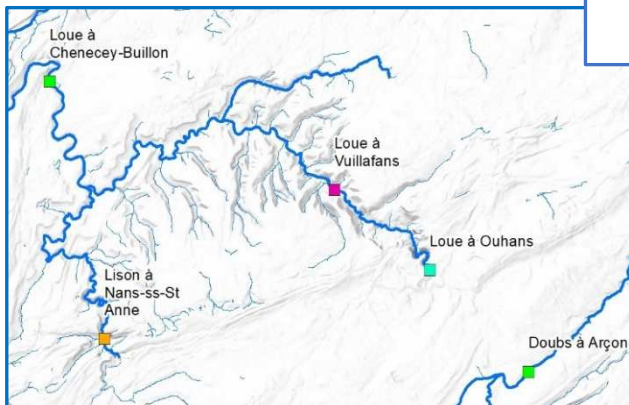
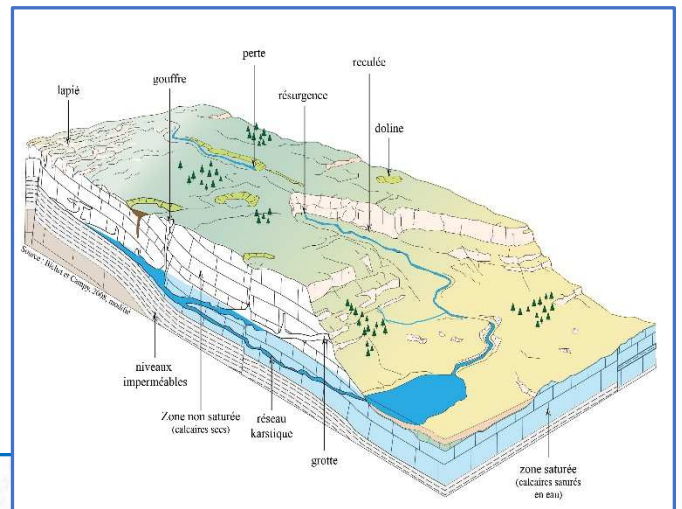


Réseau Quarstic

QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rIvières Comtoises

Retour d'expérience sur les aspects méthodologiques
d'un réseau de suivi de la qualité des cours d'eau à
haute-fréquence



Partenaires techniques et financiers



Table des matières

1	Introduction : pourquoi ce retour d'expérience	5
2	Qu'est-ce que le réseau QUARSTIC ?	7
2.1	Contexte et pilotage des suivis	7
2.2	Les objectifs initiaux du réseau Quarstic	8
2.3	Le dispositif d'acquisition de données et ses évolutions	9
2.3.1	Localisation des stations de mesure	9
2.3.2	Instrumentation, prélèvements et programme analytique	10
2.3.3	Procédures sur le terrain et en laboratoire	13
2.3.4	Bancarisation des données	15
3	Démarches de contrôle des données issues des préleveurs automatiques	16
3.1	Cohérence des données issues des préleveurs automatiques	16
3.1.1	Ammonium : constats effectués par le BRGM en phase 1 du réseau	16
3.1.2	Confrontation des données des préleveurs automatiques Quarstic aux données d'autres réseaux de mesure	17
3.1.3	Cohérence des données Quarstic dans le temps	25
3.1.4	Tests in situ réalisés	28
3.2	Analyse d'épisodes particuliers influençant les résultats	40
3.2.1	Problématique d'aspiration d' <i>Elmidae</i> en 2022 à Chenecey-Buillon	40
3.2.2	Problématique particulière à la station d'Arçon : influence des dysfonctionnements du poste de relevage de la STEP	40
3.3	Recherches sur l'origine des difficultés rencontrées	46
3.3.1	Bilan des constats et premières hypothèses	46
3.3.2	Synthèse bibliographique sur les facteurs influençant l'étude des concentrations en matières phosphorées	47
3.3.3	Confrontation du protocole Quarstic aux prérequis d'un suivi des matières phosphorées	56
3.3.4	Conclusions sur la qualification des paramètres problématiques	60
3.4	Bilans des données mobilisables issues des préleveurs automatiques.	61
3.5	Bilan des données mobilisables issues des échantillons manuels	63
4	Contrôle des données issues des sondes MS5	66
4.1	Processus de contrôle des données	66
4.2	Contraintes liées au matériel et à sa maintenance :	68
4.3	Constats lors du contrôle des données :	69
4.3.1	Utilisation de la fonction de validation automatique :	69
4.3.2	Utilisation des données de contrôle de la sonde portative :	70
4.3.3	Influence de l'encrassement en période d'instabilité hydrologique sur l'oxygénation, le pH et la conductivité :	71
4.3.4	Une difficulté de contrôle de la turbidité :	74
4.4	Bilan des données mobilisables issues des sondes MS5	77
5	Retour d'expérience de l'utilisation de la sonde spectrométrique	80
5.1	Analyse de la fiabilité de la sonde spectrométrique (BRGM)	80
5.2	Données mobilisables	81
6	Bibliographie	83

Table des illustrations

Figure 1 : Chronologie des démarches entreprises sur le bassin de la Loue.....	7
Figure 2 : Schéma synoptique du réseau Quarstic et acteurs impliqués	7
Figure 3 : Evolution des stations du réseau Quarstic, situation 2023	10
Figure 4 : Médiane et P90 des NO3 obtenus via 3 dispositifs de mesure sur la Loue à Chenecey-Buillon. A noter en 2016 l'absence de données GBM, l'usine AEP ayant été fermé pour travaux.	19
Figure 5 : Comparaison entre résultats NO3 GBM et CD25 sur la Loue à Chenecey-Buillon.....	20
Figure 6 : Comparaison entre résultats NO3 Quarstic et CD25 à Chenecey-Buillon	21
Figure 7 : Comparaison entre résultats NO3 Quarstic et GBM à Chenecey-Buillon.....	21
Figure 8 : Médiane et P90 des PO4 obtenus via 3 dispositifs de mesure sur la Loue à Chenecey-Buillon. A noter en 2016 l'absence de données GBM, l'usine AEP ayant été fermé pour travaux.	22
Figure 9 : Comparaison entre résultats NO3 GBM et CD25 sur la Loue à Chenecey-Buillon.....	23
Figure 10 : Comparaison entre résultats PO4 Quarstic et CD25 à Chenecey-Buillon	24
Figure 11 : Comparaison entre résultats PO4 Quarstic et GBM à Chenecey-Buillon	24
Figure 12 : Distribution et statistiques des résultats de PO4 à Chenecey selon les différentes méthodes successives employées.	26
Figure 13 : Chronique des concentrations en PO4 pour le réseau QUARSTIC et le suivi GBM	27
Figure 14 : Contexte hydrologique des tests effectués en 2020.....	30
Figure 15 : Exemple du Phosphore total et de 2 des couples testés : résultats des échantillons référence (M1 J+1) et tests correspondant aux conditions d'acidification de prélèvements basses eaux (F4) et hautes eaux (F6) et 3 jours de stabulation	31
Figure 16 : Synthèse des résultats du test sur le Phosphore total avec indicateur MAPE.....	31
Figure 17 : Comparaison des données issues des préleveurs automatiques aux données issues des prélèvements manuel de contrôle. Exemple des NO3.....	34
Figure 18 : Comparaison des données issues des préleveurs automatiques aux données issues des prélèvements manuels de contrôle. Exemple des PO4	35
Figure 19: Protocole et conditions hydrologiques du test de janvier 2023 (données Hydroportail)	36
Figure 20 : Comparaison des concentrations en MES selon deux modalités de prélèvement.....	37
Figure 21 : Comparaison des concentrations en Ptot et PO4 selon les modalités de prélèvement et conservation testées en janvier 2023.....	38
Figure 22 : Doubs à Arçon, données des échantillons manuels hebdomadaires. Zoom sur une période de dysfonctionnement du poste de relevage et exemples de quelques paramètres	42
Figure 23 : Chronique des concentrations d'ammonium (NH4) sur le Doubs à Arçon de janvier 2018 à août 2023	44
Figure 24 : Chronique des concentrations de phosphore total (Ptot) et d'orthophosphates (PO4) sur le Doubs à Arçon de janvier 2016 à août 2023. La flèche rouge indique l'épisode de dysfonctionnement du poste de relevage qui a pu être étudié.....	45
Figure 25 : spéciation du phosphore total avec une limite entre phase dissoute et particulaire fixée à 0,45 µm (source : PEZET 2014). Sont encadrées les deux formes analysées dans le cadre du réseau Quarstic	48
Figure 26 : Test d'acidification des échantillons (source : CHARLIER et al 2018).....	59
Figure 27 : Nitrates : Données qualifiées de correctes acquises par préleveurs automatiques exprimées en nombre de données par mois.....	62
Figure 28: Chronique et volume de données MES validées par le BRGM et le Département dans le cadre du réseau Quarstic	63
Figure 29 : Chronique et volume de données NH4 validées par le BRGM et le Département dans le cadre du réseau Quarstic	63
Figure 30 : Exemple des phosphates, chronique de données qualifiées de correctes suite à la réalisation de prélèvements manuels hebdomadaires standards.....	64
Figure 31: Chronique et volume de données NKJ validées par le BRGM et le Département dans le cadre du réseau Quarstic.....	65
Figure 32 : Exemple de résultat de pré filtrage automatique pour une chronique d'oxygénation en haut et de conductivité en bas. Les valeurs identifiées par le filtrage automatique figurent en orange, indiquant qu'outre les valeurs aberrantes identifiées, d'autres valeurs nécessite une expertise complémentaire.	67
Figure 33 : Chronique de pH du Doubs à Arçon interrompue par des pannes. A noter les mesures de contrôle parfois peu cohérentes.....	69
Figure 34 : Période de faible concordance entre données en continu de la sonde MS5 et mesures de contrôle ponctuelles issues d'une sonde portative (5 mesures concordantes sur 16 mesures communes).	70
Figure 35 : Influence d'un pic de débit sur la fiabilité des mesures de conductivité de la Loue à Chenecey-Buillon par une sonde MS5.....	71
Figure 36 : Influence des pics de débit sur la fiabilité des mesures de saturation en oxygène de la Loue à Chenecey-Buillon par une sonde MS5.....	72
Figure 37 : Exemple de baisse de la conductivité suite à un pic de débit et évolution sans intervention du technicien (Station du Lison à Nans Sous Saint Anne).	73
Figure 38 : Distribution des résultats de turbidité.....	74
Figure 39 : Exemple de données de turbidité	74

