer 1990).

A titre d'illustration, il suffit de lixivier seulement 30 kg d'azote par hectare (30 unités ou kg de N/ha) pour que toute l'eau drainée sous nos climats présente une concentration moyenne de 50 mg de NO^-_3 par litre; cette masse d'azote d'une trentaine de kg doit être comparée à la matière organique d'un sol qui contient plusieurs tonnes d'azote par hectare et à la mobilisation de la culture qui porte sur plusieurs centaines de kg par hectare.

La fertilisation azotée la plus ajustée qu'il faut recommander et poursuivre pour des raisons agronomiques et économiques ne pourra garantir une teneur de l'eau constamment inférieure à 50 mg/L de NO^-_3 (Lemaire & Nicolardot 1996). A plus forte raison, une agriculture biologique -fût-elle qualifiée de "durable"- qui ne quantifierait pas ses apports de fertilisants, en s'appuyant sur d'hypothétiques équilibres biologiques, ne pourra garantir une qualité des eaux conforme à cette norme.

La norme de 50 mg/L de NO^-_3 est inaccessible en permanence et délicate à obtenir en moyenne, si aucune dénitrification ne vient réduire la teneur des eaux de drainage des sols.

Nitrates et milieux aquatiques

Les nitrates ne présentent aucune toxicité pour la vie animale des milieux aquatiques. La forme ammoniacale, par contre, peut provoquer de graves intoxications lorsque la capacité d'oxydation du milieu est saturée et que le pH atteint des valeurs élevées propices à la forme non dissociée (NH_3) très toxique (Barroin et al.1996).

Les nitrates constituent un nutriment pour le phytoplancton; toutefois la forme ammoniacale est préférentiellement assimilée à la forme nitrique par ces organismes, contrairement aux macrophytes (Barroin et al.1996).

Le fait que les nitrates constituent un nutriment n'implique nullement qu'ils contribuent au développement intempestif de l'activité biologique et aux perturbations écologiques consécutives; la notion essentielle est celle du *facteur limitant* connue depuis Liebig sous le nom de «loi du minimum»: il s'agit de l'élément (par nécessité le seul élément), qui, par son défaut dans la solution nutritive, limite le développement biologique. Or compte-tenu de sa faible concentration dans les milieux et de son importance dans toutes les réactions physiologiques (Westheimer 1987) le phosphore constitue systématiquement parmi tous les nutriments le facteur limitant particulièrement dans les milieux aquatiques; un rapport N /P élevé (>7 en masse d'éléments "biodisponibles") doit être recherché pour limiter les effets indésirables d'un excès de phosphore (Barroin 1989).

En l'absence de source azotée dans la solution, des cyanobactéries fixatrices d'azote prédominent; ainsi il est possible de considérer que dans un milieu aquatique, l'azote ne fait jamais défaut puisque des mécanismes d'utilisation de l'azote atmosphérique se mettent en place en cas d'insuffisance de formes azotées en solution. L'azote atmosphérique, lui, n'est jamais limitant. Les nitrates présents dans les milieux aquatiques contribuent à éviter cette sélection de cyanobactéries fixatrices d'azote.

Les «excès de nitrates» subissent une dénitrification active avec rejet d'azote gazeux dans l'atmosphère et ainsi, aucune accumulation de nitrates n'est observée dans les milieux aquatiques.

Un tel mécanisme de transfert vers l'atmosphère n'existe pas dans le cycle du phosphore; il est possible de s'interroger sur les répercussions écologiques de l'accumulation de phosphore due aux rejets directs dans les milieux aquatiques consécutifs aux réseaux d'assainissement et à l'insuffisance du traitement du phosphore dans les stations d'épuration. Il est certain que les rejets de phosphore dans les milieux aquatiques se sont considérablement accrus depuis quelques dizaines d'années avec la généralisation des détergents phosphatés et des réseaux d'assainissement; la plupart des stations d'épuration ne disposent pas encore de norme de rejet en phosphore et le rôle essentiel joué par le phosphore dans les dystrophies des milieux aquatiques n'est clairement perçu dans la stratégie des agences de l'eau et des services administratifs que depuis un petit nombre d'années.

Ainsi les excès de phosphore contribuent-ils toujours à des désordres écologiques notamment quand les autres conditions sont réunies; parmi celles-ci la stagnation des eaux paraît essentielle de sorte que c'est surtout dans les milieux ralentis ou stagnants tels que les lacs, les estuaires, les marais et les zones marines côtières où l'effet de lagunage est prononcé, que le potentiel biogène du phosphore s'exprime. La présence de nitrates ne constitue nullement une condition nécessaire à cette expression.

