

# Estimation des formes du phosphore dans la rivière Venoge en crue

Estimation of forms of phosphorus in the Venoge River during storm events

---

L. ZHANG, D.J. GREGOR, J.P. VERNET

---

## RÉSUMÉ

Des échantillons d'eau de rivière ont été prélevés près de l'embouchure de la Venoge, affluent du Léman, au cours de cinq crues survenues entre octobre 1986 et novembre 1987. Les échantillons ont été extraits de grands volumes d'eau à l'aide d'une centrifugeuse à débit continu. La concentration de matières en suspension, et les formes du phosphore de ces échantillons ont été dosés. L'interprétation de ces données, basée sur une méthode de régression progressive, montre que la concentration en phosphore particulaire total peut être estimée par deux paramètres, la fraction de suspensions supérieure à  $63 \mu\text{m}$  et la concentration en phosphore réactif dissous. Par ailleurs, puisqu'il existe des relations statistiques entre le phosphore particulaire total et les autres formes du phosphore particulaire, il est possible d'évaluer la concentration de ces dernières (formes de phosphore apatitique, non apatitique, organique et inorganique). Le phosphore total dissous peut être pareillement estimé en fonction du phosphore réactif dissous. L'estimation des formes du phosphore et ainsi que celle de leur charge en crue peut donc se faire même lorsque le volume des échantillons est limité, c'est-à-dire, lorsque la

quantité de matières en suspension n'est pas suffisante pour l'analyse de toutes les formes du phosphore particulaire.

Mots clés : *Formes du phosphore, rivière, crues, modélisation.*

## SUMMARY

In order to gain a better understanding of phosphorus transport in a storm-dependent river system, water samples were collected near the mouth of the River Venoge, Switzerland, during five storm events between October 1986 and November 1987. Suspended sediment (SS) was extracted from large-volume water samples by continuous flow centrifugation. Soluble and particulate forms of phosphorus were subsequently analysed with the centrifuged and filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ) waters, and freeze-dried SS in a < 63  $\mu\text{m}$  fraction.

However, the sampling usually performed at more than 4-hour intervals could not guarantee that no information had been missed, for example, the instantaneous fluctuation of soluble reactive phosphorus (SRP) during the events. Although more frequent sampling using an auto-sampler is feasible, the small volume of raw water cannot provide sufficient sediment for all the analyses of phosphorus forms. Thus, it would be useful to find a model capable of estimating phosphorus concentration in different forms, whenever the present measurements are not possible.

A multivariate progressive analysis of the measured phosphorus data set shows that total particulate phosphorus (TPP) concentration can be estimated as a function of two parameters, the percentage of a SS fraction coarser than 63  $\mu\text{m}$  and the SRP concentration measured in filtered water. On the other hand, general statistical relationships exist between the various forms of phosphorus. Total soluble phosphorus (TSP) is dependent upon SRP. Organic phosphorus (OP) and non-apatite inorganic phosphorus (NAIP) can be approximately assessed from TPP, measured or calculated. Then, apatite phosphorus (AP), inorganic phosphorus (IP) and total phosphorus in raw water can be calculated by means of summation/subtraction operations.

Modelling is apparently suitable to the storm events during which only a limited volume of water samples could be collected. It also provides a rapid way to estimate the partitioning of phosphorus loads in high flow periods of the river system, thereby reducing the field and laboratory work required.