Figure 40 : Deux exemples d'isolation de pics de turbidité parmi des valeurs incertaines.....	75
Figure 41 : Exemple de données de turbidité en condition d'eau moyenne.....	76
Figure 42 : exemple de données brutes de turbidité lors d'un pic de débit de la Loue	77

Tableau 1 : Synthèse du dispositif de mesure et prélèvement.....	12
Tableau 2 : Liste des taches couvertes par le protocole de terrain (Charlier 2018) et temps nécessaire par station en fonction des tournées (Knaebel 2018).....	14
Tableau 3 : Paramètres analysés et méthode analytique associée	15
Tableau 4 : Exemple de résultats disponibles via d'autres dispositifs de mesure durant la période d'intégration d'un échantillon Quarstic composite.	18
Tableau 5 : Listing des différents échantillons comparés à la référence	29
Tableau 6 : principales sources d'incertitudes d'échantillonnage d'après GESTHEM 2008.....	49
Tableau 7 : Bilan des données issues des préleveurs (hors NO3) et qualifiées comme correctes par le BRGM sur la période 1 (novembre 2015 à juillet 2018).	61
Tableau 8 : Volume de données issues de prélèvements manuels validées dans le cadre du réseau Quarstic et d'autres réseaux pour les matières phosphorées et le carbone organique	64
Tableau 9 : Eléments de synthèse sur la complétude des chroniques des paramètres in-situ.....	78
Tableau 10 : Synthèse des performances de la sonde spectrométrique sur les bases des données 2016/2018 (CHARLIER et al 2018).	81

1 Introduction : pourquoi ce retour d'expérience

Le réseau QUARSTIC, « **QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises** », est un des programmes d'étude qui a émergé au milieu des années 2010 afin de mieux comprendre les causes des dégradations écologiques observées sur les principaux cours d'eau jurassiens.

Plus précisément, le réseau QUARSTIC vise, en des points clés du bassin de la Loue permettant un travail à différentes échelles spatiales emboîtées (depuis les cours d'eau qui se ré-infiltrant, à la source et à la rivière intégratrice de plusieurs systèmes aquifères), à mesurer les variations temporelles de descripteurs physico-chimiques de la qualité de l'eau. Ceci avec une fréquence plus élevée que celle des réseaux de suivi existants. En effet, ceux-ci reposant sur quelques analyses ponctuelles annuelles (entre 4 et 12 par an), il est légitime de supposer qu'ils ne permettent qu'une approche très partielle de la variabilité temporelle des concentrations en polluants.

Ce réseau « haute-fréquence », avait ainsi comme objectif de mesurer à un pas de temps fin les concentrations en nutriments, d'une part pour mieux approcher les valeurs obtenues lors des épisodes les plus sensibles (étiage, reprise de crue...) et d'autre part pour estimer les flux polluants annuels pour différents aquifères et bassins.

Après une mise en œuvre par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) (période 1 : fin 2015-mi 2018), le pilotage du réseau QUARSTIC a ensuite été assuré le Département du Doubs en partenariat avec l'EPAGE Haut-Doubs Haute-Loue (période 2 : mi 2018 à fin 2023). **Une première partie du présent rapport (Cf chap. 2) est consacrée à une présentation du contexte, des objectifs et des protocoles utilisés lors des différentes étapes du réseau. Ceux-ci diffèrent des protocoles standards mis en œuvre dans le cadre des réseaux de suivi nationaux ou départementaux.**

La fin de la période 1 du réseau, sous pilotage BRGM, a vu la production d'un rapport de synthèse des résultats 3,5 premières années du réseau (CHARLIER et al 2018).

Néanmoins, dès 2019 et 2020, des interrogations sont soulevées quant à la fiabilité de certaines données issues des préleveurs automatiques, principalement sur les matières phosphorées, suite :

- Aux premières comparaisons inter-réseaux menées par le Pôle Karst de l'EPTB Saône et Doubs à la demande de l'Agence de l'eau RMC (financier du réseau),
- Aux premières analyses des résultats des années 2018 et 2019 par le Département, indiquant des valeurs extrêmement élevées sur plusieurs stations.

La problématique soulevée par ces alertes pourrait être résumée ainsi :

- **Les fortes valeurs parfois détectées pour certains paramètres via le réseau QUARSTIC correspondent-elles à des pics de pollution qui ne sont pas détectés via les réseaux de suivi classique, à fréquence d'acquisition de données bien plus lâche ?** On rappelle que la détection d'événements perturbants espacés, ponctuels mais intenses, notamment en eau forte, est en effet un des intérêts des mesures à haute fréquence (WORSFOLD 2005). La détection de pics par les prélèvements haute

fréquence ne peut être d'emblée exclue, avec un impact possible des récents étés caniculaires sur la dynamique des transferts polluants ou le relargage du phosphore fixé dans les sédiments. En effet, certains auteurs indiquent que les alternances sécheresse/humidité favoriseraient la libération du phosphore fixé dans les sols et que les crues de reprise hydrologiques, intervenant après une longue période d'étiage propices à la formation de stock temporaires, sont caractérisées à l'exutoire des bassins versant par de fortes quantités de phosphore exporté (DORIOZ & TREVIZAN 2008).