La dénitrification des nitrates présents ou apportés comme traitement peut contribuer à limiter les relargages de phosphore précipités avec des oxydes de fer ferrique; les nitrates jouent un rôle d'agent oxydant limitant la réduction des sels de fer à l'état ferreux et la remise en solution du phosphore biogène. Ainsi des apports de nitrates au contact des sédiments dans une zone anoxique sont préconisés pour agir sur la restauration de plans d'eau eutrophes (Barroin 1991; Ryding & Rast 1994).

Le rôle essentiel du phosphore et la disculpation de l'azote et des nitrates en particulier ont été clairement démontrés par Schindler dès 1974 dans les eaux douces. Ce sujet ne fait l'objet d'aucun débat chez les limnologues.

Concernant la question des écosystèmes estuariens et marins côtiers, le rôle de l'azote est souvent mis en avant, mais celui du phosphore reste central en tant que facteur limitant : sans sa présence en quantité suffisante, aucun développement biologique n'est possible; comme en eau douce, le devenir des nitrates est soumis à la dénitrification et à l'assimilation; des microorganismes capables d'utiliser l'azote gazeux d'origine atmosphérique (cyanophycées) pallient la carence du milieu marin en formes azotées solubles; par contre, la dispersion vers le large constitue une voie particulière du devenir de l'azote marin; aucune modification notable de la teneur en nitrates des eaux marines n'est constatée. Cette teneur reste faible.

Les apports de nitrates par les rivières et les fleuves ne contribuent nullement à des désordres biologiques importants et systématiques; l'importance des apports de nitrates et de phosphates par les masses océaniques (upwellings) relativise souvent le rôle des apports terrigènes; les apports de nitrates terrigènes semblent généralement sans aucun effet notable sur les milieux estuariens et marins; tout au plus sont-ils souvent évoqués comme nutriments pouvant contribuer aux désordres dont on ignore les causes et les mécanismes. Ainsi il est fréquent que la notion de nutriment glisse insensiblement vers celles de «l'hyperfertilisation» puis de «l'eutrophisation» sans que la notion de facteur limitant ne soit utilisée pour étayer la moindre démonstration (Lacaze 1996; Barroin 2004). Il est d'ailleurs assez étonnant que dans la définition même du phénomène «d'eutrophisation» (Lacaze, 1996 ; Menesguen 2003) figure souvent la seule cause supposée de la surabondance de nutriments, cette dernière se confondant progressivement aux effets qu'elle serait sensée générer; ceci, bien qu'admis au sein de la communauté océanologique, nous semble éminemment contestable.

Les travaux menés dans la rade de Brest montrent également que le doublement estimé des flux de nitrates n'a pas entraîné d'augmentation des stocks phytoplanctoniques (Le Pape 1996) ; les auteurs soulignent et justifient que cette rade peut «supporter des apports massifs d'azote sans augmentation majeure de la biomasse phytoplanctonique»; l'azote ne se comporte donc pas comme le facteur limitant*;* en outre, l'azote ne pourra pas constituer le facteur de maîtrise.