Key-words : *Phosphorus forms, river, flooding, storms, modelling.*

## INTRODUCTION

Le phosphore transporté par une rivière se sépare à l'analyse en formes dissoutes (approchées par une filtration) et particulaires. Les formes en solution sont le phosphore réactif dissous (PRD) et le phosphore total dissous (PTD), alors que le phosphore total particulaire (PTP), le phosphore organique (PO), le phosphore inorganique (PI), le phosphore apatitique (PA) et le phosphore inorganique non-apatitique (PINA) représentent les formes particulaires. Il a été démontré que les concentrations en phosphore dans les rivières dépendent du débit instantané et de la charge de matières en suspension (MS) (JOHNSON *et al.*, 1976 ; GUILLAUD, 1983). L'étude de la concentration, de la distribution et de la fluctuation de plusieurs formes du phosphore en période de crues permet une meilleure compréhension du caractère géochimique du phosphore dans les rivières. Les spécialistes en environnement s'intéressent plus particulièrement à la fraction biodisponible du phosphore (PBD), définie généralement comme la somme de PRD et de PINA, car elle reflète l'influence réelle du phosphore sur l'écosystème aquatique (WILLIAMS *et al.*, 1980 ; LOGAN, 1982).

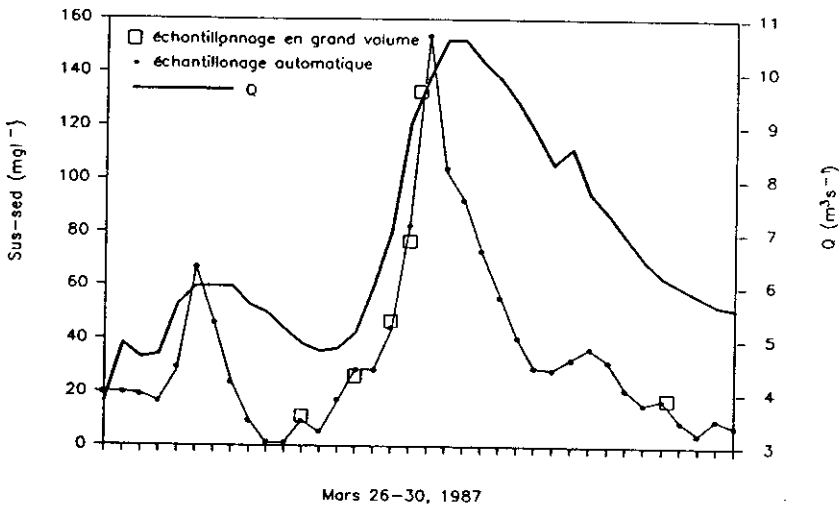


Figure 1. - Exemple de débit à la concentration des matières en suspension pour une crue échantillonnée au cours de cette étude.

Figure 1. - An example of discharge and suspended sediment concentrations for a storm event sampled as part of this study.

Pour mieux comprendre le transport du phosphore dans une rivière dont le débit dépend fortement des précipitations, au cours des deux dernières années, de grands volumes d'eau ont été échantillonnés dans la Venoge (Vaud, Suisse) en période de crue. Les formes du phosphore dans ces échantillons ont été analysées afin d'étudier leur comportement vis-à-vis des variations du débit. Cependant, la fréquence d'échantillonnage, 4 heures ou plus, ne permet pas toujours de saisir toute l'information,

par exemple en ce qui concerne les fluctuations instantanées du PRD (figure 1). Bien qu'un échantillonnage à intervalles plus fréquents soit réalisable en utilisant un échantillonneur automatique, le faible volume d'eau alors récolté ne fournit pas suffisamment de matières en suspension pour l'analyse de toutes les formes du phosphore. L'estimation de la concentration des formes du phosphore peut donc être utile lorsqu'il n'est pas possible de mesurer la concentration réelle. Le présent article a pour objet l'estimation des formes du phosphore, basée sur des méthodes statistiques de régression.

---

## PRÉLÈVEMENTS ET ANALYSES

---

La Venoge est un des affluents principaux de la rive Suisse du lac Léman. Elle prend sa source au pied de la chaîne du Jura, et la surface de son bassin versant totalise 235 km<sup>2</sup>. Les précipitations atmosphériques et la fonte des neiges au printemps sont ses principales sources d'alimentation. Le lieu d'échantillonnage, Ecublens-les-Bois, où se trouve une station hydrologique jaugeante, est à 4,7 km de son embouchure. Depuis 1979, le débit moyen annuel enregistré à cette station est de 4,76 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

C'est 37 échantillons qui ont été prélevés au cours de cinq crues survenues entre octobre 1986 et novembre 1987. Les échantillons récoltés à l'aide d'une pompe immergée, ont été filtrés sur un tamis en nylon de 63 µm avant d'être centrifugés au moyen d'une centrifugeuse Westphalia à débit continu de 51 mn<sup>-1</sup>. Un minimum de 30 litres d'eau est nécessaire pour obtenir une quantité suffisante de matières en suspension. Des échantillons d'eau centrifugée et d'eau filtrée ont été également prélevés.