- **Ou au contraire, certaines des mesures effectuées via le dispositif de préleveurs automatiques sont-elles influencées par les particularités, voire des biais, du protocole mis en œuvre, et ses évolutions durant la vie du réseau ?**

Ces questions méthodologiques ont fait l'objet d'échanges entre les acteurs du réseau. Début 2020, le choix a été fait de procéder de la manière suivante :

- Poursuivre l'acquisition de données afin de ne pas interrompre les chroniques de résultats, notamment dans l'hypothèse où ceux-ci mettraient en évidence des pics de pollution phosphorée peu mis en lumière jusqu'alors.
- Mener en parallèle des tests susceptibles d'apporter un éclairage sur la pertinence des données acquises via les préleveurs automatiques et de discerner les éventuels biais méthodologiques.

La présentation des résultats des tests effectués est l'objet principal du présent rapport (Cf chap. 3). Ils ont pour objectif de permettre un contrôle à posteriori des données acquises à l'aide des préleveurs automatiques et des protocoles associés.

Afin de compléter le retour d'expérience sur les autres dispositifs d'acquisition de données déployés dans le cadre de ce réseau, le rapport intègre également **un retour d'expérience sur les sondes enregistreuses dédiées aux paramètres physico-chimiques** mesurés in-situ (oxygénation, pH, conductivité, température, turbidité) (Cf chap. 4). **Est également présenté une synthèse du retour d'expérience rédigé par le BRGM (CHARLIER et al 2018) sur l'utilisation d'une sonde spectrométrique UV-visible** (Cf chap. 5) **afin d'évaluer son potentiel en vue d'un suivi en continu des nutriments.**

In fine, les éléments présentés permettront de dresser un bilan des données mobilisables vue d'actualiser et poursuivre les traitements des résultats présentés en fin de première phase du réseau (CHARLIER et al 2018) et dans une synthèse du suivi des nitrates de 2016 à 2021 (DAUDEY, FISTER & NICOLET 2023).

Ce retour d'expérience pourra également être utile à d'autres gestionnaires de cours d'eau souhaitant mettre en place un suivi de la qualité des cours d'eau à haute fréquence. Le présent rapport reste néanmoins focalisé sur le contrôle et la validation des données. Le lecteur intéressé par davantage d'informations quant à l'instrumentation et à la gestion des phases de terrain pourra se référer au protocole général mis à jour par l'EPAGE Haut-Doubs Haute-Loue en charge de ces aspects (B. KNAEBEL 2018).

2 Qu'est-ce que le réseau QUARSTIC ?

2.1 Contexte et pilotage des suivis

Certains des grands hydrosystèmes karstiques du **massif du Jura**, tels que la Loue, le Doubs Franco-Suisse, le Dessoubre, la Bienne, la Haute rivière d'Ain, connaissent des **dysfonctionnements écologiques majeurs** qui se traduisent, depuis 2010, par des épisodes de **mortalités piscicoles** de grandes ampleurs. Exemple fort de ce constat régional, le **bassin versant de la Loue** sur lequel se sont concentrées de nombreuses initiatives (Figure 1).

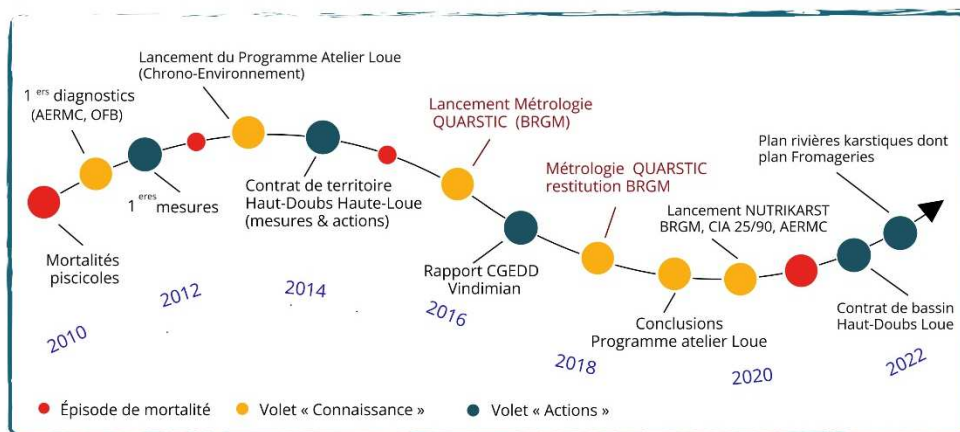


Figure 1 : Chronologie des démarches entreprises sur le bassin de la Loue

Certaines d'entre elles visent à mieux connaître le milieu afin de cibler les opérations de gestion, c'est le cas du programme « **QUALITÉ des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises** ». Après une mise en œuvre par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (fin 2015-mi 2018), le pilotage du réseau QUARSTIC a été par la suite et jusque fin 2023 assuré par le Département du Doubs en partenariat avec l'EPAGE Haut-Doubs Haute-Loue, et en bénéficiant de l'appui scientifique du Pôle Karst de l'EPTB Saône & Doubs (Figure 2).

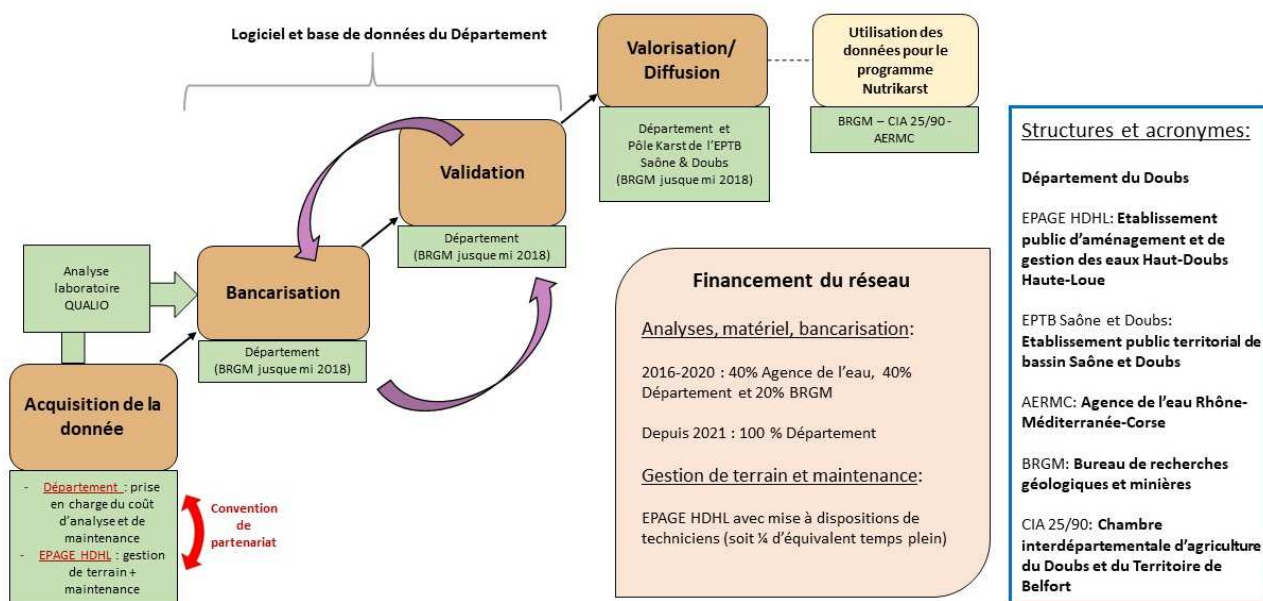


Figure 2 : Schéma synoptique du réseau Quarstic et acteurs impliqués

2.2 Les objectifs initiaux du réseau Quarstic

Orientés par les préconisations du groupe scientifique de la Conférence Départementale de l'Eau du 11 avril 2014 ¹ et les recommandations techniques du BRGM issues de la première phase de suivi (fin 2015-mi 2018), les objectifs du réseau Quarstic sont les suivants :

► **Poursuivre les efforts de métrologie permettant un niveau de résultat adapté à la sensibilité des sols et cours d'eau karstiques vis-à-vis des transferts de nutriments.** Le contexte est celui de rivières karstiques à forte valeur patrimoniale (Photographie 1) marquées par une eutrophisation importante et ce malgré des concentrations en nutriments qui ne paraissent pas, de prime abord, excessives, dans un contexte d'agriculture à dominante extensive. Par ailleurs, ce contexte hydrogéologique induit une forte variabilité interannuelle et nécessite d'aller au-delà des suivis ponctuels de routine² pour apprécier l'état de conservation réel des cours d'eau et son évolution.

