

# Dispositifs d'observation pour le suivi des flux de phosphore dans un petit cours d'eau en contexte agricole

Contact : Mikaël Faucheux  
[mikael.faucheux@inrae.fr](mailto:mikael.faucheux@inrae.fr)

Mikaël Faucheux<sup>1</sup>  
Rémi Dupas<sup>1</sup>  
Ophélie Fovet<sup>1</sup>  
Laurence Carteaux<sup>1</sup>  
Andrès Casanova Gonzalès<sup>1</sup>  
Chantal Gascuel-Oudou<sup>1</sup>  
Yannick Hamon<sup>1</sup>

## Résumé.

Cet article présente deux stratégies mises en œuvre dans le cadre de l'observatoire AgrHyS (Agro-Hydro Systèmes) pour mesurer les importantes et rapides variations de la concentration en phosphore dans le cours d'eau d'un petit bassin versant agricole breton (Kervidy-Naizin, 5 km<sup>2</sup>). L'objectif principal de ce suivi est de caractériser finement la dynamique temporelle des exports de phosphore.

La première stratégie (2007-2021) consiste à combiner un échantillonnage du cours d'eau avec une analyse en laboratoire par colorimétrie. La deuxième stratégie (2016-2021) mesure les flux de phosphore grâce à un suivi in situ et à haute fréquence, avec l'utilisation d'un analyseur automatique.

La méthode « laboratoire » présente une meilleure précision d'analyse pour les faibles concentrations. Toutefois, elle nécessite un temps de transfert court des échantillons, pour préserver leur conservation, ainsi qu'un suivi des épisodes de crue difficile à mettre en œuvre. Tandis que la méthode haute fréquence et in situ présente de nombreux avantages en termes de fréquence et de constance. Elle évite les temps de stockage variables des échantillons et permet un suivi de l'ensemble des crues. Ses deux inconvénients majeurs sont, par contre, sa dépendance par rapport aux réactifs du fabricant et son système de gestion des données peu évolué.

Au final, la comparaison des deux méthodes ne nous a pas permis de trancher la question de la justesse d'une méthode par rapport à l'autre, quant à la qualité de la mesure elle-même. D'où la nécessité de poursuivre le travail de comparaison des données acquises.

## Mots-clés

Chimie des cours d'eau, qualité de l'eau à haute fréquence, phosphore, mesures in-situ, stratégie d'échantillonnage, bassin versant agricole.

<sup>1</sup> UMR SAS, INRAE, L'institut Agro Rennes-Angers 65, rue de Saint Brieuc CS 85215 35042 Rennes Cedex.

# Observation systems for monitoring phosphorous flows in water courses in an agricultural environment

Contact : Mikaël Faucheux  
[mikael.faucheux@inrae.fr](mailto:mikael.faucheux@inrae.fr)

Mikaël Faucheux<sup>1</sup>  
Rémi Dupas<sup>1</sup>  
Ophélie Fovet<sup>1</sup>  
Laurence Carteaux<sup>1</sup>  
Andrès Casanova Gonzalès<sup>1</sup>  
Chantal Gascuel-Oudou<sup>1</sup>  
Yannick Hamon<sup>1</sup>

## Abstract.

This article presents two strategies implemented in the framework of the AgrHyS (Agro-Hydro Systèmes) observatory to measure large and rapid variations of phosphorous concentrations in the water courses of a small agricultural watershed in Brittany (Kervidy-Naizin, 5 km<sup>2</sup>). The main aim of this monitoring is to perform the detailed characterization of the temporal dynamics of phosphorous exports.

The first strategy (2007-2021) consists in combining the sampling of the water course with laboratory analysis by colorimetry. The second strategy (2016-2021) measures phosphorous flows by monitoring in situ at high frequency, using an automatic analyzer.

The "laboratory" method provides higher precision analysis for low concentrations. However, it requires a short transfer time for the samples to ensure their conservation, and the monitoring of flood episodes is difficult to carry out whereas the high frequency and in situ method presents a large number of advantages in terms of frequency and constancy. It avoids variable sample storage times and permits monitoring all the floods. Its two main disadvantages are, however, its dependency on the manufacturer's reagents and its data management system, which requires improvement.

Finally, the comparison of the two methods did not allow us to answer the issue of the accuracy of one method in comparison with the other, regarding the quality of the measure itself. It is therefore necessary to continue the work of comparing the data obtained.

## Keywords

Stream water chemistry, high frequency water quality, Phosphorus, in-situ monitoring, sampling strategy, agricultural watershed.

---

<sup>1</sup> UMR SAS, INRAE, L'institut Agro Rennes-Angers 65, rue de Saint Briec CS 85215 35042 Rennes Cedex.

## Introduction

Le phosphore est un élément fondamental du vivant, indispensable aux écosystèmes naturels comme à la production agricole. En contexte agricole, on cherche à accroître sa disponibilité pour les plantes cultivées en apportant du phosphore organique (effluents d'élevage) ou minéral (engrais minéraux produits à partir de roches phosphatées).

Le phosphore pose néanmoins deux problèmes majeurs. D'abord, c'est une ressource non-renouvelable dont on prévoit l'épuisement des gisements, à l'échelle mondiale, d'ici un à deux siècles (Nemery, 2021). Il est donc nécessaire d'en favoriser le recyclage et d'en limiter les pertes vers l'environnement. Ensuite, sa présence excessive au sein des écosystèmes aquatiques provoque, avec l'excès d'azote, leur eutrophisation : i.e. « un enrichissement excessif en éléments nutritifs qui se manifeste par le développement massif de phytoplancton, d'algues et/ou de végétaux aquatique » (Pinay, 2018). C'est le risque en particulier pendant les périodes de crues : la majeure partie du phosphore d'origine diffuse agricole est alors exportée vers la rivière, ce qui peut augmenter fortement les concentrations en phosphore en quelques heures, tandis que, entre les crues, ces concentrations sont proches des limites de détection analytique (Murphy, 2015).

La maîtrise des flux de phosphore constitue, par conséquent, un enjeu important pour la gestion de la ressource en eau, notamment pour préserver les nombreux plans d'eau utilisés pour l'alimentation en eau potable.

L'UMR SAS étudie les interactions entre l'agriculture et le milieu naturel par une approche intégrative et spatialisée des territoires ruraux. Une part importante de ses recherches repose sur des dispositifs d'observation long terme de l'environnement, notamment l'ORE AgrHyS (IR OZCAR). Étant donné le caractère fortement dynamique des transferts de phosphore, un dispositif de suivi a été conçu et mis en œuvre sur l'ORE AgrHyS. L'objectif principal de ce suivi est de caractériser finement la dynamique temporelle des exports de phosphore en vue, in fine, d'identifier les facteurs de contrôle. Deux stratégies ont été mises en œuvre sur le site de Kervidy-Naizin pour mesurer les importantes et rapides variations de la concentration en phosphore dans le cours d'eau.

La première, utilisée depuis 2007, combine un échantillonnage ciblé sur les crues, à l'aide d'un préleveur automatique, et un échantillonnage manuel calendaire (hebdomadaire à journalier). Les échantillons ainsi prélevés sont analysés au laboratoire à l'aide d'un analyseur séquentiel

AQ2 (Seal Analytical), pour mesurer les concentrations en TP (Total Phosphorus, après digestion) et en SRP (Phosphore Réactif Soluble, après filtration à 0.45 µm).

La seconde stratégie s'appuie sur un analyseur automatique, l'analyseur Phosphax Sigma (Hach), acquis en 2016, qui permet un suivi in situ et à haute fréquence des concentrations en phosphore. Cet analyseur en ligne mesure de manière alternée le TP et le TRP (Total Reactive Phosphorus) toutes les 30 minutes. Les premières années de fonctionnement du Phosphax Sigma ont permis un suivi des flux de phosphore pour une majorité des épisodes de crue, y compris ceux non échantillonnés par le préleveur automatique.

Après un rappel des formes et voies de transfert du phosphore, l'objectif de cet article est d'analyser les avantages et inconvénients des deux stratégies, à la fois en termes de qualité de la mesure, de fréquence et de complétude du suivi.