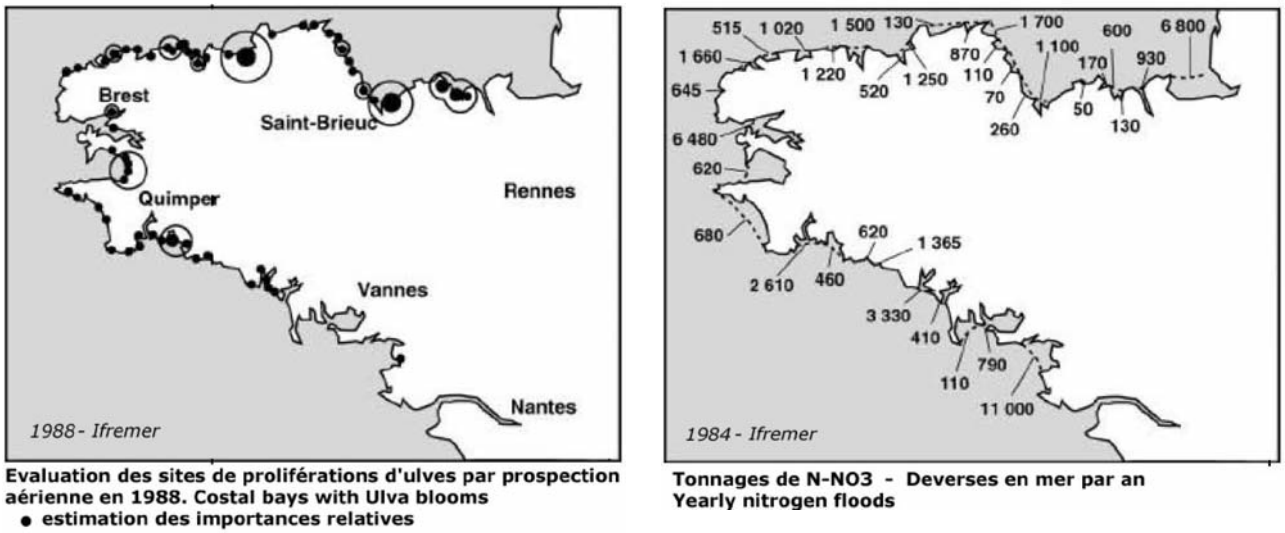

Figure 3.- Sites de proliférations de ulves et tonnages de N-NO3 deverses en mer par an en Bretagne (Pirou, 1990).

Figura 3.- Zonas con proliferaciones de ulvas en Bretaña y toneladas de N-NO3 vertidas al mar por año (Pirou, 1990).

Les tentatives de corrélations entre les développements d'ulves génératrices de «marées vertes» et les apports totaux de nitrates par les rivières se sont, jusqu'ici, soldées par des échecs. Ceci revient à dire que les flux totaux de nitrates d'origine terrigène ne déterminent pas l'apparition de ce phénomène. Il y a indépendance entre les apports de nitrates et la prolifération algale. Les cartes établies par L'Ifremer (Figure 3) illustrent parfaitement ce constat (Piriou 1990).

L'hypothèse retenue, un temps, par les océanologues considérait que seule la biomasse d'ulves produite, quand ces phénomènes existent (baie de Saint-Brieuc par exemple), serait corrélée aux apports nitriques d'origine terrigène du mois de juin uniquement (Piriou 1990). Or, les apports nitriques à cette période sont extrêmement faibles (quelques pourcents des apports totaux) et leur niveau correspond à un bruit de fond dépendant de facteurs tels que les conditions climatiques et hydrologiques – facteurs non maîtrisables, à cette période, par les différents acteurs des bassins versants concernés.

Ainsi Merceron (1998) indique que malgré des apports azotés particulièrement faibles en juin 1997 (près de moitié inférieurs aux années précédentes), les biomasses observées et récoltées d'ulves n'ont pas connu d'évolution particulière à la baisse; ceci interdit donc de conserver l'hypothèse des «nitrates-facteur limitant». Parallèlement, de tels constats rendent caduque toute hypothèse considérant les nitrates comme un facteur de «maîtrise», puisqu'une telle réduction des nitrates printaniers se révèle sans effets sur le phénomène. De même (Merceron 1999), les suivis effectués ont montré des apports terrigènes d'azote fortement accrus (x3,3 fois plus élevés qu'en 1997) en juin 1998, qui ne se sont pas traduits par des biomasses d'ulves supérieures correspondantes.

En outre, ces résultats ont été observés dans un contexte où les niveaux de phosphore sont importants (Piriou et al. 1991) par suite de l'accumulation historique des apports en phosphore dans ces baies, provenant des activités humaines, de station d'épuration ne traitant pas le phosphore et d'une dispersion vers les milieux hauturiers insuffisante, en raison de conditions hydrodynamiques locales particulières.

Nous avons développé une étude dans la baie de saint Brieuc, afin de tenter de corréler les apports de nutriments par les rivières et les proliférations et échouages d'ulves, que connaissent certaines plages de cette baie (Podeur 2002). La Figure 4 est issu de ces travaux. Il met en évidence que les flux connus d'azote terrigène arrivant dans le milieu marin (1200 t/an) sont fortement supérieurs à ceux suffisants pour produire toutes les ulves observées (près de 4000 tonnes d'ulves par an), soit 31 t de N/an, (soit 40 fois moins). Dès lors, quels que soient les efforts consentis dans les bassins versants, il est clairement impossible de créer une «faim d'azote» qui viendrait limiter le développement des ulves, ce d'autant plus que les apports du milieu marin sont importants (du même ordre de grandeur que les apports terrigènes, soit près de 1000 tonnes d'azote) et que les apports liés à la diffusion de l'azote atmosphérique ne doivent jamais être négligés (Barroin 2004).