La conservation des eaux centrifugées et filtrées (0,45 µm) se fait à une température de 4° C. La MS > 63 µm, provenant du tamis, et celle < 63 µm, retenue dans les bols de la centrifugeuse, ont été lyophilisées afin de déterminer MS total (mg l<sup>-1</sup>) et d'analyser les formes du phosphore particulaire, le carbone organique (C-org., %), le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>, %) et l'azote total (N-tot, %) dans le sédiment < 63 µm.

Le PRD (ug l<sup>-1</sup>) a été analysé dans l'eau filtrée et le PTD (ug l<sup>-1</sup>) dans l'eau centrifugée d'après la méthode de HARWOOD *et al.* (1969). Les dosages du PTP, PO, PI, PA, PINA (mg kg<sup>-1</sup>) ont été effectués selon le procédé utilisé en routine à l'Institut F.A. Forel de l'Université de Genève, modifié d'après la méthode de WILLIAMS *et al.* (1976) (figure 2). Signalons que dans cette étude le PTD a été dosé dans l'eau centrifugée, il devrait donc être équivalent au phosphore total soluble de l'eau filtrée et additionné du phosphore des particules qui n'ont pas été retenues dans la centrifugeuse. Le phosphore total (PT, mg kg<sup>-1</sup>) dans l'eau de la rivière s'exprime par la somme du PTD et du PTP (PT = PTD + PTP).

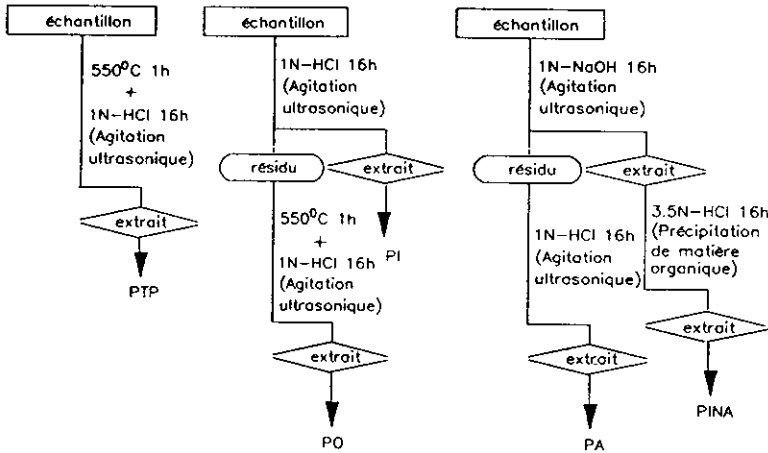


Figure 2. - Spécification des formes du phosphore.

Figure 2. - Particulate phosphorus fractionation scheme.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 1. Relations entre les formes du phosphore

Des relations linéaires existent entre les diverses formes du phosphore, comme illustré par la figure 3 pour PO - PTP, PINA - PTP et PTD - PRD. La concentration en PINA semble ne pas suivre la même tendance d'augmentation que celle du PTP. Une rupture de pente se produit pour une concentration voisine de  $1450 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ainsi deux lignes de régression de PINA - PTP ont dû être employées pour exprimer cette relation. L'intérêt de ces relations dans l'estimation des formes du phosphore est apparent du fait que  $PA = PTP - (PO + PINA)$ ,  $PI = PA + PINA$  et  $PT = PTD + PTP$ . Si l'on admet ces relations linéaires inter-formes, il est évident que, avec PTP mesuré ou estimé, il est possible d'en déduire les différentes formes du phosphore particulaire. En obtenant de cette manière une estimation du PINA et en mesurant le PRD, il est aussi possible d'estimer la concentration du PBD.