## Formes et voies de transfert du phosphore

### Formes du phosphore

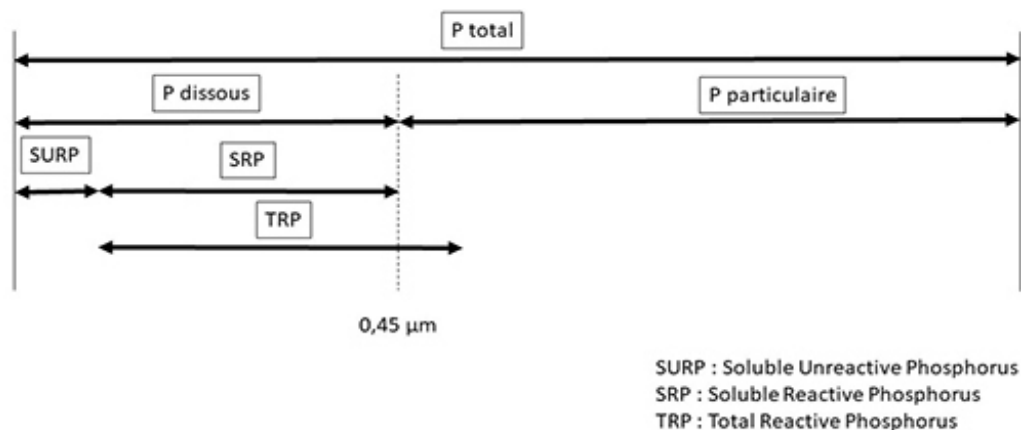
Le phosphore est un élément non volatil et sa spéciation est complexe. Elle comprend un très grand nombre de composés (cristallisés, précipités, sorbés, organiques, ioniques, ...) difficiles à identifier (Pezet, 2014). On distingue généralement deux formes de phosphore dans l'eau :

- le phosphore dit dissous, qui passe par un filtre de 0,45 µm,
- le phosphore particulaire (PP) dont la taille est supérieure à 0,45 µm,

l'ensemble constituant le phosphore total (P-tot ou TP pour total phosphorus).

**La fraction dissoute** du phosphore comprend les formes minérales d'ions orthophosphates (ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), le phosphore lié aux petites molécules organiques en cours de minéralisation (phosphoprotéines, phospholipides). Le phosphore dissous est souvent considéré comme plus biodisponible que le particulaire (Dupas et al., 2015), car il est composé de 70 % à 90 % d'orthophosphates qui sont la seule forme assimilable par les végétaux (Fourrie et al., 2020). Par conséquent, le phosphore dissous est directement impliqué dans la régulation de l'eutrophisation des eaux. Il est présent dans les eaux interstitielles des sols et des sédiments et dans la colonne d'eau des milieux aquatiques. Les concentrations en phosphore dissous des milieux naturels sont très faibles, de l'ordre de 10 µg P-PO4/L. Dans les milieux très perturbés par les activités humaines,

Figure 1. Relation entre les formes du phosphore et sa réactivité au bleu de molybdène



elles peuvent atteindre plusieurs centaines de  $\mu\text{g P-PO}_4/\text{L}$  (Nemery, 2021).

On considère que le P dissous est composé de la fraction SRP (Soluble Reactive Phosphorus) et de la fraction SURP (Soluble Unreactive Phosphorus), selon la réactivité du P en solution au bleu de molybdène en général (Milin, 2017). La fraction SRP est pratiquement équivalente aux orthophosphates (soit entre 70 % et 90 % du P dissous), et la différence vient d'une petite part de phosphore organique incluse dans le SRP (Pezet, 2014). Le phosphore réactif sur eau non filtrée, correspond à la fraction TRP (Figure 1).

**Le phosphore particulaire** regroupe l'ensemble des formes associées à des particules minérales et organiques dont la taille est supérieure à  $0,45 \mu\text{m}$  (Dorioz, 2013). La fraction organique correspond à l'ensemble du phosphore de la matière organique animale et végétale, vivante ou en voie de minéralisation (Figure 2). La fraction inorganique peut être présente sous deux formes : le phosphore cristallisé (sels de calcium, de fer ou d'aluminium), qui compte parmi les formes les moins solubles, et le phosphore fixé ou adsorbé à la surface des particules et de ses constituants (carbonate de calcium, hydroxydes de Fer et d'Aluminium, argile, matière organique). Ces formes fixées ou adsorbées mobilisables

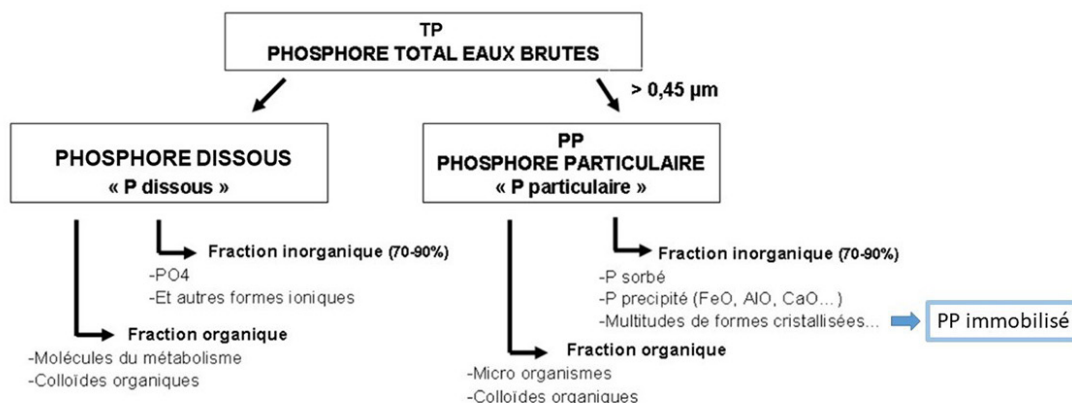
sont en équilibre avec les formes dissoutes grâce aux mécanismes d'adsorption et de désorption. Dans les milieux aquatiques, cette propriété des particules à échanger des ions conditionne fortement les concentrations en orthophosphates (Nemery, 2018). La fraction colloïdale du phosphore n'est pas distinguée des formes dissoutes dans ce travail, puisque les formes colloïdales passent au travers d'un filtre de  $0,45 \mu\text{m}$  (Gu et al., 2020).

### Les voies de transfert du phosphore

Le transfert de phosphore des sols vers les milieux aquatiques s'opère majoritairement lors d'événements pluvieux. Les concentrations pendant les crues peuvent atteindre ainsi entre 15 à 50 fois celles mesurées hors crue (Molénat, 2011).

Pour atteindre le réseau hydrographique, le phosphore suit deux voies de transfert : le ruissellement/érosion ou les écoulements de subsurface quand une nappe superficielle est proche, voire atteint le sol. Du fait de la forte affinité du phosphore pour la phase solide des sols, on considère souvent que cet élément est peu sujet à la lixiviation et qu'il est majoritairement transféré par ruissellement/érosion de

Figure 2. Spéciation du phosphore total (Pezet, 2014)



surface sous forme particulaire et peu sous forme dissoute (Dupas, 2017 ; Dorioz, 2013).

Le temps de transfert du phosphore particulaire pour rejoindre le réseau hydrographique est assez court, et dépend des obstacles au ruissellement présents sur la parcelle (Figure 3). Les bandes enherbées placées en bas de versant permettent l'interception du phosphore particulaire apporté par érosion depuis les parcelles agricoles situées en amont, limitant ainsi les transferts directs au cours d'eau. Cependant, l'accumulation de phosphore dans ces zones peut poser problème puisque leurs propriétés hydrologiques et biogéochimiques peuvent favoriser la solubilisation du phosphore et son relargage sous forme dissoute vers le cours d'eau (Dupas, 2017). En effet, les conditions anaérobies des zones humides peuvent créer des niveaux inhabituellement élevés d'ortho-P, dans les sols ou les sédiments, par la réduction des hydroxydes de fer qui libère des ions PO<sub>4</sub>- préalablement fixés (Dorioz, 2013).

Il est aussi possible que le P dissous exporté vers le cours d'eau reforme du P particulaire en repassant dans un milieu oxygène ou en s'adsorbant sur des matières en suspension non saturées en P.