D'autres travaux portant sur des régions diverses infirment ce rôle partiel des nitrates et privilégient celui des phosphates (Berland et al. 1980 ; Chiaudani et al. 1980 ; Smith 1984 ; Hecky & Kilham 1988 ; Vaulot et al. 1996 ; Phlips & Badylack 1996 ; Puente et al. 1996 ; Andrieux-Loyer 1997).

L'utilisation des nitrates par les scientifiques et les experts

Les nitrates ont surtout été utilisés depuis quelques dizaines d'années comme *traceurs ou* comme *indicateurs* de la qualité du milieu ou de leur restauration par divers spécialistes appartenant à des disciplines scientifiques variées.

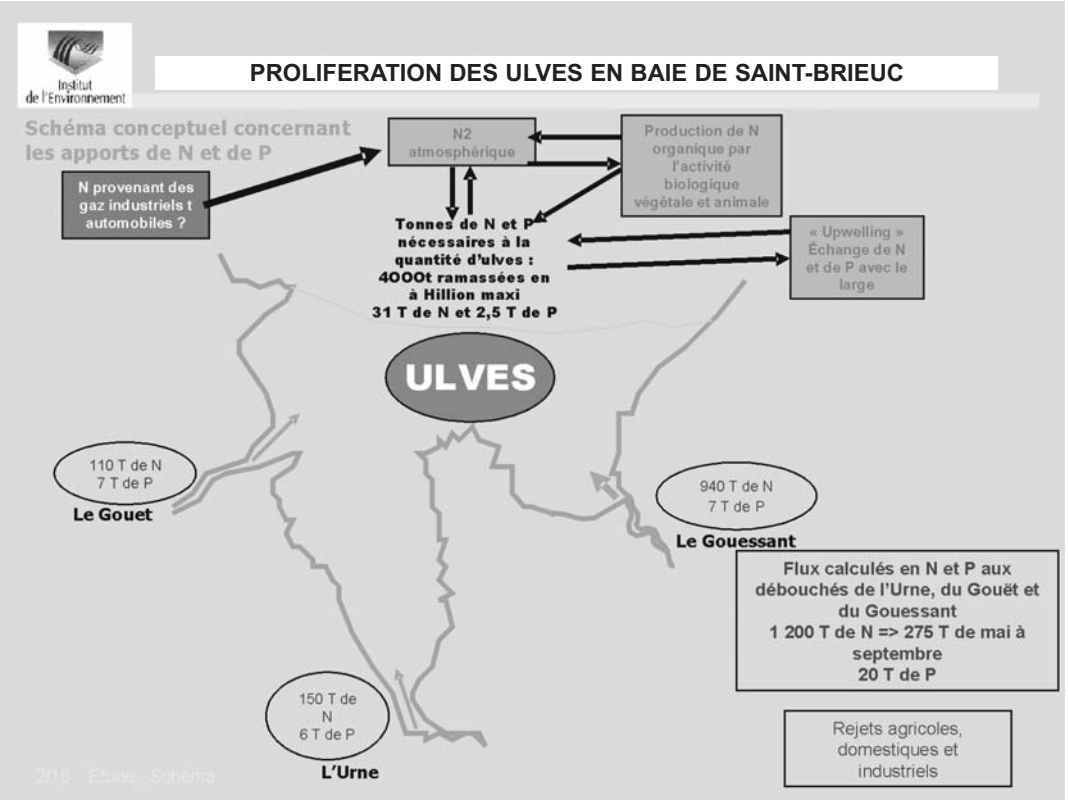

Figure 4.- Bilan des apports de N et P dans la baie de Saint-Brieuc (Podeur, 2002).

Figura 4.- Balance de aportes de N y P en la bahía de Saint-Brieuc (Podeur, 2002).

En réalité, si les nitrates constituent une forme azotée relativement facile à analyser, leur teneur n'indique rien d'autre que leur présence à cette concentration lors du prélèvement, sous réserve que les conditions de transport et de conservation entre le prélèvement et l'analyse n'aient pas perturbé les formes azotées.

Les microbiologistes ont longtemps utilisé les nitrates comme indicateur de souillures avec des effluents organiques (d'origine domestique ou animale) susceptibles par la présence de microorganismes pathogènes de contaminer les populations. La présence de nitrate ne peut aujourd'hui être associée à ce risque: en effet, les effluents organiques contiennent à l'origine de l'azote uniquement sous forme réduite (protéique, uréique ou ammoniacale); autrement dit les effluents infestés de germes peuvent à l'analyse ne contenir aucune trace de nitrates; la transformation en nitrate de cet azote réduit ne signifie également rien en terme microbiologique et sanitaire: la présence de nitrate est indépendante de l'état sanitaire du milieu. Aucune corrélation n'a jamais été établie entre les nitrates et le moindre composé ou organisme indésirable du milieu.