### 2. Estimation du PTP et des formes du phosphore

La régression multivariante est une méthode statistique qui recherche les relations entre différentes variables de manière à construire quantitativement une expression mathématique (l'équation d'une régression) entre une variable (dépendante) et les autres (indépendantes). La régression progressive dérive de l'analyse multivariante. En utilisant la méthode de régression progressive (WANG, 1982), certaines variables indépendantes significatives impliquées dans l'expression mathématique peuvent être sélectionnées parmi toutes les nombreuses variables concernées. Elles peuvent ensuite être reliées à la variable dépendante.

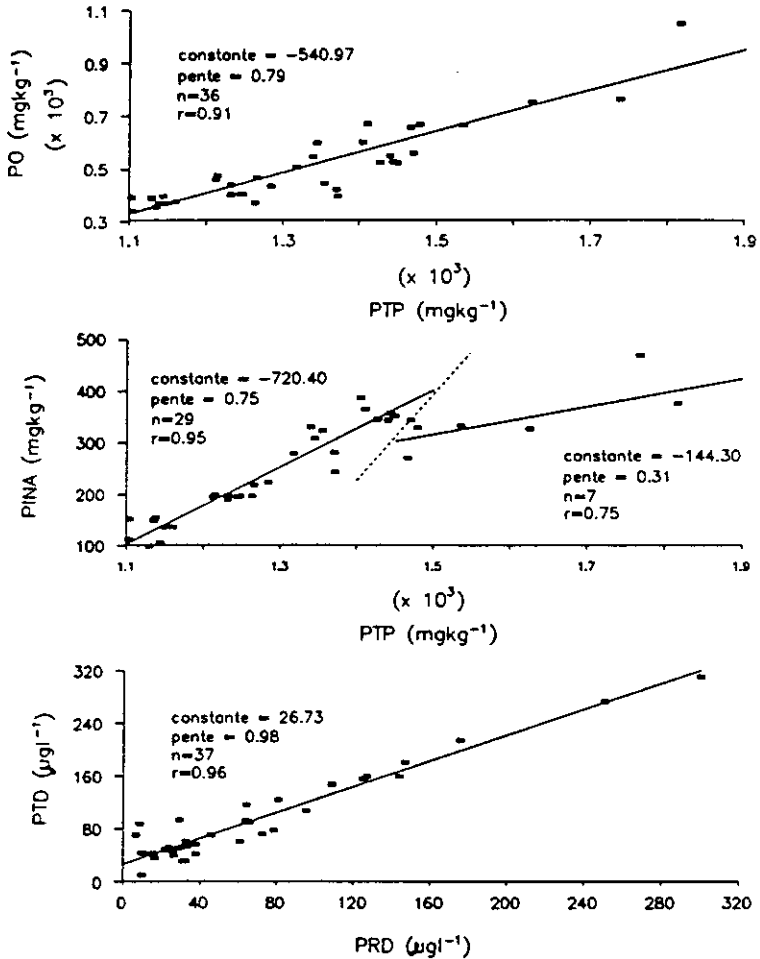


Figure 3. - Relations entre les formes du phosphore pour la Venoge.

Figure 3. - Relationships between the phosphorus forms for the Venoge River.

Le choix de ces variables significatives dans l'analyse progressive, est accompli par un programme d'itération avec l'ordinateur qui introduit ou rejette les variables les unes après les autres. L'introduction ou le rejet d'une variable indépendante dépend d'un test-F basé sur la somme des carrés des déviations dues à la régression (U) et à l'erreur résiduelle (Q). La variable sera impliquée dans l'équation si elle est significative pour la définition de la variable dépendante. Il est possible que l'une des variables acceptées précédemment, par exemple  $x_i$ , devienne moins significative qu'une variable introduite par la suite. En supposant que l'une des variables introduites soit rejetée, si la diminution de la déviation de régression occasionnée par le rejet de  $x_i$ , est supérieure à la valeur-F critique,  $x_i$  doit être gardée dans l'équation au lieu d'être rejetée. Lorsqu'il est certain, à chaque fois, qu'aucune des variables de l'équation ne doit être rejetée, une nouvelle