## Description du site et des deux stratégies de suivi

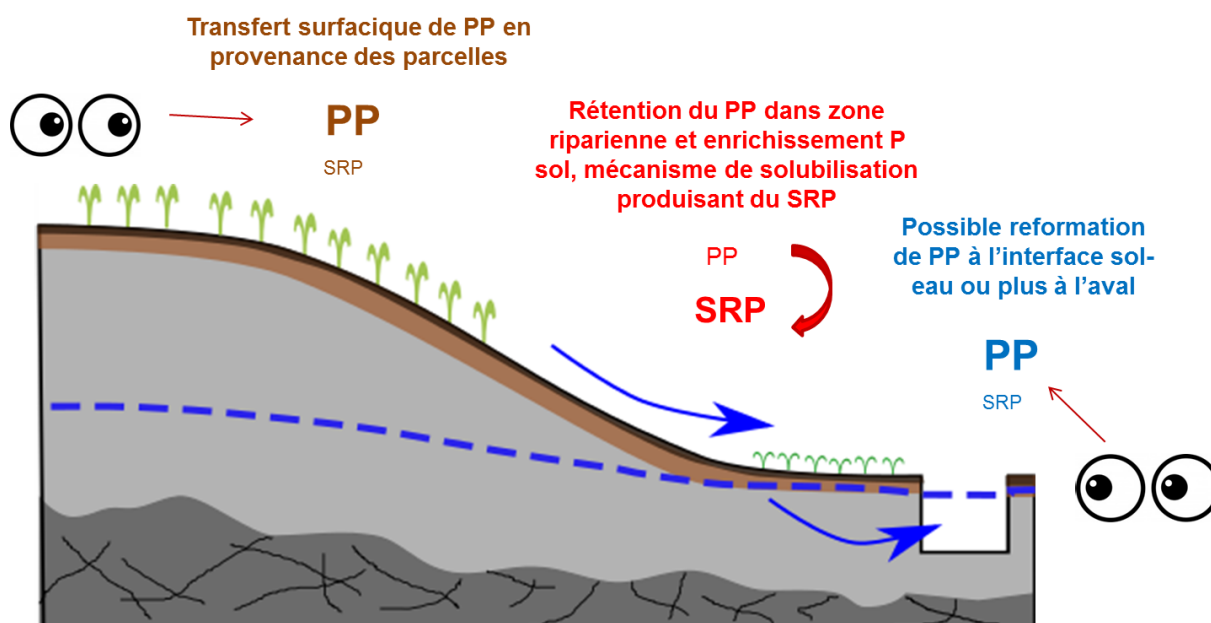
Nous présenterons, ici, successivement le site expérimental, les deux méthodes utilisées, la qualité des mesures et le traitement appliqué aux données haute fréquence.

## Site expérimental : le bassin versant de Kervidy-Naizin

Les mesures de concentration en phosphore, présentées de ce document, ont été réalisées à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin (Figure 4b). Ce bassin versant expérimental est l'un des deux sites de l'ORE AgrHys, observatoire intégré à l'infrastructure de recherche l'IR OZCAR (Observatoires de la Zone Critique, Applications, Recherche). Kervidy-Naizin est un bassin versant de 5 km<sup>2</sup> situé dans le Morbihan (Figure 4c), région marquée par un climat tempéré océanique (Fovet et al, 2018). Il est drainé par un ruisseau de deuxième ordre de Strahler (Figure 4a), qui alimente le Coët-Dan, lui-même affluent de la rivière Evel. L'hydrologie du bassin versant est contrôlée par la présence d'un aquifère peu profond se développant dans la couche altérée du socle (schiste). La nappe affleure dans les fonds de vallée. En période de crue, le ruissellement se produit principalement sur ces zones saturées en fond de vallée. Le débit spécifique varie, selon les années, entre 90 et 740 mm/an (période 1995-2017) en fonction des précipitations. Les variations saisonnières du débit sont marquées par un pic hivernal excédant, parfois, en crue 1,2 m<sup>3</sup>/s, et des étiages sévères en été, avec souvent un tarissement total. Ce bassin versant est le lieu d'une agriculture de polyculture-élevage, dominée par les productions laitières et porcines ; l'occupation du sol est mixte cultures-prairies.

Depuis 1993, ce bassin versant est étudié et suivi par INRAE et le CNRS, faisant de ce site un observatoire emblématique de l'effet des évolutions agricoles et de la varia-

Figure 3. Continuum de transfert du phosphore dans les paysages agricoles (Dupas, 2017)





bilité du climat sur les cycles biogéochimiques (carbone, azote, phosphore). Il a été fortement instrumenté pour mesurer de nombreuses variables environnementales. Les observations et mesures réalisées sont hydrologiques et hydrochimiques (rivière, nappe, eau du sol et pluie), météorologiques (station météo, tour à flux), agronomiques et pédologiques. À l'exutoire du bassin versant, une station de jaugeage a été installée, en janvier 1993, (Figure 4b) et équipée d'un appareillage d'enregistrement du niveau du cours d'eau avec une résolution temporelle d'une minute. La courbe de tarage de l'ouvrage permet de calculer le débit à l'exutoire à partir de la mesure du niveau d'eau. Depuis 2000, l'eau de la rivière à l'exutoire est échantillonnée plusieurs fois par semaine, par prélèvement manuel. De plus, 3 à 10 crues par an sont échantillonnées par des préleveurs automatiques, avec une fréquence horaire pendant 24h.

### Méthode de mesure des concentrations en phosphore au laboratoire, précédée d'un échantillonnage (manuel et automatique)

À l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin, un échantillonnage manuel calendaire a été mis en place, à partir de 2007, pour mesurer les flux de phosphore exportés. La fréquence d'échantillonnage était de 3 à 6 jours de 2007 à 2013, puis journalière à partir de 2013. Depuis 2007, l'heure d'échantillonnage est approximativement la même chaque jour (entre 16 et 18h). Juste après le prélèvement, un sous-échantillon est filtré avec un filtre en acétate de

cellulose ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ) pour une mesure en laboratoire du SRP. Un second sous-échantillon non filtré est également conservé pour la mesure du TP. Les échantillons sont stockés dans un réfrigérateur en attendant d'être transférés au laboratoire chaque semaine. En complément des prélèvements manuels, un échantillonneur automatique réfrigéré, de type ISCO 4700 (Figure 5), est utilisé pour prélever des échantillons en crue. Son déclenchement est commandé par une centrale d'acquisition (OTT Logosens), programmée sur une consigne d'augmentation du niveau du cours d'eau en fonction du temps, c'est-à-dire un  $\Delta h$  par  $\Delta t$  fixé à 7 cm en 20 min, suite à une étude en interne des crues. Cette consigne de mise en fonctionnement du préleveur évite l'échantillonnage de crues pour lesquelles l'augmentation du niveau du cours d'eau n'est pas significative. L'échantillonneur est programmé pour prélever 24 flacons, à raison d'un flacon toutes les 30 à 60 min. Suite aux prélèvements, chaque flacon est sous-échantillonné en deux échantillons, un filtré à  $0.45 \mu\text{m}$  (pour le SRP) et un non filtré (pour le TP).

Au laboratoire, les échantillons non filtrés sont digérés par réaction avec du potassium peroxydisulfate, afin de minéraliser l'ensemble des formes du phosphore en orthophosphate inorganique. Ces échantillons minéralisés et les échantillons filtrés à  $0.45 \mu\text{m}$  sont dosés en phosphore avec analyseur séquentiel AQ2 de Seal Analytical (Figure 6) dont le principe de fonctionnement repose sur la colorimétrie par réaction au bleu de molybdène (Norme AFNOR NF EN ISO 6878). L'acide orthophosphorique résultant de l'acidification des ions phosphates forme, avec l'acide

Figure 4. a) Vue aérienne du bassin versant de Kervidy-Naizin, b) Station de jaugeage à l'exutoire, c) Localisation du bassin versant de Kervidy-Naizin en France

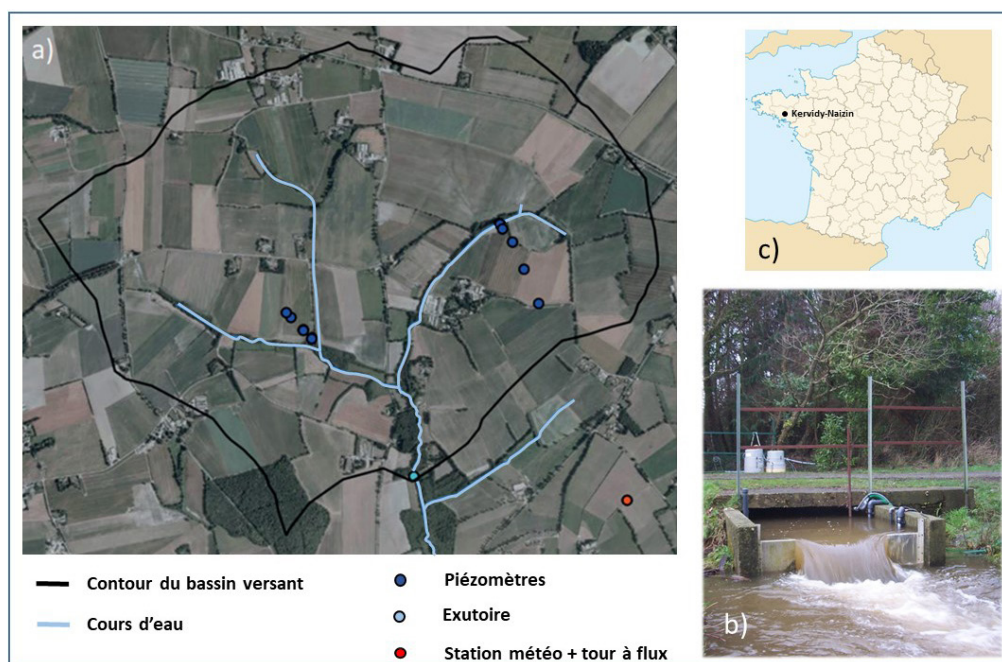


Figure 5. Échantillonneur réfrigéré ISCO 4700



molybdique et l'antimoine, un complexe antimoine-phosphate-molybdate. Ce dernier est alors réduit par de l'acide ascorbique en un complexe coloré bleu appelé complexe céruléomolybdique, dont l'intensité de couleur ou densité optique est proportionnelle à la concentration en P, et est mesurée à la longueur d'onde de 880 nm (Milin, 2012). La gamme de mesure de l'analyseur AQ2 est de 0,01 à 1 mg/L de P-PO4. La précision annoncée par le constructeur est de 0.02 mg/L.