► **Disposer d'une estimation fiable des flux de nutriments afin d'analyser leur tendance évolutive.** La fréquence de suivi élevée, permet d'estimer finement des flux représentatifs et de statuer sur les apports de nutriments aux cours d'eau. Aussi, les liens entre la qualité des eaux et ses sources de perturbations potentielles (activités agricoles, industrielles, rejets domestiques...) nécessitent d'être étudiés **à une échelle de temps pertinente**. Cette échelle de temps doit être suffisamment intégratrice des périodes de rejets ou d'applications des intrants et des périodes de vidange du karst et doit aussi permettant de faire la part des choses entre l'évolution de la qualité d'eau liée aux impacts anthropiques et la variabilité naturelle (influence des conditions hydrologiques), voire le changement climatique.

► **Améliorer les connaissances sur les transferts de nutriments en appui aux programmes de recherche sur cette thématique.** Les données produites sont ainsi utilisées dans le cadre de projets de recherche sur cette thématique tel que le programme NUTRIKARST (BGRM, CIA 25/90 et AERMC), débuté au second semestre 2019, dont le but est de quantifier finement les transferts d'azote des sols aux rivières et ceci à plusieurs niveaux d'échelle spatiale

► **Evaluer plus finement les actions** entreprises à l'échelle du bassin versant pour la préservation des milieux aquatiques et de la ressource en eau.



Photographie 1 : Le Doubs dans la traversée d'Arçon. © L. Georges, CD25

¹Humbert J.F. (2014). Réflexions et propositions du Groupe Scientifique de la Conférence Départementale.

²[Les réseaux de suivi de routine](#) intègrent les réseaux de suivi pilotés par l'AERMC Corse (RCS, RCO, RRP) en application de la Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE) et le réseau de suivi des cours d'eau à forte valeur patrimoniale du Département du Doubs.

2.3 Le dispositif d'acquisition de données et ses évolutions

2.3.1 Localisation des stations de mesure

Lors de sa mise en place, les mesures étaient réalisées sur 5 sites clés du bassin de la Loue, situés à proximité ou au droit de stations hydrométriques gérées par la DREAL Bourgogne Franche-Comté (Figure 3), ceci pour facilement coupler les suivis de concentration et de débits afin d'estimer des flux de nutriments. Ces cinq sites sont :

- **Les sources de la Loue et du Lison soit les sources karstiques principales du bassin.**
- **Le Doubs à Arçon soit le secteur qui draine la tête de bassin du Doubs et le bassin du Drugeon, et localisé en amont des pertes principales du cours d'eau, pertes qui alimentent en partie la source de la Loue.**
- **Les stations de la Loue à Vuillafans et Chenecey-Buillon, soit deux stations qui permettent de caractériser des situations en rivières dans les parties amont et aval du bassin versant strictement karstique.**

Qu'il s'agisse du volume financier des analyses effectuées en laboratoire ou du temps consacré par le technicien de l'EPAGE Haut-Doubs Haute-Loue à la gestion des phases de terrain (relevé, saisie et maintenance), des évolutions du protocole se sont avérées nécessaires dans l'objectif de pouvoir maintenir le dispositif sur le long terme. Aussi, le réseau a évolué au cours du temps (Figure 3).

Depuis 2019 et jusqu'à décembre 2023, un suivi via préleveurs automatiques et prélèvements manuels a été maintenu sur 2 stations, le Doubs à Arçon et la Loue à Chenecey-Buillon.

Deux autres stations, le Lison à Nans-sous-Saint-Anne et la Loue à Ouhans ont depuis 2021 fait l'objet d'un suivi allégé par sondes uniquement.

Remarque : si les prélèvements spécifiques au réseau Quarstic ont été stoppés fin 2023, il est nécessaire de rappeler :

- que des suivis récurrents de la qualité d'eau et de la qualité biologique perdurent sur les stations du Doubs à Arçon, du Lison à Nans-sous-St-Anne et de la Loue à Chenecey-Buillon, dans le cadre des réseaux de suivi portés par l'Agence de l'eau RMC et le Département du Doubs.
- qu'une poursuite du suivi de la source de la Loue via une sonde spectrométrique UV, propriété du Département, est en discussion avec le BRGM. Cette sonde reste active depuis début 2021.

Evolution des stations du réseau Quarstic (situation 2023)

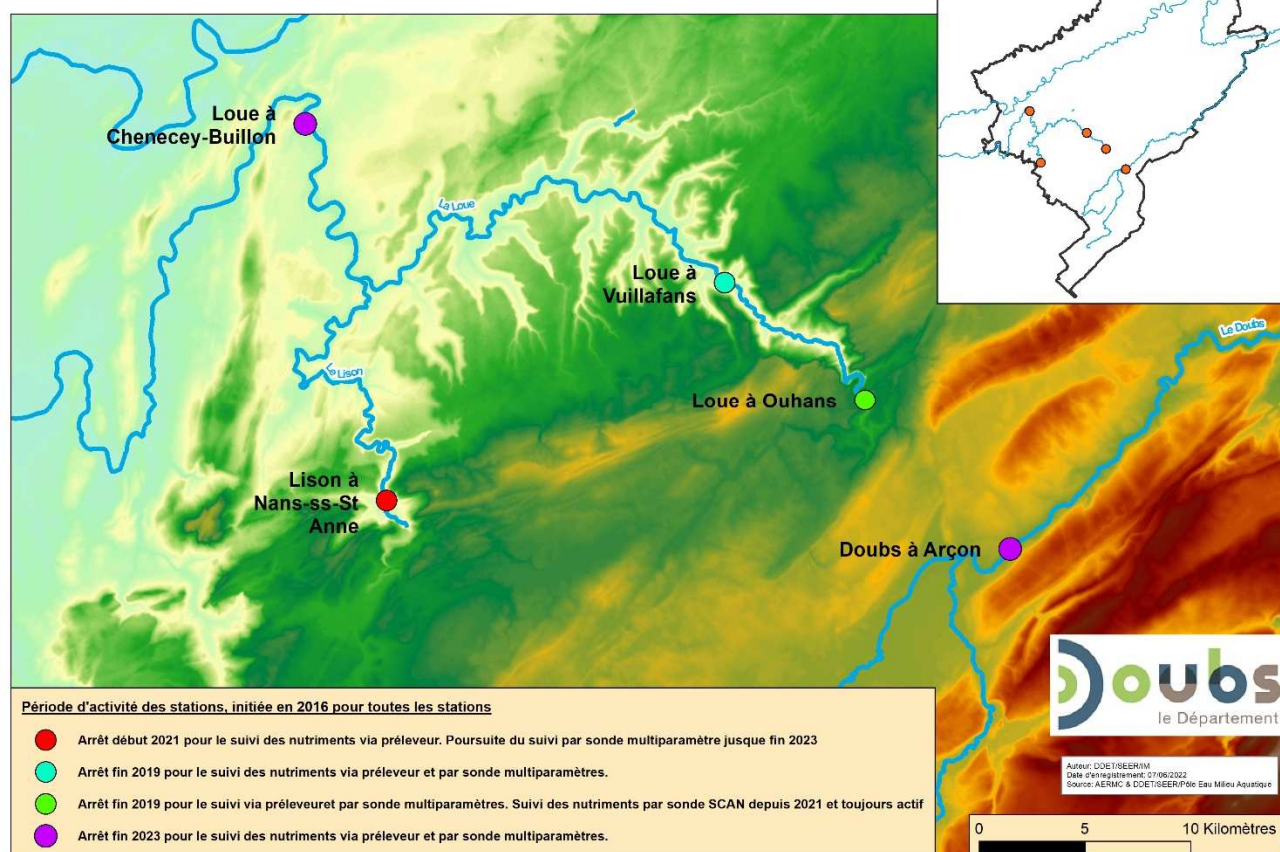


Figure 3 : Evolution des stations du réseau Quarstic, situation 2023

2.3.2 Instrumentation, prélèvements et programme analytique

Une station « complète », telle que constituée au lancement du réseau, couple trois types de suivis conjoints : un suivi par préleveur automatique et constitution d'échantillons composites, des prélèvements manuels ponctuels et un suivi à l'aide d'une sonde enregistreuse. Une sonde spectrométrique a également été déployée en alternance sur deux stations.