variable est introduite, et l'analyse continue de la manière décrite ci-dessus. Quand les variables indépendantes significatives sont identifiées, les facteurs de la régression multivariante sont donc déterminés, le coefficient de corrélation complexe (R), et la déviation standard résiduelle (S) d'après la régression sont calculés. Le schéma du programme informatique de cette analyse est représenté sur la figure 4.

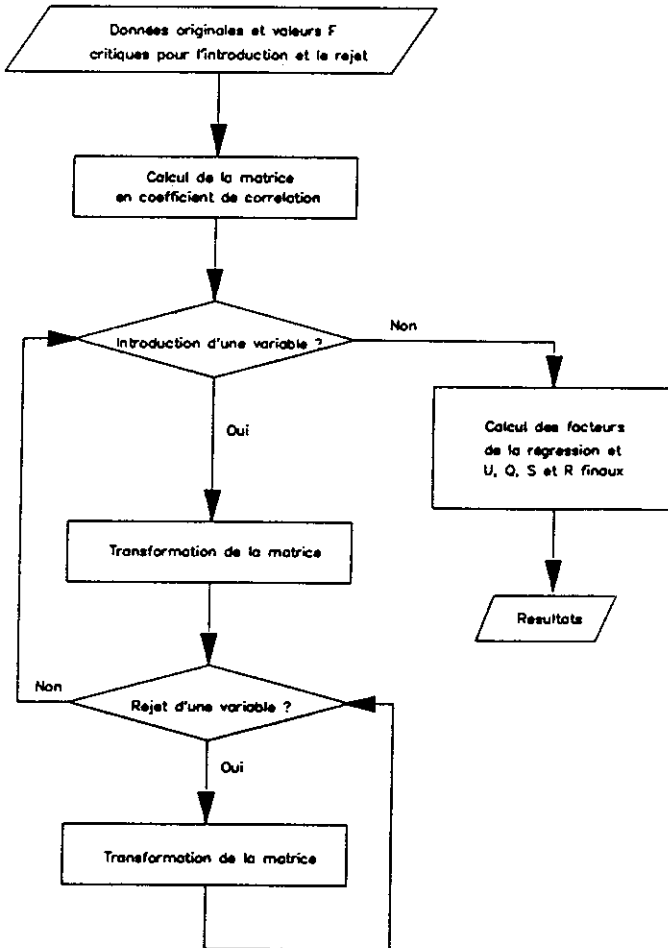


Figure 4. - Schéma informatique pour la régression progressive.

Figure 4. - Computer scheme of the progressive regression procedure.

Le PTP mesuré a été considéré comme la variable dépendante dans cette régression progressive. Les variables indépendantes comprenaient les mesures de la MS < 63 et > 63  $\mu\text{m}$ , le pH, le C-org., le  $\text{CaCO}_3$ , le N-tot, le PRD, ainsi que leurs transformations mathématiques telles que les fonctions exponentielles, logarithmiques, triangulaires et les pourcentages. Les variables sont sélectionnées par la procédure d'analyse

progressive. Il en résulte que le PTP peut être exprimé en fonction du PRD et du terme  $(MS > 63 / MS \text{ tot})^{-1/2}$  avec un degré de signification de 95 %. Le tableau 1 montre les résultats de cette régression. Les mesures originales des variables indépendantes sélectionnées, c'est-à-dire PRD et  $(MS > 63 / MStot)^{-1/2}$ , les valeurs du PTP, mesurées et calculées sont figurées dans le tableau 2 et représentées sur la figure 5. L'erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées est généralement inférieure à  $\pm 10$  %, sauf pour deux points dont l'erreur relative est - 15,8 % et - 12,6 %. Par la figure 5, la ligne pointillée représente la relation attendue 1:1 (le PTP calculé étant équivalent au PTP mesuré), alors que le trait plein montre la relation réelle entre le PTP calculé (PTP-cal) et le PTP mesuré (PTP-mes). Il est clair que la fonction sur-estime légèrement les faibles concentrations de PTP et a tendance à sous-estimer les fortes concentrations.