Cette méthode montre certaines limites. En effet, il est difficile de prélever toutes les crues, surtout lorsque leur fréquence est importante, car la gestion de l'échantillonneur demande un temps de maintenance important (transfert des flacons au laboratoire, filtration des 24 échantillons, nettoyage et remise en place des flacons). De même, il est difficile de couvrir l'ensemble de chaque crue, notamment lorsque celles-ci durent plus de 24 h ; il faut, dans ce cas, moduler la fréquence d'échantillonnage au cours de la crue pour ne pas perdre d'information. Pour finir, le transfert des échantillons et leur analyse doivent être réalisés dans un temps limité, car la mesure de P est sensible à la durée de stockage de l'échantillon.

## Méthode de mesure in situ et à haute fréquence des concentrations en phosphore

Depuis avril 2016, dans le cadre du projet TRANS-P, le financement et l'installation d'un analyseur de phosphore en ligne a eu pour objectif de palier les limites de la précédente méthode grâce à un suivi in situ et à haute fréquence. Il s'agit d'un analyseur Phosphax Sigma de la société Hach (Hach, 2017). Cet analyseur en ligne mesure de manière alternée le TP et le TRP toutes les 30 minutes. Comme l'analyseur de laboratoire AQ2, le principe de la mesure repose sur la méthode colorimétrique au bleu de molybdène. L'ensemble de l'appareil est composé de 3 éléments : une sonde d'échantillonnage placée directement dans la rivière, un module de prélèvements et d'homogénéisation de l'échantillon (Sigmatax) et un module de mesure (Phosphax). Le module de mesure est composé d'une cuve de mesure, d'un photomètre à LED, d'un réseau de capillaires couplés à 4 pompes péristaltiques pour le transfert de l'échantillon, des 3 réactifs (A, C, D) et de la solution d'étalement (Figure 7).

1 / Le Sigmatax échantillonne 100 ml d'eau du cours d'eau tous les 15 min. L'échantillon est homogénéisé par ultra-son et 10 ml sont envoyés vers la partie mesure. Les analyses sont donc réalisées sur de l'eau non filtrée dans tous les cas.

2/ L'échantillon est minéralisé à chaud et sous pression, avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxydisulfate de sodium (Réactif A) : le TP est minéralisé en SRP.

3/ Ensuite, les réactifs C et D, contenant notamment l'acide molybdique et l'antimoine, sont injectés dans la cuve de mesure. Le complexe céruléomolybdique de couleur bleue se forme. L'intensité de la couleur mesurée à 880 nm par le photomètre à LED est proportionnelle à la concentration en P (ici TP).

Figure 6. Traitement et dosage en phosphore des échantillons au laboratoire

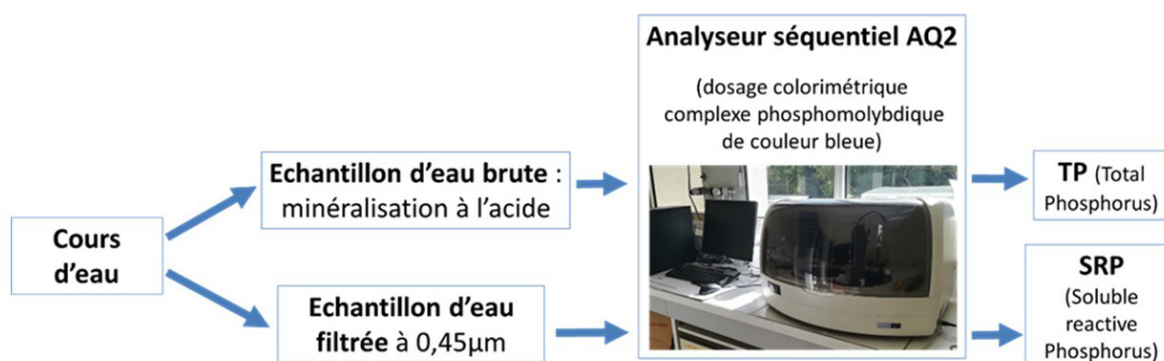


Figure 7. a) Sonde d'échantillonnage ; b) Module d'échantillonnage Sigmatax ; c) Module de mesure Phosphax



4/ La mesure du TRP (d'une durée de 15 min) : pendant les 15 min de mesure du TP, un deuxième échantillon est préparé par le Sigmatax. Pour cet échantillon, l'étape 2 n'a pas lieu. Il n'y a pas de minéralisation à chaud et sous pression par le réactif A. La mesure de la concentration en P suit uniquement l'étape 3, donnant ainsi la concentration en TRP.

Ces trois étapes aboutissent à une nouvelle concentration de TP toutes les 30 min, et à une nouvelle concentration de TRP également toutes les 30 min. Concrètement l'appareil donne une nouvelle mesure toutes les 15 min, en alternant TP et TRP, d'où un pas de temps de mesure de 30 min pour chaque paramètre.

Le module de mesure (Figure 8) est programmé pour effectuer un étalonnage automatique et journalier sur deux points (0 et 2 mg/L P-PO<sub>4</sub>). Les réactifs A, B et C sont fournis par le constructeur. Leur composition exacte est tenue secrète, et le temps de conservation est de 3 mois à partir de l'ouverture des bidons. De même, la solution d'étalonnage à 2 mg/L, fournie par le constructeur, a une durée de conservation de 6 mois à partir de l'ouverture du flacon. La gamme de mesure de l'appareil est de 0,01 à

5 mg/L de P-PO<sub>4</sub>. La précision annoncée par le constructeur est de 0.05 mg/L.

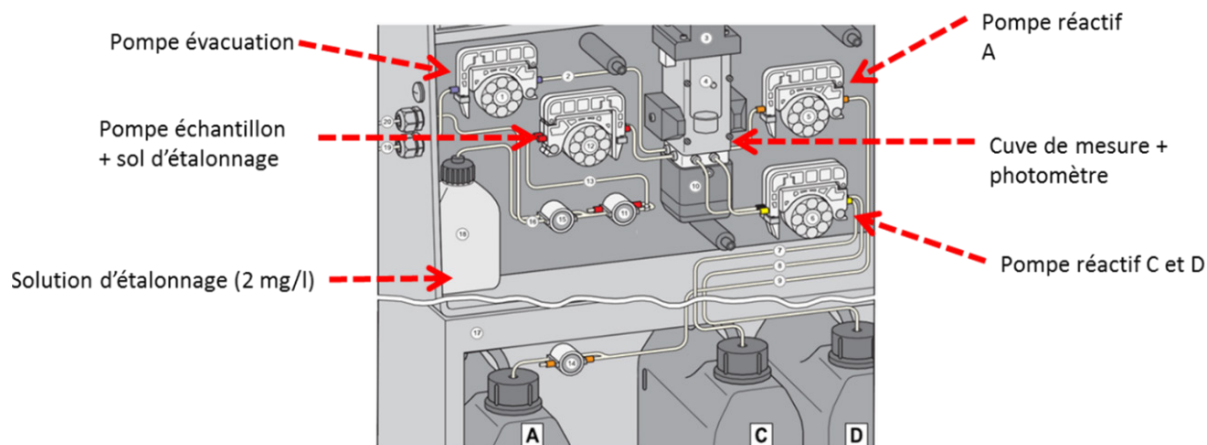
L'appareil n'est pas équipé d'un système évolué de récupération des données. Pour télétransmettre et enregistrer à distance les données mesurées, les deux sorties courant (boucle 4-20 mA), correspondant au TP et au TRP, sont connectées à une centrale d'acquisition (OTT Logosens) précédemment installée sur site. La centrale convertit, chaque minute, l'intensité mesurée en mg/L de P-PO<sub>4</sub> par une relation linéaire. Le transfert des données à distance se fait par un modem GPRS connecté à la centrale d'acquisition.