► **Préleveurs automatiques et échantillons composites :** Les préleveurs automatiques (échantillonneur portable 3700, 24 flacons ISCO, **non réfrigéré**, Photographie 2) permettent la réalisation de prélèvements unitaires d'eau à intervalle donné (toutes les 4 heures ou toutes les 24h selon la période du réseau, Tableau 2), tous les jours de l'année. **Les prélèvements unitaires sont homogénéisés dans les flacons ISCO pour constituer un échantillon composite intégrateur d'une période donnée (de 1 à 7 jours).** Les flacons disposés sur un carrousel sont ainsi complétés successivement et relevés une fois par semaine par le technicien de l'EPAGE HDHL pour analyse en laboratoire (QUALIO Besançon).

Sur l'ensemble de la durée du réseau, une alternance saisonnière des durées d'intégration a été mise en place. **Ainsi, un nombre d'analyse plus important a été effectué en période de hautes eaux que lors des basses eaux et ceci pour mieux prendre en compte la plus forte variabilité des concentrations rencontrées lors de la séquence automne/hiver (Tableau 1).**

Les intervalles entre les prélèvements unitaires et la durée d'intégration des échantillons composites ont évolué à partir de juillet 2018 (Tableau 1) en s'appuyant sur les préconisations émises par le BRGM suite aux 3 premières années de mesures (CHARLIER et al 2018) de manière à conserver une estimation des concentrations et des flux annuels avec une erreur estimée inférieure à 5%, tout en limitant le volume et donc le coût d'analyse.



Photographie 2: Dispositif de prélèvement sur la station de Chenecey-Buillon.

Zoom sur la conservation des échantillons composites : issus des préleveurs automatiques ils sont susceptibles de rester jusqu'à 7 jours au sein des préleveurs et à température ambiante, le relevé étant hebdomadaire. Le choix a été fait en début de réseau d'une stabilisation des échantillons, afin de stopper l'activité biologique des micro-organismes susceptibles de faire fluctuer les concentrations lors de la période de stockage.

Les réflexions quant aux possibilités de stabilisation ont conduit le BRGM et le laboratoire QUALIO à retenir **une acidification de l'échantillon à pH < 2 par ajout d'acide sulfurique (H₂SO₄)**.

En pratique, **les flacons ISCO en polyéthylène sont pré-acidifiés par le laboratoire et remis en place chaque semaine dans le carrousel avant lancement de la programmation des prélèvements**. Le volume d'acide est adapté en fonction du volume attendu de l'échantillon, variable selon la période d'intégration.

Le programme analytique mis en place sur les échantillons issus des préleveurs concernait initialement les paramètres suivants : NO₃, NKJ, P_{tot}, PO₄ et NH₄.

Bien que ces éléments soient détaillés par la suite, indiquons ici les évolutions suivantes :

- **L'analyse de NH₄ sur échantillons composites a été stoppée début 2018** en raison de difficultés de quantification en laboratoire (CHARLIER et al 2018) et poursuivie depuis sur les échantillons manuels hebdomadaires (Cf 3.1.1).
- **L'analyse de NKJ, COT, PO₄ et P_{tot} sur les échantillons composites a été stoppée mi-novembre 2022** en raison de difficultés de représentativité et conservation des échantillons et poursuivie uniquement sur échantillons manuels hebdomadaires (Cf 3.1.2 à 3.3.4). **Seule l'analyse des NO₃ a été poursuivie jusqu'en décembre 2023 sur les échantillons issus des préleveurs.**

Tableau 1 : Synthèse du dispositif de mesure et prélèvement

Matériel	Paramètre mesurés	Station et Période	Fréquence de mesure, de prélèvement et d'échantillonnage
Préleveur automatique	NO3, PO4, Ptot, NKJ, COT	De 2016 à juillet 2018 5 stations: Doubs à Arçon, Loue à Ouhans Vuillafans et Chenecey-Buillon, Lison à Nans-ss-St-Anne	Protocole préleveur période 1 Basses eaux (6mois/an) : 1 prélèvement unitaire toutes les 24h avec 2 échantillons composites constitués par semaine, intégrateurs de séquences de 3 et 4 jours = 2 analyses labo par semaine En hautes eaux (6mois/an) : <u>1 prélèvement unitaire toutes les 4h</u> soit 6 prélèvements par jour homogénéisés pour constituer <u>1 échantillon composite par jour</u> = 7 analyses labo par semaine
		D'aout 2018 à décembre 2023	Protocole préleveur période 2 Basses eaux (6mois/an) : 1 prélèvement unitaire toutes les 24h sur 7 jours, homogénéisés et formant 1 échantillon composite hebdomadaire = 1 analyse labo par semaine En hautes eaux (6mois/an) : 1 prélèvement unitaire toutes les 24h avec <u>2 échantillons composites qui sont constitués par semaine</u> , intégrateurs de séquences de 3 et 4 jours = 2 analyses labo par semaine
	NO3 uniquement depuis mi-novembre 2022 à décembre 2023	Réduction des stations: Lison à Nans-ss-St-Anne stoppé début 2021, Loue à Ouhans et Vuillafans fin 2019 Doubs à Arçon et Loue Chenecey-Buillon conservés et actives	
Prélèvement manuel	MES	De 2016 à janvier 2018	1 prélèvement hebdomadaire = 1 analyse en laboratoire par semaine
	MES, NH4	De janvier 2018 à décembre 2023	
	MES, NH4, NKJ, Ptot, PO4 et COT	De mi-novembre 2022 à décembre 2023	
sonde multi paramètres	Conductivité, Température, pH, Turbidité et Oxygène dissous	De 2016 à fin 2019 : 5 stations: Doubs à Arçon, Loue à Ouhans Vuillafans et Chenecey-Buillon, Lison à Nans-ss-St-Anne	15 minutes
		Depuis fin 2019 : 3 stations : Doubs à Arçon, Loue à Chenecey-Buillon, Lison à Nans-ss-St-Anne	1 heure
Sonde spectrométrique UV visible	NO3, COT, PO4, Ptot, MES, NH4	Mai 2016 à mars 2017: Loue à Ouhans Avril 2017 à juin 2018 : Loue à Chenecey Depuis juillet 2018 : Loue à Ouhans (hors travaux de réparation d'octobre 2019 à février 2021)	15 minutes

► **Prélèvements manuels d'échantillons ponctuels** : Ces prélèvements correspondant à la méthode habituellement utilisée dans les réseaux de suivi des cours d'eau ont été réalisés à **fréquence hebdomadaire** de manière à disposer de données sur **les matières en suspension (MES)**. La conservation in-situ des échantillons en vue du dosage des MES n'est en effet pas possible et une mise en analyse sous 24h est indispensable (MOREAU et al 2015).

Ils sont réalisés avec des flacons 2L en PEHD³ et stockés en glacière réfrigérée, sans ajout d'agent de conservation, jusqu'à leur mise en analyse qui intervient sous 24h.

Comme évoqué ci-avant, d'autres paramètres ont progressivement été analysés sur ces échantillons ponctuels issus de prélèvements manuels, suite à l'abandon de leur analyse sur échantillons composites issus des préleveurs afin de disposer de données plus fiables bien que moins intégratrices de la variabilité temporelle des concentrations.