Une teneur en nitrate n'indique donc rien sur la présence de molécules autorisées en agropharmacie, ni sur la présence de micro-organismes pathogènes, ni sur la teneur en phosphore ou en éléments - traces métalliques ou organiques. Une teneur en nitrate ne renseigne donc pas sur l'état ou la qualité du milieu; l'agriculture "intensive" ne peut pas être appréciée ni caractérisée par cette teneur. Lors de la définition des grilles de qualité des eaux, la valeur de 50 mg de NO_3^-/L n'a été utilisée qu'au seul motif réglementaire, car des concentrations supérieures limitaient l'usage des eaux superficielles pour la production d'eau potable. Il ne peut nullement être affirmé ni démontré qu'un milieu sans nitrates serait possible et souhaitable.

A plus forte raison, classer un milieu comme indemne de pollution parce que ne présentant qu'une infime concentration en nitrates, serait erroné. Vouloir tendre vers des valeurs de NO_3^- faibles, proches des valeurs de référence dites «naturelles» (cf. Pourriot & Meybeck 1995) dans les eaux superficielles ne constitue pas un objectif pertinent.

L'utilisation de l'ion nitrate comme traceur est donc vaine. Curieusement, l'ubiquité de la forme nitrique ainsi que sa capacité de transformation auraient dû écarter toute idée d'utilisation de cet ion à ce propos.

Conclusion

En résumé, comme nous l'avons vu, les nitrates ne présentent aucune toxicité pour l'homme et leur limitation dans l'alimentation et dans l'eau potable ne repose plus sur aucune justification sanitaire sérieuse. Ainsi Apfelbaum (1998) illustre-t'il avec les nitrates *«le constat majeur de la dissociation entre la réalité telle que décrite par la science et les fantasmes collectifs créateurs d'une autre réalité, sociale puis politique. Pour les nitrates, le divorce est caricatural. Il est parfaitement démontré que la consommation d'une eau de boisson incomparablement plus riche en nitrates que la limite de potabilité légale serait inoffensive pour la santé»*.

En outre, les normes actuelles constituent assurément un manquement au fameux *principe de précaution* puisque les nitrates, loin de présenter la moindre toxicité, ne possèdent *que des effets bénéfiques établis et reconnus.* Il est donc imprudent au plan sanitaire de préconiser une quelconque baisse des teneurs en nitrate de l'eau de boisson ou des aliments (cf. Addiscott & Benjamin 2004). La teneur en nitrate, élevée et naturelle des légumes, aliments utiles à la santé humaine, doit enfin être considérée pour rendre les interdits et licences réglementaires cohérents.

La difficulté majeure résiduelle consiste à trouver la méthode pour faire évoluer une norme établie et acceptée, mais devenue obsolète, à la lumière des connaissances scientifiques actuelles. Aucune procédure n'est prévue dans une telle situation; un certain «principe de suspicion» paralyse toute tentative d'adaptation permise par l'état des connaissances.

Les nitrates sont particulièrement utiles au développement des cultures et la forte limitation de la fertilisation azotée encouragée par une réglementation aux prétextes sanitaires aujourd'hui totalement réfutables ne pourra conduire qu'à la limitation des rendements et à une baisse de la fertilité des sols; il n'est pas certain que cette évolution soit souhaitable en période de fort accroissement de la population mondiale et donc des besoins alimentaires.

Le devenir de l'azote nitrique ne provoque aucun effet négatif sur l'environnement: c'est le phosphore qui constitue toujours le facteur limitant de l'activité biologique dans les écosystèmes aquatiques. Ainsi agir sur l'azote nitrique est un objectif quasiment vain, mais surtout écologiquement inutile.

L'idée générale en biologie que l'azote et le phosphore sont des nutriments essentiels trop souvent associés sans discernement et à tout propos, a pu créer l'illusion d'un rôle analogue, voire alternatif, de ces deux éléments dans les désordres écologiques. De plus, azote et phosphore constituent la base des engrais minéraux abondamment utilisés en agriculture qui ont démontré leur efficacité pour accroître la production des cultures; l'idée que « tout excès de nutriment peut nuire » est tellement répandue que l'analogie supposée entre le rôle de l'azote et celui du phosphore s'en trouve renforcée. L'examen du rôle respectif de ces deux éléments, les différences essentielles de leurs cycles biogéochimiques respectifs, tel que nous venons de les résumer, aboutit au contraire à une disculpation de l'azote et à une responsabilité nette du phosphore. Les échanges de l'azote avec l'atmosphère ont probablement été sous-estimés jusqu'ici dans les raisonnements.