### Comparaison des deux stratégies de suivi du phosphore

#### Concentrations en phosphore mesurées in situ et au laboratoire, de 2016 à 2021

Depuis 2016, chaque été, on observe un assec estival systématique du cours d'eau à l'exutoire du bassin versant de

Figure 8. Schéma du module de mesure Phosphax (Hach, 2017)





Kervidy-Naizin (Figure 9). Au cours de ces périodes d'étiage, le Phosphax et les échantillonnages du cours d'eau sont arrêtés, ce qui explique les discontinuités dans les chroniques de concentrations en phosphore. D'avril 2016 à mars 2021, 13 crues ont pu être échantillonnées par le préleveur automatique, puis analysées au laboratoire. On observe une augmentation rapide et importante des concentrations en phosphore au cours des crues avec parfois une concentration de 5 mg/L en TP atteinte, soit le maximum de la gamme de mesure du Phosphax. Ce maximum de 5 mg/L de TP est atteint au cours de 3 crues printanières. En dehors des périodes de crues, les concentrations en phosphore sont proches de zéro.

La mesure in-situ et à haute fréquence permet de palier la difficulté d'échantillonner toutes les crues, en particulier quand celles-ci sont rapprochées (Figure 10). Elle permet

aussi de mesurer plus précisément le pic de concentration au cours de la crue, quand celui-ci est inférieur à 5 mg/L. En effet, ce pic de concentration est parfois relativement fugace (< 1h) et il ne peut être capté précisément avec un préleveur automatique échantillonnant toutes les heures (exemple crue du 10/06/2016 - Figure 10).

## Qualité et traitement des données

### Test de comparaison avec des échantillons standards préparés en laboratoire

Un premier test de comparaison et de fiabilité des données a été réalisé en mesurant avec les deux appareils, le Phosphax et l'analyseur séquentiel AQ2, une gamme d'échantillons de P-PO<sub>4</sub>, constituée au laboratoire, à partir d'une solution standard Merck à 1g/L de PO<sub>4</sub>.

Figure 9. Concentrations en phosphore et débit mesurées à l'exutoire de Kervidy-Naizin de janvier 2016 à mars 2021

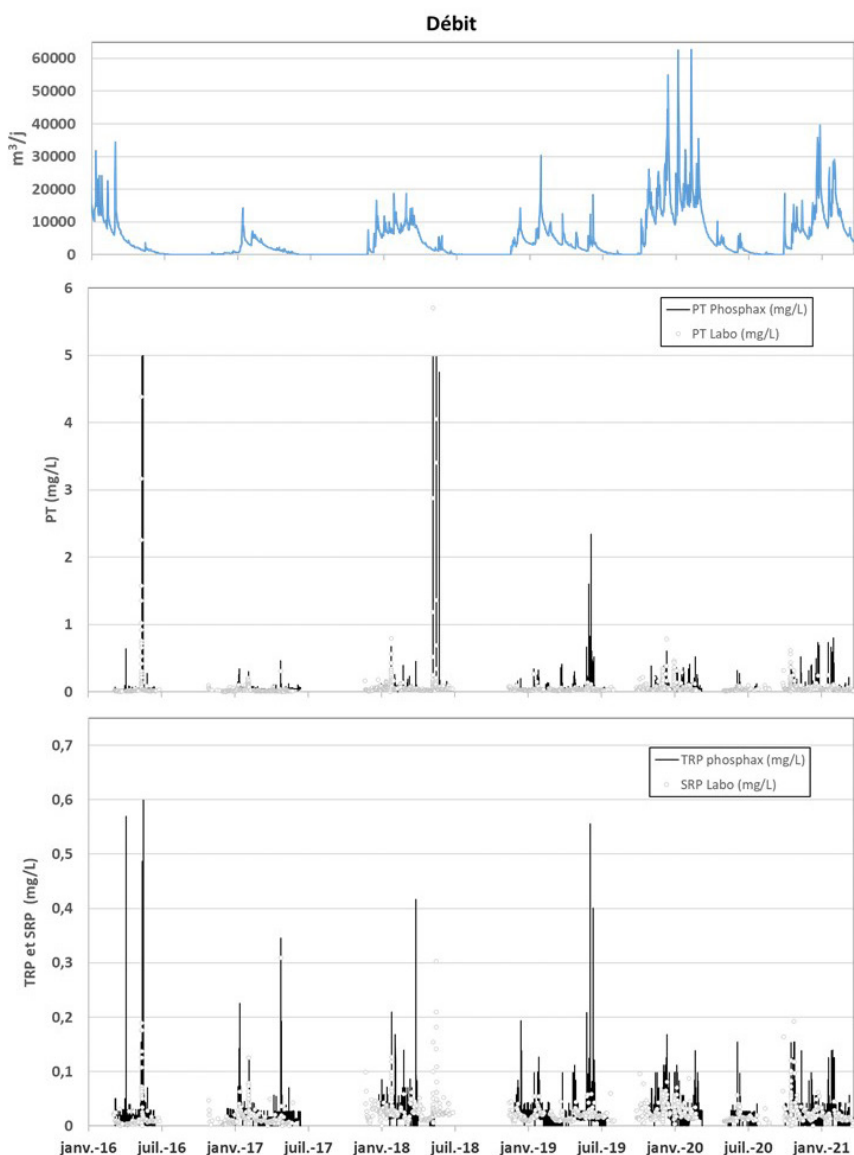
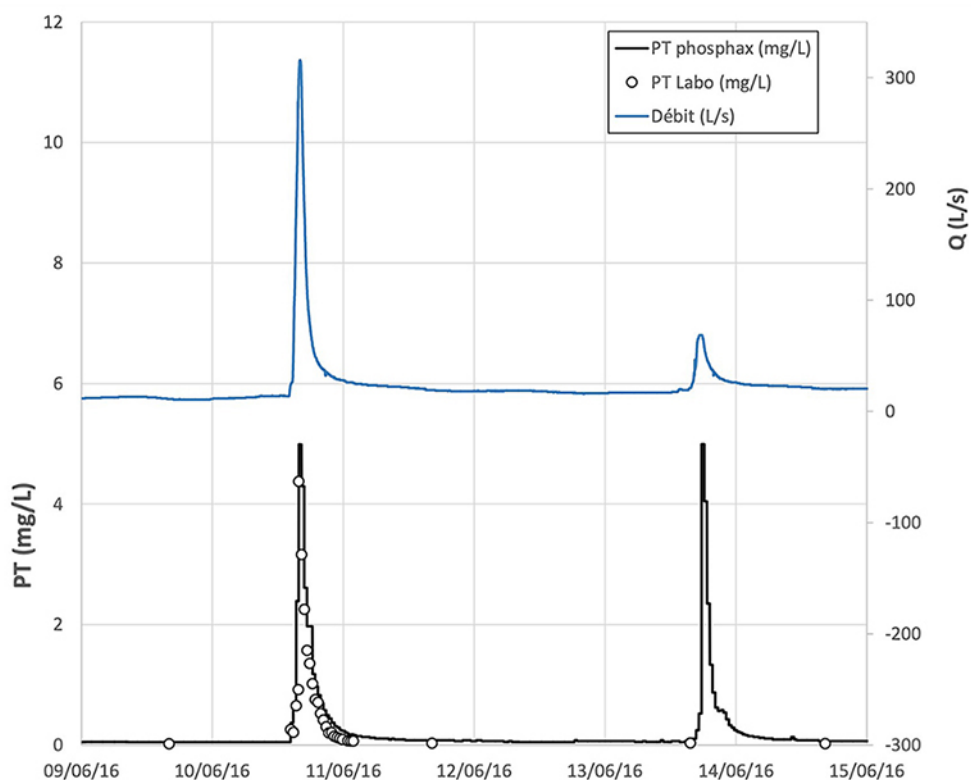


Figure 10. Concentrations en TP et débit mesurées au cours des deux crues à 3 jours d'intervalle



Le but de ce test n'était pas d'effectuer un étalonnage des appareils mais plutôt de comparer la réponse du Phosphax à celle de l'analyseur séquentiel considérée comme mesure de référence. En effet, l'analyseur séquentiel AQ2 est étalonné avec une gamme de 10 solutions standards (de 0 à 1 mg/L de P-PO4), au laboratoire, avant chaque séquence d'analyse, tandis que la mesure du Phosphax est étalonnée quotidiennement, uniquement avec deux points (0 et 2 mg/L de P-PO4). Par conséquent, il est fort probable que la mesure de l'analyseur séquentielle soit plus précise que celle du Phosphax. Le résultat de ce test montre une bonne cohérence entre les mesures des deux appareils (Figure 11). Sur ce type d'échantillon synthétique, le Phosphax sous-estime les concentrations en TP et TRP/SRP par rapport à l'analyseur AQ2. Cette sous-estimation est notamment significative pour les mesures de TRP, à partir de 3 à 5 mg/L. Pour effectuer cette comparaison, nous avons mesuré des échantillons standards avec des concentrations croissantes. Une hypothèse avancée pour expliquer la sous-estimation serait un mauvais rinçage entre les mesures, qui pourrait engendrer une dilution par des résidus de l'échantillon précédent. Cette hypothèse reste à confirmer par une nouvelle phase de test.