Tableau 1. - Résultats de la régression progressive.

Table 1. - Results of the progressive regression.

Equation de régression	$PTP = 1093.068 + 453.391 \left( \frac{MS > 63}{MStot} * 100 \right)^{-1/2}$			
	$+ 1.724 (PRD)$			
	$\langle 2 \rangle$			
R complexe :	0.93			
Dév-std de surplus :	69.91			
Source de variance	Degrés de liberté	Valeur-F	F(f1,f2) critique $\alpha = 0.05$	Significa- tion
Déviations régressives (U)	2 (f1)	108.09	3.28	Forte
$\langle 1 \rangle$	1 (f1)	31.55	4.13	Forte
$\langle 2 \rangle$	1 (f1)	69.87	4.13	Forte
Déviations résiduelles (Q)	34 (f2)			

L'équation régressive (tableau 1) est très significative si l'on ne prend pas en compte les deux points encadrés (figure 5). La contribution du PRD et de  $(MS > 63 / MStot)^{-1/2}$  à cette équation est tout particulièrement significative, indiquant que ces deux variables sont essentielles pour estimer le PTP. L'importance de  $(MS > 63 / MStot)^{-1/2}$  à la prédiction du PTP peut être expliquée par la différence entre la surface des particules et le phosphore lié au sédiment. Ainsi que l'ont noté FORSTNER et WITTMANN (1979) et ONGLEY *et al.* (1982), la surface et son corollaire, la concentration du phosphore particulaire, sont inversement proportionnelles au diamètre moyen du sédiment. Ainsi, quand la



quantité de sédiment > 63  $\mu\text{m}$  augmente par rapport à la quantité totale de sédiment, généralement lorsque le débit monte, la surface relative par unité de volume décroît, et la concentration du PTP diminue. Le PRD a une influence directe sur cette relation complexe qui exprime, dans une certaine mesure, la distribution géochimique et l'équilibre dynamique du phosphore dans la rivière entre les phases que l'on trouve dans l'eau et celles liées au sédiment. Ceci est conditionné par la constante d'équilibre d'absorption/désorption du phosphore.

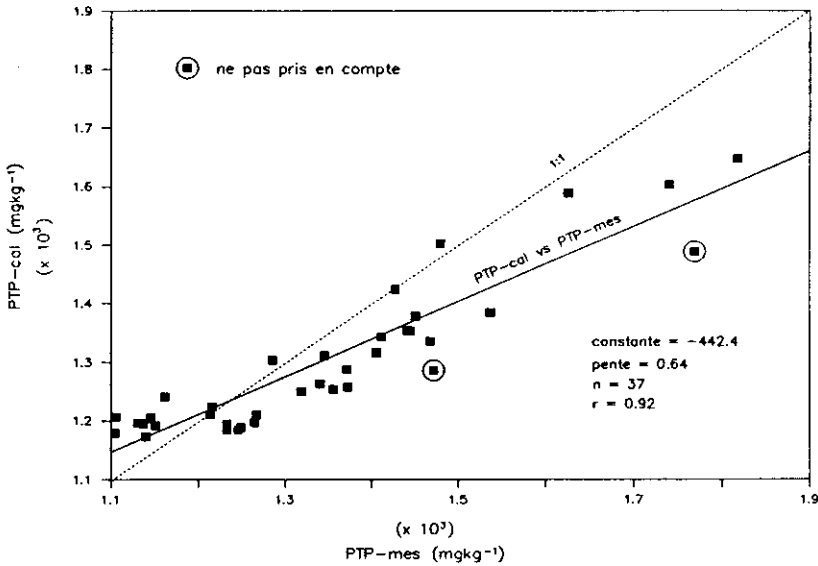


Figure 5. - Comparaison du PTP calculé en fonction de PTP mesuré pour la Venoge.