L'erreur essentielle, en résumé, consiste à considérer un nutriment certes indispensable (mais disponible dans l'atmosphère) comme le facteur limitant de la prolifération phytoplanctonique et surtout comme le facteur de maîtrise des dystrophies du milieu aquatique (Barroin 2002).

La distinction entre le rôle de l'azote et celui du phosphore et à propos de l'azote entre ses différentes formes: nitrates, nitrites, ammoniaque, organique, azote gazeux est déterminante de façon à ne pas poursuivre des objectifs erronés et inutiles.

L'omniprésence des nitrates dans de nombreux milieux a pu renforcer l'idée qu'ils avaient contaminé les milieux, alors que leur présence à des taux variables - jusqu'ici mal connus - est un fait banal et naturel. Aucune interprétation en terme de *pollution* par les nitrates n'est possible.

L'apparent consensus entre les différentes spécialités scientifiques et la répétition de la notion de *pollution par les nitrates* ne contribuent nullement à en démontrer la pertinence et la justesse; nous assistons plutôt à un curieux ballet où chacun utilise une notion qu'il croit établie dans une autre discipline, sans qu'aucune de celles-ci ne l'ait jamais réellement démontré, ni vérifié. En outre, ceux qui savent ou qui doutent ne trouvent aucun avantage à bousculer un paradigme universellement reconnu et abondamment répété par les écologistes et les media au point de constituer la *pensée correcte* du moment. Enfin, avec les nitrates, notre société avait peut-être trouvé l'ion idéal, matérialisant de façon caricaturale sa phobie de la chimie moderne (Emsley 1996).

Pourtant, il faudra bien s'y résoudre :

- les nitrates ne présentant pas de toxicité pour l'homme ou pour l'animal,

- les seuls effets connus des nitrates pouvant être considérés comme bénéfiques, que ce soit dans la conservation des aliments, la protection sanitaire des populations, ou le développement d'une production agricole de qualité, en quantité suffisante, sans perturber la fertilité des sols,

- les nitrates ne perturbant pas les écosystèmes aquatiques et pouvant contribuer même à leur protection,

- les nitrates ne constituant nullement un indicateur efficace de la qualité des milieux,

- tôt ou tard, la notion de pollution par les nitrates devra être définitivement abandonnée.

Les normes de protection ne devront être réservées qu'aux seuls composés dont les effets néfastes sur la santé ou les écosystèmes auront été correctement établis. En particulier, la recherche de réduction drastique de tout rejet de phosphore dans les milieux aquatiques doit enfin être considérée comme une priorité absolue.

Evidemment pour l'économie générale et particulière ainsi que pour la crédibilité des messages justifiant les actions

entreprises au nom de la protection de l'environnement, il serait souhaitable que la seule synthèse possible au sujet des nitrates soit comprise au plus vite; il nous faudra admettre que des erreurs ont été commises, que les objectifs les plus pertinents (tel que l'absence de phosphore rejeté au milieu aquatique) n'ont été retenus que bien tardivement dans les stratégies de " lutte contre la pollution " et que l'on a curieusement mis en examen, puis condamné sans preuve, un ion pour lequel il faudra reconsidérer la normale présence, à des concentrations variables, mais souvent élevées et sans préjudice pour les écosystèmes.

Après trois décennies de communication, de sensibilisation et d'intentions de programmes d'actions aux accents souvent alarmistes, visant à éliminer les nitrates des milieux aquatiques, cette évolution pourra paraître surprenante à un grand nombre d'acteurs, freinant ainsi l'inéluctable réhabilitation des nitrates. L'idée que les nitrates sont inoffensifs, tant pour la santé que pour l'environnement, devra pourtant être comprise et intégrée.

Références bibliographiques

Addiscott, T.M. & Benjamin, N. (2004). Nitrate and human health. *Soil Use and Management* 20: 98-104.

Addiscott, T.M., Whitmore, A.P. & Powlson, D.S. (1991). Farming and the Nitrate Problem. CAB International, United Kingdom.

Admont, P.H. (1991). Les nitrates dechet de notre société de consommation ou produit biologique naturel ?. Rapport de synthèse de l´auteur .

Andrieux-Loyer, F. (1997). Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, Brest.