Figure 11. Mesure d'une gamme d'échantillon de P-PO4 avec le Phosphax et l'analyseur séquentiel AQ2

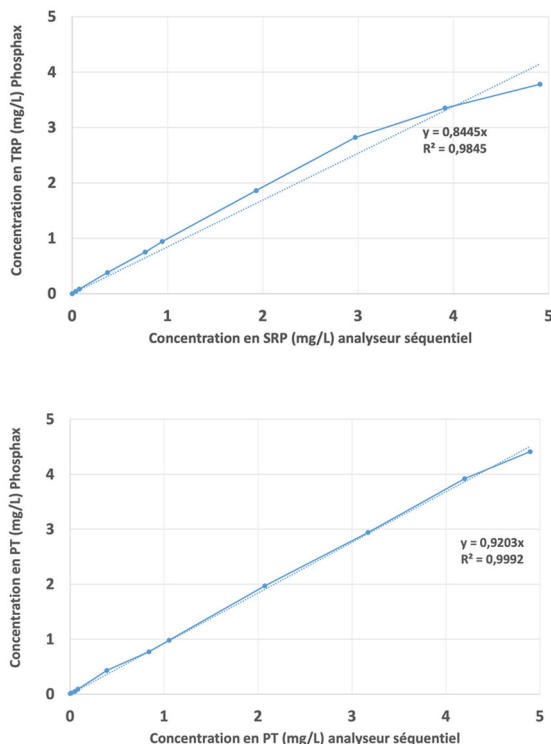
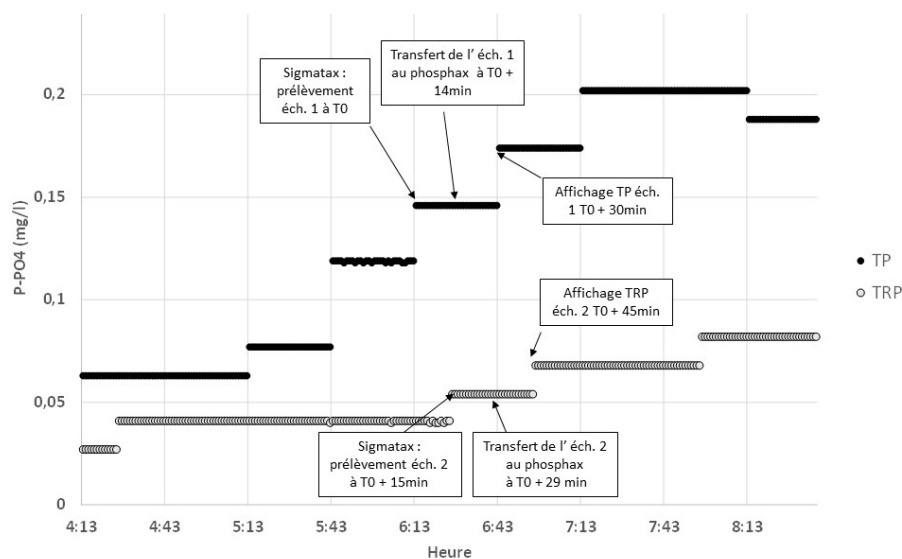


Figure 12. Concentrations en TP et TRP mesurées par l'analyseur Phosphax au cours de la journée du 06 mars 2020.



### Traitement des données haute fréquence

Un deuxième test de comparaison a consisté à comparer des mesures au laboratoire et sur le terrain avec des mesures de l'eau de la rivière. Afin d'être comparées aux données mesurées au laboratoire, les données du Phosphax doivent être synchronisées avec l'heure exacte de prise d'échantillon dans la rivière. L'enregistrement des données se fait par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisition connectée aux deux sorties courant du Phosphax, qui envoient une intensité en continu à la centrale. Ce système d'acquisition génère une chronique de données toutes les minutes, alors que la fréquence de mesure est de 30 min. Entre deux mesures, l'intensité ne varie pas. Elle varie uniquement en fin de cycle d'analyse, lorsqu'une nouvelle mesure, avec une valeur différente de la précédente, est réalisée. Afin d'enregistrer l'heure exacte de changement d'intensité et par conséquent de concentration en P, la fréquence d'acquisition de la centrale a été fixée à 1 minute. Comme le montre la figure 12, cet instant où la concentration en P se met à jour correspond à la fin du cycle d'analyse, mais pas à la prise d'échantillon.

### Comparaison des concentrations de phosphore mesurées

Un décalage de 30 min des données enregistrées par la centrale est donc nécessaire pour comparer les concentrations en P mesurées au laboratoire et par le Phosphax. Suite à cette synchronisation, on observe, en effet, une meilleure

corrélation entre les deux méthodes de mesures (Figure 13).

Pour poursuivre ce travail de comparaison entre les deux méthodes étudiées, la synchronisation des mesures du Phosphax a été validée et réalisée systématiquement.

La comparaison de l'ensemble des données de TP mesurées de 2016 à 2021, au laboratoire et avec le Phosphax, montre une bonne corrélation entre les deux méthodes (Figure 14). Malgré le manque de données pour les concentrations supérieures à 1 mg/L, on constate une sous-estimation de la méthode « laboratoire » par rapport à la méthode haute fréquence. L'explication la plus probable est une minéralisation incomplète des formes du phosphore en orthophosphate inorganique. Étant donné l'ensemble des sources d'incertitude dans la chaîne d'échantillonnage-mesure entre le site expérimental et le laboratoire, la méthode laboratoire ne peut être considérée comme une référence fiable, mais comme complémentaire de la méthode Phosphax.

La relation entre le SRP mesuré au laboratoire et le TRP mesuré par le Phosphax montre une corrélation plus faible (Figure 15). Hors période de crue, les concentrations en phosphore réactif sont très faibles et souvent proches de la précision des appareils de mesure (0,05 mg/L P-PO4 pour le Phosphax, 0,02 mg/L P-PO4 pour l'AQ2). On observe des valeurs de TRP majoritairement plus élevées que les valeurs de SRP. Cette différence est probablement due à l'absence de filtration pour la détermination du TRP qui ajoute un peu de phosphore particulaire réactif par rapport au SRP.

Figure 13. Relation entre les concentrations en TP mesurées au laboratoire et par l'analyseur Phosphax (sans et avec décalage de 30 min), au cours de la crue du 10 juin 2016.

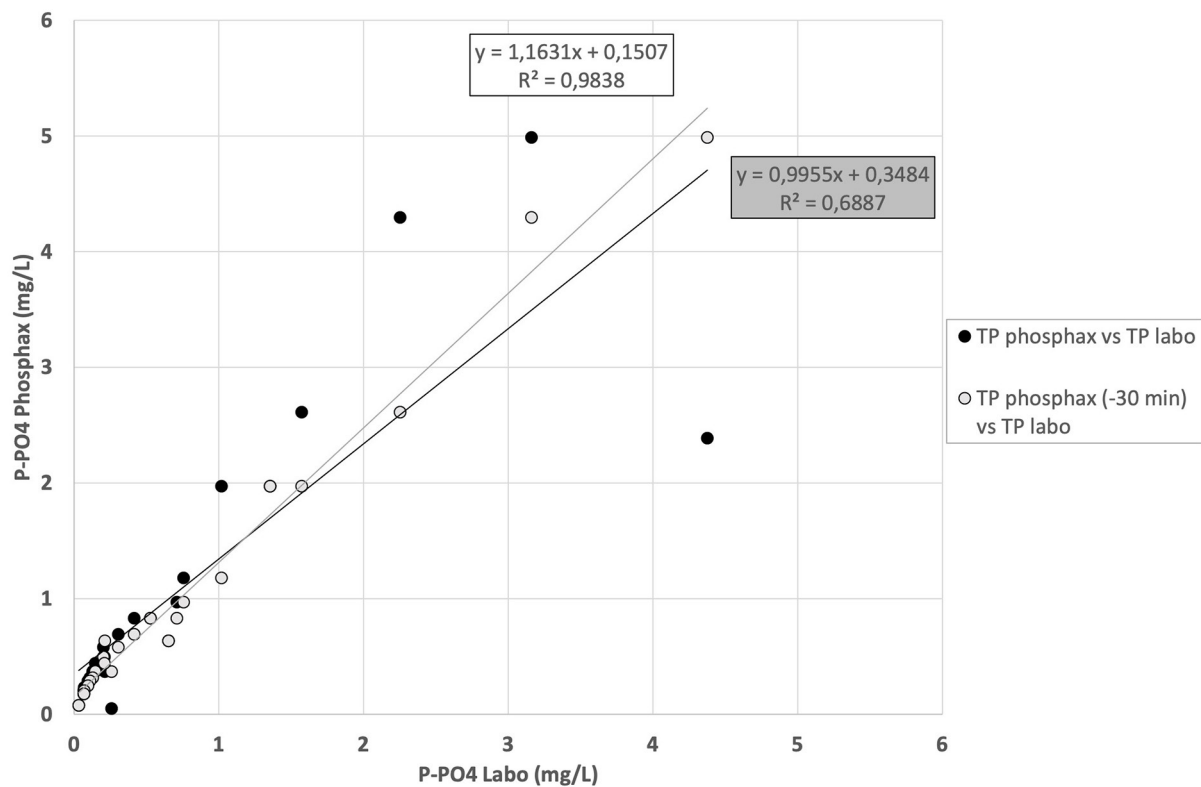


Figure 14. Relation entre les concentrations en TP mesurées au laboratoire et par l'analyseur Phosphax d'avril 2016 à mars 2021.