Figure 5. - Comparison of calculated TPP vs measured TPP for the Venoge River.

Si l'on accepte qu'il est possible de trouver une approximation de PTP, les autres formes du phosphore peuvent également être estimées en utilisant les relations linéaires mentionnées ci-dessus. Les concentrations en PO et PINA de tous les échantillons ont été réévaluées à partir des facteurs de régression linéaire et du PTP estimé. En considérant que les mesures du PO et du PINA dans ces échantillons sont fiables, le "Student T-test" et " $\chi^2$ -test" sont utilisés pour examiner si les concentrations estimées et les précisions de l'estimation du PO et du PINA sont significativement différentes des séries mesurées. Le tableau 3 donne les résultats de la comparaison. Les moyennes des différences entre valeurs mesurées et estimées pour le PO et le PINA sont inférieures à zéro alors que l'on devrait avoir zéro. Ceci est probablement dû à une sous-estimation du PTP.

Même si les estimations successives telles qu'elles ont été faites ici ne sont pas tout à fait satisfaisantes, elles sont nécessaires en l'absence des données mesurées. Cette modélisation convient aux crues lorsque le volume des échantillons est limité. Elle fournit aussi un moyen rapide d'estimation des formes du phosphore et de leur charge en

crue, faisant gagner beaucoup de temps aussi bien sur le terrain qu'au laboratoire.

Tableau 2. - Valeurs mesurées des variables indépendantes (MS et PRD) et comparaison entre le PTP mesuré et calculé.

Table 2. - Measured values of the independent variables (SS and SRP) and the comparison of measured and calculated TPP.

Date	*MS (-1/2)	PRD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	PTP-mes ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	PTP-cal ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	err.rel. (%)
1 23 oct. 86	0.307	144.3	1450	1378	- 4.94
2 "	0.583	65.95	1427	1425	- 0.14
3 "	0.316	250.4	1768	1489	- 15.80
4 "	0.362	95.58	1441	1354	- 6.02
6 25 oct. 86	0.459	300.1	1739	1603	- 7.83
6 17 déc. 86	0.831	176.1	1817	1648	- 9.33
7 "	0.813	125.4	1625	1589	- 2.23
8 "	0.576	147.5	1479	1503	1.64
9 "	0.358	127.2	1536	1384	- 9.88
10 "	0.329	109.2	1444	1353	- 6.30
11 "	0.243	81.00	1471	1286	- 12.58
12 "	0.201	64.08	1318	1250	- 5.15
13 "	0.184	46.03	1215	1224	0.76
14 20 déc. 86	0.233	10.23	1213	1211	- 0.20
15 27 mar. 87	0.465	30.08	1467	1336	- 8.94
16 "	0.331	13.44	1372	1258	- 8.28
17 "	0.367	26.68	1371	1288	- 6.06
18 "	0.266	38.14	1355	1254	- 7.48
19 "	0.153	32.59	1264	1197	- 5.31
20 30 mar. 87	0.238	38.14	1161	1241	6.89
21 19 jun. 87	0.402	26.51	1285	1303	1.44
22 "	0.157	11.42	1248	1188	- 4.78
23 "	0.161	17.07	1245	1185	- 4.82
24 "	0.156	29.66	1232	1195	- 3.00
25 3	0.150	33.90	1130	1197	5.90
26 "	0.133	24.15	1104	1179	6.82
27 "	0.153	9.20	1139	1173	3.01
28 "	0.206	7.00	1136	1195	5.20
29 "	0.180	15.97	1150	1192	3.68
30 22 Jun. 87	0.206	16.91	1145	1205	5.25
31 13 nov. 87	0.407	64.47	1411	1344	- 4.77
32 "	0.316	78.6	1405	1317	- 6.29
33 "	0.210	72.78	1340	1263	- 5.75
34 "	0.342	61.14	1345	1311	- 2.52
35 "	0.182	32.71	1266	1210	- 4.40
36 "	0.179	31.04	1105	1207	9.22
37 14 nov. 87	0.177	10.43	1232	1185	- 3.79
Moyen			1347	1301	- 2.89

\*MS =  $\text{MS} > 63 / \text{MS-tot}$  en pourcentage.