► **Les sondes multiparamètres** (MS5 Hydrolab OTT) sont utilisées pour l'acquisition des mesures à haute fréquence du pH, de la conductivité, de la turbidité, de la température et de l'oxygénation. Programmées pour l'enregistrement de données toutes les 15 minutes durant la première période du réseau, afin de permettre l'étude d'événements hydroclimatiques particuliers, elles ont été programmées à pas de temps horaire depuis 2019, dans un objectif de calcul d'indicateurs à l'échelle mensuelle ou annuelle (Tableau 2). Des mesures manuelles à l'aide d'une sonde multi-paramètres de terrain (MultiLine, WTW) sont effectuées ponctuellement pour la validation des données automatiques.

► **Une sonde spectrométrique UV-visible** (modèle spectro::lyser S::CAN Measuring Systems) a été mise en place pour une mesure du spectre (220-750 nm) à pas de temps 15 minutes. Elle a été testée par le BRGM afin de déterminer sa fiabilité pour un suivi des eaux souterraines et des eaux de surface sur des bassins karstiques jurassiens. Ainsi elle a été implantée sur la station de la source la Loue à Ouhans et sur la Loue à Chenecey durant la première période du réseau. Après une importante maintenance, elle permet depuis début 2021 sur le suivi de la source de la Loue dans le cadre d'une convention de prêt entre le Département du Doubs et le BRGM afin d'alimenter en données le réseau Quarstic et le programme Nutrikarst.

2.3.3 Procédures sur le terrain et en laboratoire

Concernant les procédures de terrains, elles font l'objet d'un guide rédigé par le BRGM, puis mis à jour par l'EPAGE Haut-Doubs Haute-Loue (KNAEBEL 2018). Ce protocole détaillé couvre les tâches effectuées par le technicien de l'EPAGE (Tableau 2).

³ Polyéthylène Haute Densité

Prélèvement d'échantillons	Méthode de prélèvement
	Conditionnement des échantillons
	Stockage des échantillons
Instrumentation	Programmation de l'instrumentation
	Maintenance de l'instrumentation
	Calibration des sondes
	Téléchargement des données
Organisation logistique	Maintenance des sites
	Organisation des tournées (fréquence, tâche à effectuer...)
	Fiche d'intervention terrain
	Normalisation des dénominations
Traitement informatique des données	Structuration des données (arborescence)
	Traitement des données numériques (programme Excel©...)
	Formatage des données pour bancarisation dans base de données BRGM

Type de tournée	Durée par station	Fréquence
Tournées classiques	30 min	Hebdomadaire
Tournées téléchargement	45 min	Bi-hebdomadaire
Tournées calibration	2 H	Bimestriel

Tableau 2 : Liste des tâches couvertes par le protocole de terrain (Charlier 2018) et temps nécessaire par station en fonction des tournées (Knaebel 2018).

Nous rappellerons ici seulement l'importance des moyens humains nécessaires aux phases de terrain, qu'il convient de ne pas sous-estimer. Le suivi des 5 stations initiales nécessitait en effet 2 jours hebdomadaires consécutifs dédiés aux tournées. Le suivi réduit à 2 stations en seconde partie de réseau impliquait 1 journée complète pour le technicien. En effet, il convient de prendre en considération l'ensemble des étapes nécessaires :

- Préparation des tournées,
- Temps de trajets,
- Temps passé sur la station, variable en fonction du type de tournée (Tableau 2),
- Opération de nettoyage, de maintenance, de fauchage pour entretien des accès,
- Déchargement et stockage des échantillons,
- Réparations et résolutions de pannes.

Concernant les analyses en laboratoire : les échantillons d'eau sont analysés par le laboratoire QUALIO dans le cadre de marchés publics contractés par le Département du Doubs. Les analyses sont effectuées selon des méthodes analytiques standards (Tableau 3). QUALIO est accrédité par le COFRAC et agréé par les Ministères des Solidarités et de la Santé ainsi que du Ministère de Transition l'Ecologie et Solidaire pour l'analyse des paramètres suivis dans le cadre du réseau Quarstic.

A noter que le respect du CCTP du marché nécessite une prise en charge des échantillons par QUALIO dans les locaux de l'EPAGE dans un délai garantissant leur mise en analyse au maximum dans les 24 h suivant le relevé des échantillons issus des préleveurs et le prélèvement des échantillons manuels.

*Tableau 3 : Paramètres analysés et méthode analytique associée
(d'après CHARLIER et al 2018)*

Paramètres			Méthode analytique				
Nom	Dénomination	Unité	Norme	Méthode	LQ	LD	Incertitude à 3 x LQ (%)
Nitrate	NO ₃	mg/L	NF EN ISO 10304-1	Chromatographie ionique	0.50	0.167	9.74
Ammonium	NH ₄	mg/L	NF T 90-015-2	Colorimétrie au bleu d'anophénol	0.01	0.003	19.82
Azote Kjeldahl	NTK	mg(N)/L	NF EN 25663	Minéralisation, distillation	1 jusqu'en novembre 2017 puis 0.5	0.333	15.96
Phosphate	PO ₄	mg/L	NF EN ISO 6878	Méthode interne Colorimétrie	0.02	0.007	11.15
			NF EN ISO 10304-1	Chromatographie ionique (du 24/08/2016 au 08/11/2016)	0.02	0.007	6.7
Phosphore total	P _{tot}	mg/L	NF EN ISO 6878	Méthode interne Colorimétrie	0.01	0.003	8.72
			NF EN ISO 11885	ICP OES	0.02	0.007	11.87
Carbone organique total	COT	mg(C)/L	NF EN 1484	Analyseur de carbone	0.10	0.033	15.43
Matières en suspension	MES	mg/L	NF EN 872	Gravimétrie	2.00	0.667	12

2.3.4 Bancarisation des données

Le processus de bancarisation lors des 3 premières années du réseau est détaillé dans CHARLIER et al 2018. Il repose sur une base de données interne « BD Quarstic » développée par le BRGM sous Microsoft Access©.

La poursuite du réseau a permis d'initier une réflexion quant à la mise en place d'une base de données propre au Département du Doubs. Cette réflexion a été élargie afin de prendre en compte le besoin, pour le Département, de bancariser également les données produites dans le cadre du réseau de suivi départemental annuel et les données produites à l'échelle du territoire par ses partenaires techniques (Agence de l'eau RMC, DREAL BFC, Fédération de pêche et protection du milieu aquatiques, structures GEMAPIennes...).

Dans le cadre d'un marché public, le Département a acquis le logiciel Lyxea, puis travaillé à l'intégration de la base de données BRGM, mais également de l'ensemble des données historiques disponibles sur le territoire quant à la qualité des eaux superficielles.

Du fait des contraintes administratives et techniques, **la réintégration des données Quarstic n'a pu être totalement finalisée qu'en juin 2021**. Depuis lors, après un travail sur les formats d'échanges, la base de données départementale a été alimentée en flux continu, les résultats du réseau Quarstic au format XML EDILABO étant transmis par QUALIO et intégrés à fréquence hebdomadaire.

3 Démarches de contrôle des données issues des préleveurs automatiques

3.1 Cohérence des données issues des préleveurs automatiques

3.1.1 Ammonium : constats effectués par le BRGM en phase 1 du réseau

Le cas de l'ammonium est abordé séparément des autres paramètres, car une analyse de la pertinence de données acquises via le dispositif de préleveur automatique et la pré-acidification des flacons avait été effectuée dès 2018 par le BRGM. En effet, CHARLIER et al (2018) précisent que pour les années 2016 et 2017, le protocole de conservation des échantillons via pré-acidification et stockage sur site jusqu'à 7 jours, a été jugé à posteriori défaillant lorsque ceux-ci sont destinés au dosage de l'ammonium. Les résultats obtenus sur cette période pour l'ammonium ont été qualifiés comme « incorrects » par le BRGM.