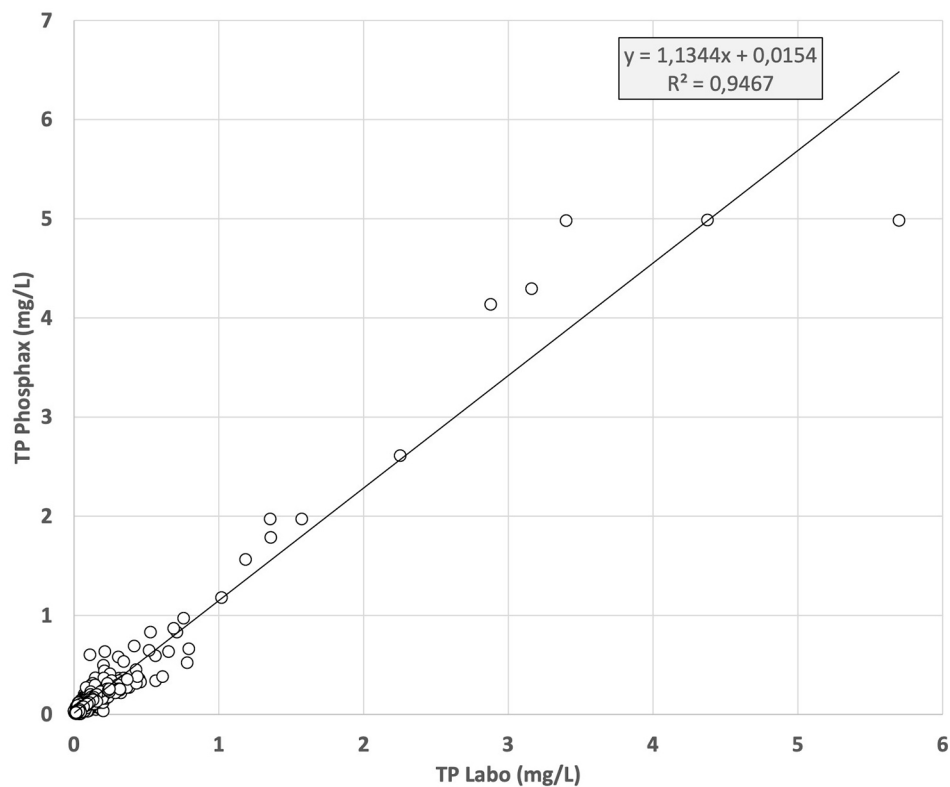
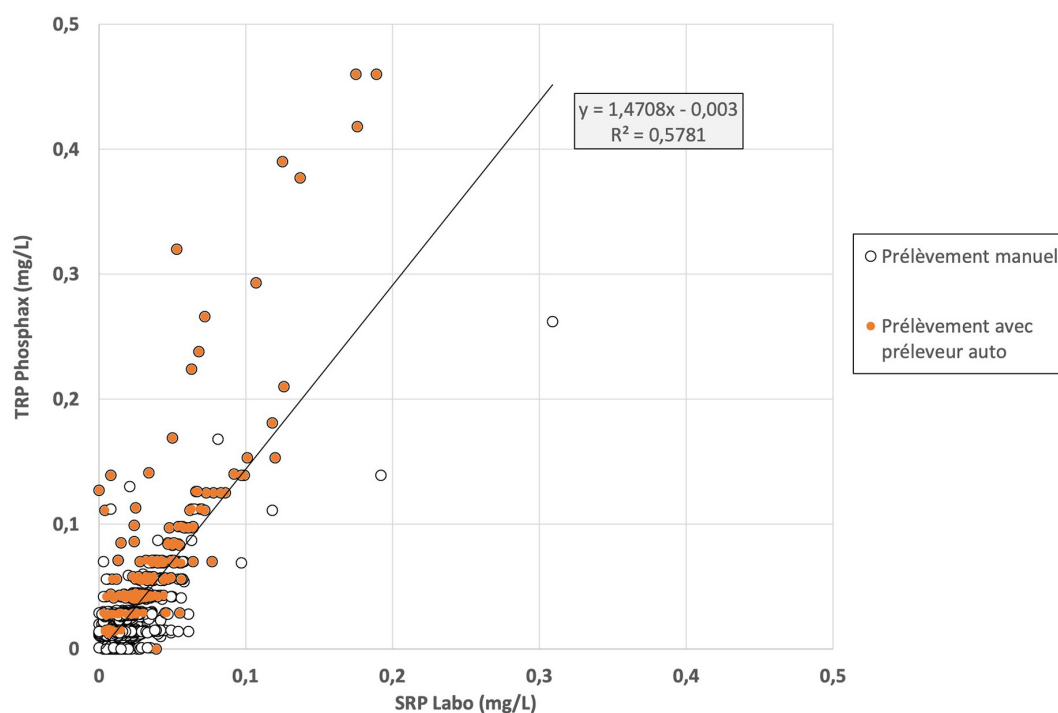


Figure 15. Relation entre les concentrations en P réactif mesurées au laboratoire et par l'analyseur Phosphax, d'avril 2016 à mars 2021



Dans la figure 15, nous avons distingué les données analysées au laboratoire après prélèvement manuel et filtration immédiate et après prélèvements automatiques et filtration différée, le temps de revenir sur site chercher les échantillons. On observe une estimation plus importante du TRP par rapport au SRP pour les échantillons prélevés avec le préleveur automatique et où la filtration est différée. L'hypothèse émise est une évolution des échantillons par précipitation ou adsorption du phosphore réactif soluble dans le préleveur avant leur filtration. Étant donné que TRP et SRP ne constituent pas exactement les mêmes formes de P, et étant donné la forte incertitude de mesure du SRP liée au stockage dans les flacons du préleveur automatique, la concordance moyenne à faible des mesures par les deux méthodes n'est pas un motif d'inquiétude.

### Comparaison des flux de phosphore mesurés

Un des objectifs du suivi des concentrations en phosphore mené sur l'ORE AgrHys est de calculer des flux, afin d'estimer les exports du bassin versant de Kervidy-Naizin et pour alimenter des bilans de matière à l'échelle du bassin versant. Ici, le calcul de flux a été réalisé annuellement en faisant le produit des concentrations en phosphore issues des deux méthodes étudiées par le débit enregistré toutes les minutes (Figure 16). L'estimation du flux est réalisée grâce

à l'équation (1) d'après Moatar et al (2005) :

$$F = \sum_{i=1}^{1440} C_i \cdot Q_i \cdot 60 \quad (1)$$

Où F est le flux en g/jr, Ci est la concentration au temps i en g/L, Qi le débit au temps i en L/s et le facteur 60 pour convertir le débit en L/min.

Les concentrations en phosphore mesurées au laboratoire ont une fréquence d'acquisition inférieure à celle du débit. Pour réaliser les calculs de flux nous avons interpolé linéairement toutes les minutes les chroniques de TP et de SRP mesurées au laboratoire. Cette interpolation linéaire ne permet pas de mesurer précisément le pic de concentration qui peut avoir lieu entre deux prélèvements. Par contre, la fréquence de prélèvements de 60 min permet de mesurer l'ensemble de la crue qui peut parfois durer plus de 24h. Concernant les concentrations en phosphore obtenues avec le Phosphax, on considère qu'au cours des 30 min séparant deux mesures, ces concentrations n'évoluent pas. Le calcul des flux instantanés a été réalisé chaque minute, en décalant de 30 minutes la mesure du Phosphax de la mesure de débit : équation (2).

$$F = \sum_{i=1}^{1440} C_{(i-30 \text{ min})} \cdot Q_i \cdot 60 \quad (2)$$



L'évolution et la variabilité interannuelle des flux de phosphore semble similaire quelle que soit la méthode utilisée (Figure 16). Par contre, le calcul des flux de phosphore montre une sous-estimation des flux calculés à partir des données laboratoire par rapport aux flux calculés à partir des données du Phosphax, et ce quelle que soit l'année hydrologique. En considérant la totalité des flux de 2016 à 2021, cette sous-estimation est de l'ordre de 27 % pour le TP et de 14 % pour le SRP par rapport au TRP. Si ces valeurs calculées vont dans le sens de ce que nous avons décrit dans la précédemment, il est plus surprenant d'observer un écart plus important pour le TP que pour le phosphore réactif. En débit de base (hors événements pluvieux), les concentrations en TRP et SRP sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{g/L}$ , avec une moyenne annuelle entre 19 et 28  $\mu\text{g/l}$  pour le TRP, et entre 8 et 26  $\mu\text{g/L}$  pour le SRP (Figure 16). Or, nous avons vu que le Phosphax avait une large gamme de mesures mais une précision plus faible que l'analyseur de laboratoire AQ2. Si les concentrations en débit de base sont faibles, elles représentent la majorité du temps et donc une part non négligeable des flux annuels.