Apfelbaum, M.(1998). Risques et peurs alimentaires. Editions Odile Jacob, Paris.

Archer, D.L. (2001). Evidence that ingested nitrate and nitrite are beneficial to health. *Journal of Food Protection* 65, 5:872-875.

Arlot, M.P.& Zimmer, D. (1990). Drainage agricole et lessivage des nitrates. Symposium Nitrates, Agriculture, Eau. INRA Editions, Paris.

Barroin, G. (1989). La pollution des eaux stagnantes par les phosphates: controverses (pseudo) scientifiques et (absence de) décisions politiques. Colloque International : les experts sont formels. Arc et Senans, France.

Barroin, G. (1991). La pollution par les phosphates. Ademart, Station d'hydrobiologie lacustre INRA. Thonon les Bains, France.

Barroin, G. (1999). Limnologie appliquée à la restauration des lacs et des plans d'eau. *Les Etudes des Agences de l'Eau* 62, Lyon.

Barroin, G. (2004). Phosphore, azote, carbone…du facteur limitant au facteur de maîtrise. *Le Courrier de l´environnement de l´INRA* 52 :1-25.

Barroin, G., Dorioz, J.M., Durand, P. & Mérot, P. (1996). Entraînement de l'azote dans les eaux de surface et conséquences sur les écosystèmes aquatiques. En : Lemaire, G. & Nicolardot, B. (Eds.). Maitrise de l'azote dans les agrosystèmes. Colloques de l´INRA 83. INRA Editions, Paris.

Benjamin, N. (2003). New benefic effects of nitrates. En: Buson, C & Toubon, P. (Eds.). Le cas de nitrates. Actes des Assises Internationales Envirobio. ISTE, Paris.

Benjamin, N., Duncan, C., Dougall, H., Johnston, P., Grenn, S., Brogan, R., Leifert, C., Smith, L. & Golden, R. (1995). Chemical generation of nitric oxide in the mouth from the enterosalivary circulation of dietary nitrate. *Nature medicine* 1,6: 546-551.

Benjamin, N., Mendez, S.L.S., Allaker, R.P & Hardie, J.M. (1999). Antimicrobial effect of acidified nitrite on cariogenic bacteria. *Oral Microbiology & Immunology* 14: 392-394.

Benjamin, N., O' Driscoll, F., Dougall, H., Duncan, C., Smith, L., Golden, M. & Mac Kenzie, H. (1994). Stomach NO synthesis. *Nature* 368, 6471:502.

Benjamin, N., Sdkyhuizen, R., Copland, M., Smith, C.C. & Douglas, G. (1996). Antimicrobial effect of acidified nitrite on gut pathogens: importance of dietary nitrate in host defense. *Antimicrobial Agents & Chemotherapy* 40:1422-1425.

Benjamin, N., Weller, R., Omerod, A.D.& Hobson, R.P. (1998). A randomized trial of acidified nitric cream in the treatment of tinea pedis. *Journal of the American Academy of Dermatology* 38, 4:559-563.

Berland, B.R., Bonin, D.J.& Maestrini, S.Y. (1980). Azote ou phosphore? Considérations sur le « paradoxe nutritionnel » de la mer méditerrannée. *Oceanologica Acta* 3,1 :135-142.

Buson, C. & Toubon, P. (2003). Gestion des risques, santé et environnement : le cas des nitrates. Editions de l'Institut de l'Environnement, Grenoble.

Chiaudani, G., Marchetti, R. & Vighi, M. (1980). Eutophication in emilia-romagna coasal waters (north adriatic sea, Italy) :a case study. *Progress in Water Technology* 12,1 :185-192.

Concaret, J. & de Crecy, J. (1989). Composition des eaux de drainage, résultats expérimentaux. *Soil Technology* 2 :185-203.

Drevon, J.J. & Moyse, A. (1990). Énergétique comparée de l'assimilation des nitrates et de l'azote moléculaire par les légumineuses. C. R. Académie Agriculture Française. 89-96.

Emsley, J. (1996). Guide des produits chimiques à l'usage des particuliers. Editions Odile Jacob, Paris.

Hecky, R.E.& Kilham, P. (1988). Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichments. *Limnolgy & Oceanography* 33, 4 (part 2): 796-822.

L'Hirondel, J. & L'Hirondel, J.L. (1996). Les Nitrates et l'Homme. Le mythe de leur toxicité. Editions de l'institut de l'Environnement, Liffre, France.

L'Hirondel, J. & L'Hirondel, J.L. (2002). Nitrates and Man: Toxic, harmless or beneficial?. CABI Publishing, Wallingford.