La bibliographie confirme les difficultés de conservation d'échantillons en vue du dosage de l'ammonium. Si certaines références proposent comme modalité de conservation l'acidification à $\text{pH} < 2$ via ajout d'acide sulfurique (CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC 2014), il est aussi précisé que cette conservation par acidification n'est réalisable que si l'échantillon a été préalablement filtré (CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC 2012), ce qui en pratique n'était pas réalisable en continu dans le cas du réseau Quarstic avec des préleveurs autonomes. MOREAU (2015) recommande ainsi une mise en analyse sous 24 h pour l'ammonium, instable même moyennant une stabilisation. Citons également les tests menés par BURKE (2002) spécifiquement pour évaluer la conservation sur 7 jours d'échantillons issus de préleveurs automatiques, et pré-acidifiés par ajout de H_2SO_4 , soit une méthode très proche de celle du réseau Quarstic. Ces tests ont montré que les concentrations en ammonium sont nettement plus instables que celles des autres formes de l'azote. Selon cette étude, les échantillons des préleveurs ne peuvent pas être conservés 7 jours avant analyses d'ammonium, même dans le cas où le préleveur est équipé d'un dispositif de réfrigération. Des concentrations non représentatives et supérieures à celles du témoin analysé sous 24 heures étaient en effet observées.

Ainsi, pour l'ammonium, **la chronique valide du réseau Quarstic débute en janvier 2018, période à partir de laquelle les analyses ont été effectuées sur des prélèvements manuels ponctuels à fréquence hebdomadaire, avec une analyse sous 24 heures, sans agent de conservation.** Si cette méthode est moins intégratrice des variations temporelles que les échantillons composites des préleveurs automatiques, elle permet néanmoins de disposer d'une chronique à plus haute fréquence que les réseaux de routine.

3.1.2 Confrontation des données des préleveurs automatiques Quarstic aux données d'autres réseaux de mesure

Objectifs et protocole :

Outre le suivi réalisé dans le cadre du réseau Quarstic, les stations de la Loue à Chenecey-Buillon et du Doubs à Arçon font l'objet en parallèle d'un suivi plus ponctuel :

- **S'agissant d'Arçon**, dans le cadre des réseaux de suivi nationaux portés par l'Agence de l'eau RMC au titre de la DCE, avec 6 à 12 prélèvements manuels/an (station identique, code SANDRE 06018200).
- **S'agissant de Chenecey-Buillon** :
 - Dans le cadre du réseau de suivi patrimonial porté par le Département, avec 4 prélèvements manuels par an à l'exception de 2020 où 24 prélèvements manuels ont été effectués dans le cadre des tests de cohérence (station identique, code SANDRE 06003200).
 - Dans le cadre de l'autocontrôle de l'usine AEP effectué par Grand Besançon Métropole (GBM), située 2 km en aval de la station Quarstic, en rive droite (code SANDRE 05293X0007/AFE). Trois prélèvements manuels sont effectués par semaine, passant parfois à un prélèvement quotidien lorsque les résultats augurent d'une période sensible. Les analyses sont effectuées sur eau brute en vue d'analyse des phosphates, et sur eau post process de filtration en ce qui concerne les nitrates.

Les données issues de ces suivis ont été compilées sur la période 2016/2022 afin d'être comparées aux données issues du suivi du réseau Quarstic obtenues via les échantillons composites intégrateurs issus des préleveurs automatiques.

Reprenant la méthodologie proposée par le Pôle Karst dans un premier travail de comparaison effectuée en 2019, les données des différents suivis ont fait l'objet :

- *D'une première approche par comparaison de paramètres statistiques (médiane et P90 annuels) calculés sur la base de l'ensemble des résultats pour les différents dispositifs.* Cette approche permet d'apprécier la stabilité des indicateurs statistiques en fonction des méthodes de prélèvement et fréquences d'analyse propre à chaque réseau de suivi.
- *D'une approche plus fine consistant en la comparaison deux à deux des résultats Quarstic avec les résultats de prélèvements manuels obtenus dans le cadre des autres dispositifs de suivi, durant la période d'intégration du préleveur Quarstic* (Tableau 4).

Tableau 4 : Exemple de résultats disponibles via d'autres dispositifs de mesure durant la période d'intégration d'un échantillon Quarstic composite.

Réseau Quarstic	Réseau patrimonial CD25	Prise d'eau AEP GBM
4 prélèvements unitaires automatiques effectués à 9h00 les 08, 09, 10 et 11/12/2021, formant 1 échantillon composite	1 échantillon manuel le 09/12/2021 à 13h30	3 échantillons manuels prélevés les 08, 09 et 10/12/2021, horaire non renseigné
[NO3] composite = 7 mg(NO3)/L	[NO3] = 8,6 mg(NO3)/L	[NO3] moyenne = 8,1 mg(NO3)/L

L'ensemble des comparaisons effectuées deux à deux, c'est-à-dire entre les résultats d'une même période pour deux réseaux de mesure, permet de calculer un indicateur propre aux mesures d'écarts sur variables quantitatives : l'erreur absolue moyenne (MAPE), en %, utilisé généralement pour comparer l'écart entre des données observées (A = actuel soit réellement observés) et les résultats d'un modèle (F = forecast soit la prédiction du modèle) :

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \left| \frac{A_t - F_t}{A_t} \right| \quad \text{où, dans notre cas } A = \text{données du réseau standard (AERMC, CD25 ou GBM)} \text{ et } F = \text{données du réseau QUARSTIC.}$$

Dans un souci de lisibilité, seules les figures obtenues pour les comparaisons effectuées sur la station de Chenecey-Buillon sont présentées dans ce rapport, les observations relatives à la station du Doubs à Arçon étant similaires et apportant les mêmes informations.

Résultats pour les nitrates:

En première approche, les médianes annuelles obtenues pour les nitrates avec les 3 dispositifs de mesure se situent dans une gamme de valeur relativement comparable (Figure 4), avec des écart annuels se situant à 0,21 mg/L au minimum en 2018 et atteignant 1,45 mg(NO3)/L en 2019 et 2020.

Pour le P90, les écarts entre les dispositifs de suivi sont plus perceptibles. Ce paramètre est notamment régulièrement plus élevé pour les prélèvements GBM : on rappelle que leur fréquence de 3 prélèvements hebdomadaire n'est pas fixe au cours du cycle annuel, et est ajustée à une fréquence journalière lorsque des concentrations notables commencent à être mesurées. Ce fut par exemple le cas en 2018, avec un passage à des prélèvements quotidiens pendant plusieurs semaines suite à l'atteinte de fortes valeurs lors de la reprise de crue à l'automne. La sur-représentation des prélèvements en période sensible influence le calcul du P90 et peut en partie expliquer les plus fortes valeurs de P90 obtenues via le suivi de GBM.

Pour le réseau patrimonial du Département, basé sur 4 prélèvements annuels, le P90 peut être influencé par une seule campagne lors de laquelle une forte concentration est mesurée, comme ce fut le cas en 2017.