Sur les cinq années de mesure on observe une variabilité interannuelle importante. Par exemple, entre l'année hydrologique 2018-2019 et 2019-2020, les flux de phosphore sont environ trois fois plus importants malgré un nombre de jours de mesure assez proche. Les conditions hydrométéorologiques peuvent expliquer cette variabilité, car elles influencent la capacité de transport du phosphore par la fréquence et l'ampleur des crues (Casanova, 2020).

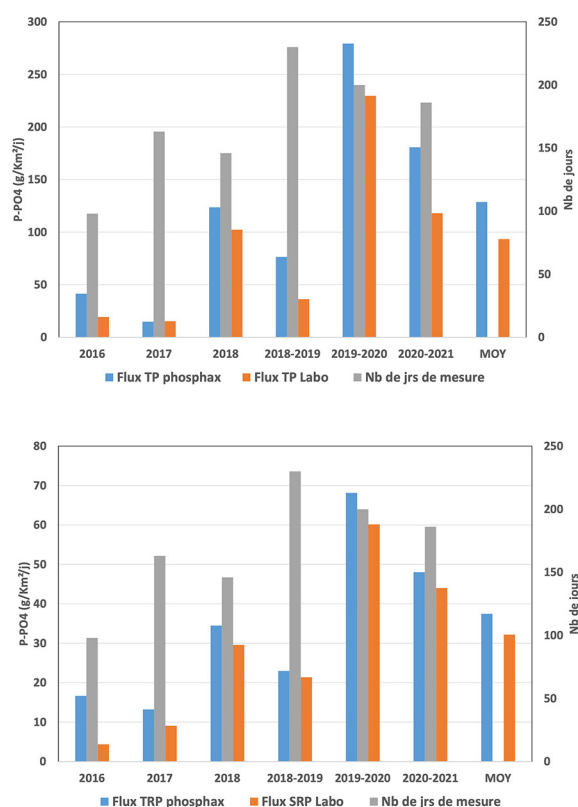
## Conclusion

L'objectif de ce travail était de comparer deux méthodes de suivi des concentrations en phosphore avec des stratégies d'échantillonnage différentes (méthode laboratoire vs méthode in situ) dans le bassin versant de Kervidy-Naizin.

Notre retour d'expérience montre que la méthode « laboratoire » présente une meilleure précision d'analyse pour les faibles concentrations. Toutefois, elle impose un temps de transfert des échantillons court pour préserver leur conservation, et un suivi des épisodes de crue difficile à mettre en œuvre systématiquement.

L'analyseur Phosphax, en revanche, présente de nombreux avantages dans le suivi des concentrations de phosphore en termes de fréquence et de constance. Il évite les temps de stockage variables des échantillons et permet un suivi

Figure 16. Distribution des flux de TP, TRP et SRP par année hydrologique



de l'ensemble des crues ainsi qu'une mesure plus précise des pics de concentration en phosphore. De plus, ce dispositif constitue un effort unique sur le suivi du phosphore en cours d'eau d'après la littérature au niveau national, avec quelques autres exemples étrangers (Mellander, 2015). Mais l'analyseur Phosphax présente aussi deux inconvénients majeurs i) sa dépendance par rapport aux réactifs du fabricant, dont la composition est tenue secrète et ii) son système d'enregistrement et de téléchargement des données peu évolué.

À ce stade, Il reste donc difficile de trancher quant à la justesse de l'une des deux méthodes par rapport à l'autre. D'où la nécessité de poursuivre le travail de comparaison des données acquises, avec notamment l'analyse d'échantillons de cours d'eau dans des conditions identiques et contrôlées avec les deux analyseurs AQ2 et Phosphax. ■

# Références

Casanova Gonzalès A. (2020). Caractérisation hydrique du phosphore par mesures à haute fréquence sur un bassin versant agricole. Rapport de stage M2. École et Observatoire des Sciences de la Terre (EOST).

Dorioz, J-M., Trevisan D. (2013). Le transfert diffus du phosphore dans les bassins agricoles : Ordres de grandeur, mécanismes, maîtrise. Ingénieries N° spécial p. 27 à 47.

Dupas, R. et al (2017). Les zones humides ripariennes, puits ou sources de phosphore dans les paysages agricoles ? Sciences Eau & Territoires. Article hors-série numéro 40.

Dupas R. (2015). Identification et modélisation des processus à l'origine des transferts de phosphore dissous dans un bassin versant agricole [Science des sols]. Agrocampus Ouest.

Fourrie L., Butler B., Castillon P., Hanocq D., Fougère M. et al. (2011). Le phosphore d'origine agricole : diagnostics et solutions pour limiter les transferts vers le milieu aquatique. Innovations Agronomiques, INRAE, 17, pp.15-32. fhal-01461053.

Fovet O., Ruiz L., Gruau G., Akkal N., Aquilina L., Busnot S., Dupas R., Durand P., Fauchoux M., Fauvel Y., Flécharde C., Gilliet N., Grimaldi C., Hamon Y., Jaffrezic A., Jeanneau L., Labasque T., Le Henaff G., Mérot P., Gascuel-Oudou C. (2018). AgrHyS : An Observatory of Response Times in Agro-Hydro Systems. Vadose Zone Journal, 17(1), 180066. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0066>.

Gu S, Gruau G, Dupas R, Jeanneau L. Evidence of colloids as important phosphorus carriers in natural soil and streamwaters in an agricultural catchment. J. Environ. Qual. 2020;49:921-932. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20090>.

Hach (2017). Guide de l'utilisateur : PHOSPHAX sigma. Édition 6.

Mellander P-E., Jordan P., Shore M., R. Melland A., Shortle G. (2015) Flow paths and phosphorus transfer pathways in two agricultural streams with contrasting flow controls. Hydrological processes. 29, 3504-3518 (2015). DOI: 10.1002/hyp.10415.

Milin S. (2012). Comparaison de deux méthodes spectrophotométriques de dosage de l'acide phosphorique. Application à des sols et des végétaux. Le Cahier des Techniques de l'INRA 2012 (77) n° 3.

Murphy P.N.C., Mellander P.E., Melland A.R., Buckley C., Shore M., Shortle G., Wall, D.P., Treacy M., Shine O., Mehan S., Jordan P. (2015) Variable response to phosphorus mitigation measures across the nutrient transfer continuum in a dairy grassland catchment. Agriculture, Ecosystems and Environment 207, 192-202. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.04.008>.

Nemery J. (2021). Phosphore et eutrophisation. Encyclopédie de l'Environnement. [en ligne ISSN 2555-0950] url : <https://www.encyclopedie-environnement.org/eau/phosphore-et-eutrophisation/>.

Moatar F., Meybeck M. (2005). Compared performances of different algorithms for estimating annual nutrient loads discharged by the eutrophic River Loire. Hydrological Processes. 19, 429-444. DOI: 10.1002/hyp.5541.

Molénat J., Dorioz J.M., Gascuel C., Gruau G. (2011). Les pollutions de l'eau dans les bassins versants agricoles : natures, sources et mécanismes de transfert. Terri'Eau - Agro-Transfert Bretagne.

Pezet F. (2014). Bilans et transferts de phosphore dans le bassin versant du lac du Bourget : caractérisation, interprétation et modélisation des flux. Biodiversité. Université de Grenoble.

Pinay G., Gascuel C., Ménesguen A., Souchon Y., LeMoal M., Levain A., Étrillard C., Moatar F., Pannard A., Souchu P (2018). L'eutrophisation. Manifestations, causes, conséquences et prédictibilité. Éditions Quæ (France), 176 pages.



Cet article est publié sous la licence Creative Commons (CC BY-SA). <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Pour la citation et la reproduction de cet article, mentionner obligatoirement le titre de l'article, le nom de tous les auteurs, la mention de sa publication dans la revue « NOV'AE », la date de sa publication et son URL.