L'Hirondel, J. & L'Hirondel, J.L. (2004). Les Nitrates et l'homme. Toxiques, inoffensifs ou bénéfiques?. Editions de l'Institut de l'Environnement, Liffre, France.

Lacaze, J.C. (1996). L'eutrophisation des eaux marines et continentales. Ellipses, Paris.

Le Pape, O. (1996). Modélisation des cycles biogéochimiques des éléments limitant la production phytoplanctonique en rade de Brest. Thèse de l'ENSAR, Rennes.

Lehman, A.J. (1958). Quaterly report to the edition on topics of current interest. Nitrates and nitrites in meat products. *Quaterly Bulletin Association of Food and Drug Officials* 22:136-138.

Lemaire, G. & Nicolardot, B. (1996). Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes. Colloque INRA. INRA Éditions, Paris.

Maekawa, A., Ogiu, T., Onodera, H., Furuta, K., Matsuoka, C., Ohno, Y. & Odashima, S. (1982). Carcinogenicity studies of sodium nitrite and sodium nitrate in F-344 rats. *Food and Chemical Toxicology* 20 : 25-33.

Mariotti, A. (1996). Quelques réflexions sur le cycle biogéochimique de l'azote dans les agrosystèmes. Colloque INRA : maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes. INRA Éditions, Paris.

Menesguen, A. (2003). Les marées vertes en Bretagne, la responsabilité du nitrate. Ifremer. Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral.

Mengel, K. & Kirby, E.A. (1982). Principles of plant nutrition, 3ème édition. International Potash Institute, Bern.

Merceron, M. (1998). Inventaire des ulves en Bretagne Année 1997. Rapport de synthèse. IFREMER. Agence de l'Eau Loire-Bretagne.

Merceron, M. (1999). Inventaire des ulves en Bretagne Année 1998. Rapport de synthèse. IFREMER. Agence de l'Eau Loire-Bretagne.

Phlips, E.J. & Badylak, S. (1996). Spatial variability in phytoplancton standing crop and composition in a shallow inner-shelf lagoon, Florida Bay. *Florida Bulletin Marine Science* 58,(1): 203 -216.

Piriou, J.Y. (1990). Marées vertes littorales et nitrates. En : Calvet, R. (Ed.) Interantional Symposium Nitrates-Agriculture-Eau. INRA Editions, Paris. 113-120.

Piriou, J.Y., Menesguen, A. & Salomon, J.C. (1991). Les marées vertes à ulves : conditions nécessaires, évolution et comparaison des sites. En : Elliot, M. & Ducrotoy, J.P. (Eds.). Estuaires and Coasts : Spatial and Temporal Intercomparisons. Olsen & Olsen, 117-122.

Podeur, C. (2002). Contribution à la connaissance des proliférations d'ulve en baie de saint Brieuc. Mémoire de DEA, Agrocampus Rennes, France.

Pourriot, R.& Meybeck, M. (1995). Limnologie générale. Ed. Masson, Paris.

Puente, X., Villares, R., Carral, E. & Carballeira, A. (1996). Macroalgal proliferation (ullva "bloom") along a pattern of eutrophication coastal areas of Galicia (NW Spain). En: Mérot, P. & Jigorel, A. (Eds.) Actes du Premier Colloque Interceltique d'Hydrologie et de Gestion des Eaux. Collection les Colloques, INRA Editions, Paris.

Ryding, O. & Rast, W. (1994). Le contrôle de l'eutrophisation des lacs et des réservoirs. Ed. Masson, Paris.

Schindler, D.W. (1977). Evolution of phosphorus limitation in lakes. Natural mechanisms compensate for deficiences of nitrogen and carbon in eutrophied lakes. *Science du Sol* 195: 260-262.

Schindler, D.W. (1974). Eutrophication and Recovery in Experimental lakes: Implication for lake management. *Science du Sol* 184: 897- 899.

Schlesinger, W. (1991). Biogeochemistry: An Analysis of Global Change. Academic Press, San Diego.

Smith, S.V. (1984). Phosphorus versus nitrogen limitation in the marine environment. *Limnology & Oceanography* 29 (6):1149-1160.

Vaulot, D., Lebot, N., Marie, D. & Fukai, E. (1996). Effect of phosphorus on the Synechococcus cell in surface Mediterranean waters during summer. *Applied & Environmental Microbiology* 63 (7): 2527-2533.

Westheimer, F.H. (1987). Why nature chose phosphates. *Science* 235 :1173-1117.