Tableau 3. - Moyennes des différences entre les valeurs mesurées et calculées et tests de signification pour le PO et le PINA.

Table 3. - Mean of the differences between measured and calculated values and significance tests for OP and NAIP.

	PO	PINA
Moyenne de la différence entre les valeurs mesurées et calculées	- 23.87	- 17.01
Valeur T	1.83	1.76
Valeur $\chi^2$	24.59	24.43
Degrés de liberté (f)	35	35
Niveau de signification ( $\alpha$ )	0.05	0.05
Critique-T ( $\alpha$ , f)	2.03	2.03
Critique- $\chi^2-1$ ( $\alpha$ , f)	16.67	16.67
Critique- $\chi^2-2$ ( $\alpha$ , f)	47.26	47.26
Différence non significative		

## CONCLUSIONS

Les analyses et discussions ci-dessus ont montré que l'estimation des formes du phosphore est possible pour les échantillons de faible volume d'eau de la Venoge. Le PTD et le PTP peuvent être déterminés à partir des concentrations de PRD et MS. L'estimation des autres formes du phosphore particulaire est basée sur le PTP, soit sur la valeur réelle si elle est connue, soit sur la valeur estimée par un processus de régression progressive. Ces relations ou estimations doivent être testées plus avant, en utilisant des données indépendantes pour la Venoge. Le problème de l'erreur cumulative dans les calculs doit être aussi considéré avec une attention toute particulière en fonction de données recueillies et du but poursuivi.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier la CIPEL (Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman contre la pollution) pour l'appui financier direct pour ce travail, et Mademoiselle W. Stryjenska ainsi

que tout le personnel de l'Institut F.A. Forel, Université de Genève pour leur assistance lors de l'échantillonnage. Nous remercions aussi particulièrement Mademoiselle V. Gandais pour la correction complète de la version française du texte.

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- FORSTNER U., WITTMANN G.T.W. (1979). Metal Pollution in the Aquatic Environment. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*, 486 pp.
- GUILLAUD J.F. (1983). Les flux de sels nutritifs dans l'estuaire de la Seine (France) ; Rôle et importance du bouchon vaseux au cours du mélange estuarien. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40 (Suppl. 1) : 180-187.
- HARWOOD J.E., STEENDEREN R.A. van, KUHN A.L. (1969). A rapid method for orthophosphate analysis at high concentrations in water. *Water Res.*, 3 : 417-423.
- JOHNSON A.H., BOULDIN D.R., GOYETTE E.A., HEDGES A.M. (1976). Phosphorus Loss by Stream Transport from a Rural Watershed : Quantities, Process and Sources. *J. Environ. Qual.*, 5 (2) : 148-157.
- LOGAN T.J. (1982). Mechanisms for Release of Sediment-bound Phosphate to Water and the Effects of Agricultural Land Management on Fluvial Transport of Particulate and Dissolved Phosphate. *Hydrobiologia*, 92 : 519-530.
- ONGLEY E.D., BYNOE M., PERCIVAL J.B. (1982). Physical and Geochemical Characteristics of Suspended Solids, Wilton Creek, Ontario. *Hydrobiologia*, 91 : 41-57.
- WANG X.R. (1982). Multivariate Statistical Analyses of Geological Data. *Scientific Publishing House (China)* (in Chinese), 518 pp.
- WILLIAM J.D.H., JAQUET J.M., THOMAS R.L. (1976). Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.*, 33 : 413-429.
- WILLIAM J.D.H., SHEAR H., THOMAS R.L. (1980). Availability to Scenedesmus Quadricanda of Different Types of Phosphorus in Sedimentary Materials from the Great Lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 25 (1) : 1-11.