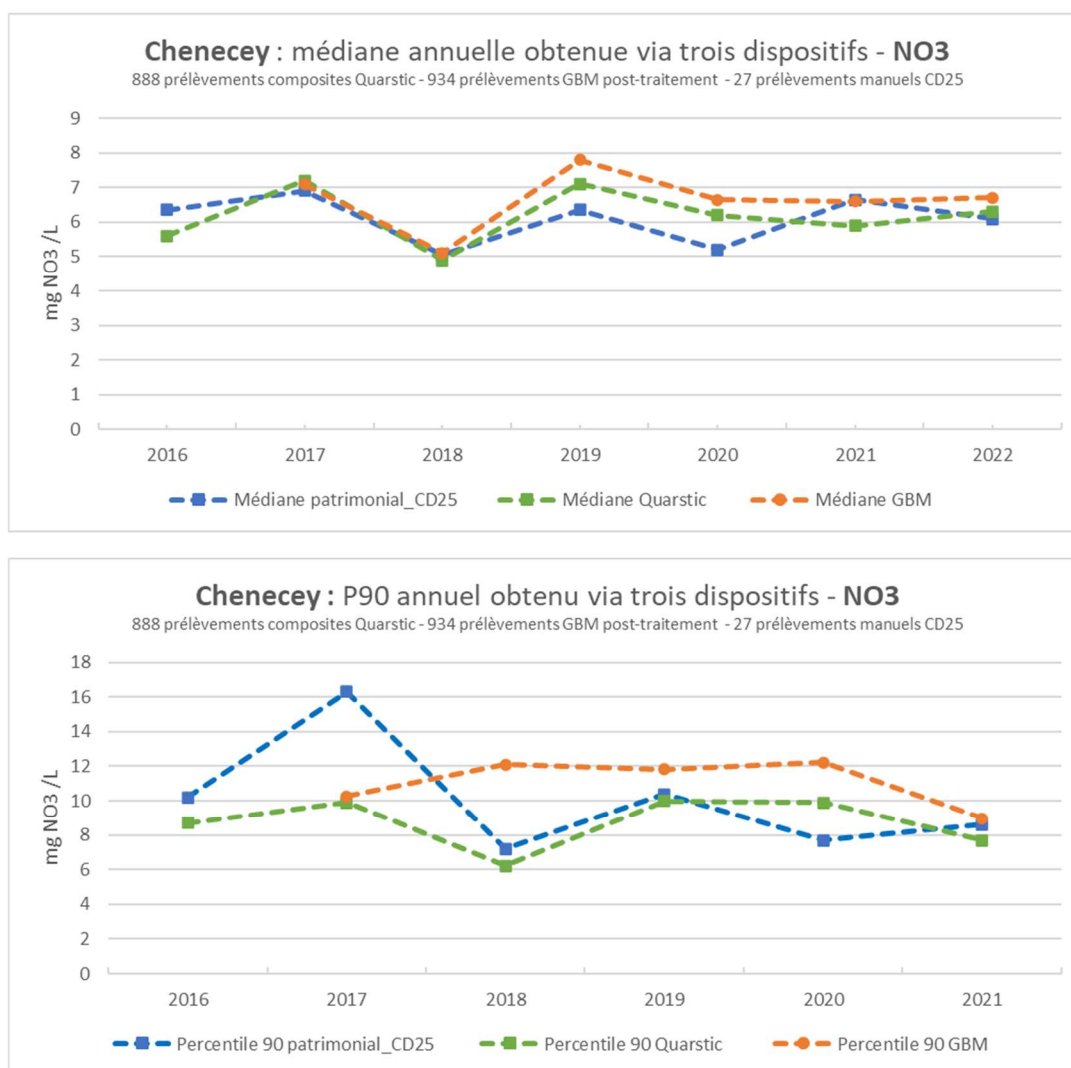


Figure 4 : Médiane et P90 des NO3 obtenus via 3 dispositifs de mesure sur la Loue à Chenecey-Buillon. A noter en 2016 l'absence de données GBM, l'usine AEP ayant été fermée pour travaux.

L'approche par comparaison directe est tout d'abord effectuée entre les prélèvements manuels du réseau départemental, et les données GBM au droit de la prise d'eau AEP (Figure 5) obtenues soit la même journée, soit en utilisant les moyennes des prélèvements GBM effectués les jours précédents ou suivant le prélèvement du Département.

Il apparait que malgré des prélèvements non totalement concordants en termes de date et heure, distants de 2 km et analysés avec des méthodes et laboratoires différents, et notamment après process de filtration pour l'usine AEP, **la concordance entre les résultats reste satisfaisante. L'indicateur MAPE est de 8,1%. Ce qui tend à fiabiliser les résultats obtenus via ces deux dispositifs**, d'autant qu'on rappelle que le laboratoire QUALIO indique une incertitude analytique de 9,74% pour les NO3 à 3 fois la limite de quantification.

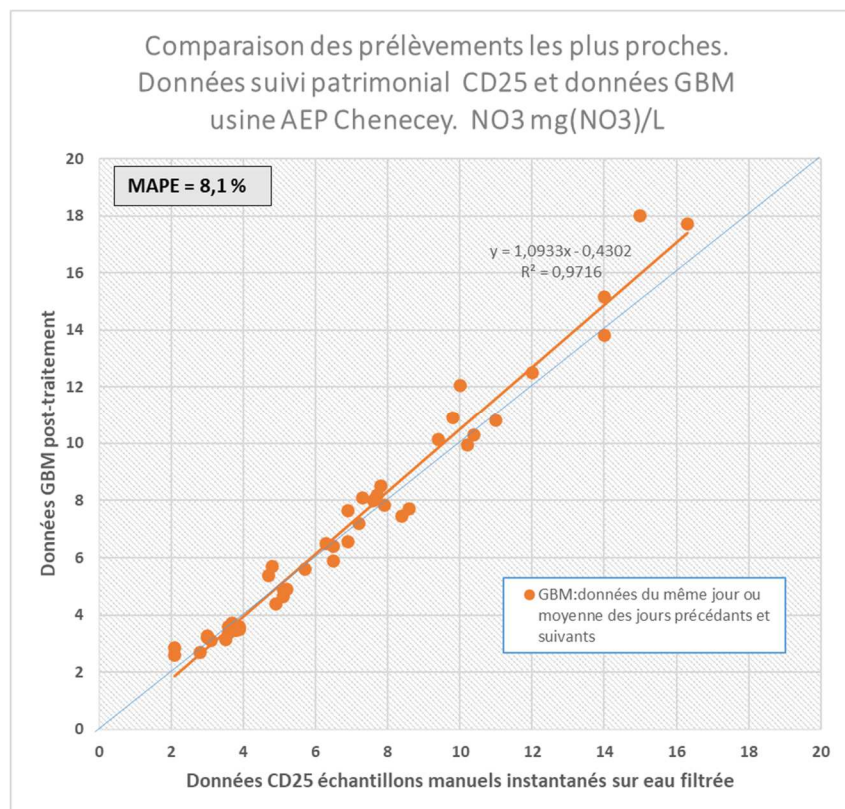


Figure 5 : Comparaison entre résultats NO3 GBM et CD25 sur la Loue à Chenecey-Buillon

En ce qui concerne la comparaison des résultats deux à deux entre les données Quarstic et celles des autres dispositifs de mesure (Figure 6 et Figure 7), l'indicateur MAPE indique un % d'erreur de l'ordre de 13% à 14%. Ces valeurs attestent néanmoins d'une bonne cohérence des données Quarstic compte tenu des différences de protocole entre les dispositifs. On rappelle en effet que toute mesure est associée à une incertitude, à laquelle contribue l'incertitude liée à l'échantillonnage et celle liée à l'analyse en laboratoire (GUIGES & LEPOUT 2022). Ces auteurs ont par exemple estimé l'incertitude de mesure analytique moyenne des nitrates à 8,6% dans une étude intégrant 35 stations du bassin RMC.

A noter aussi que les écarts des concentrations en nitrates entre Quarstic et les deux autres dispositifs sont plus marqués pour les valeurs élevées, possiblement en lien avec les fortes variabilités temporelles de concentration lors des pics de débits. **Les écarts entre prélèvements effectués à quelques heures ou jours d'intervalle sont alors plus prégnants.**

Ce qui est plus difficilement explicable est le fait que pour les deux comparaisons les valeurs obtenues via le réseau Quarstic sont en général un peu plus faibles que celles obtenues via les deux autres dispositifs (Cf position de la courbe de régression linéaire par rapport à la droite 1 pour 1, avec une dispersion du nuage de points qui n'est pas homogène autour de cette droite)

On rappelle que le réseau Quarstic est le plus intégrateur au niveau temporel, avec des prélèvements unitaires effectués chaque jour de l'année, mais que la constitution d'échantillons composites en vue des analyses lisse nécessairement les pics.

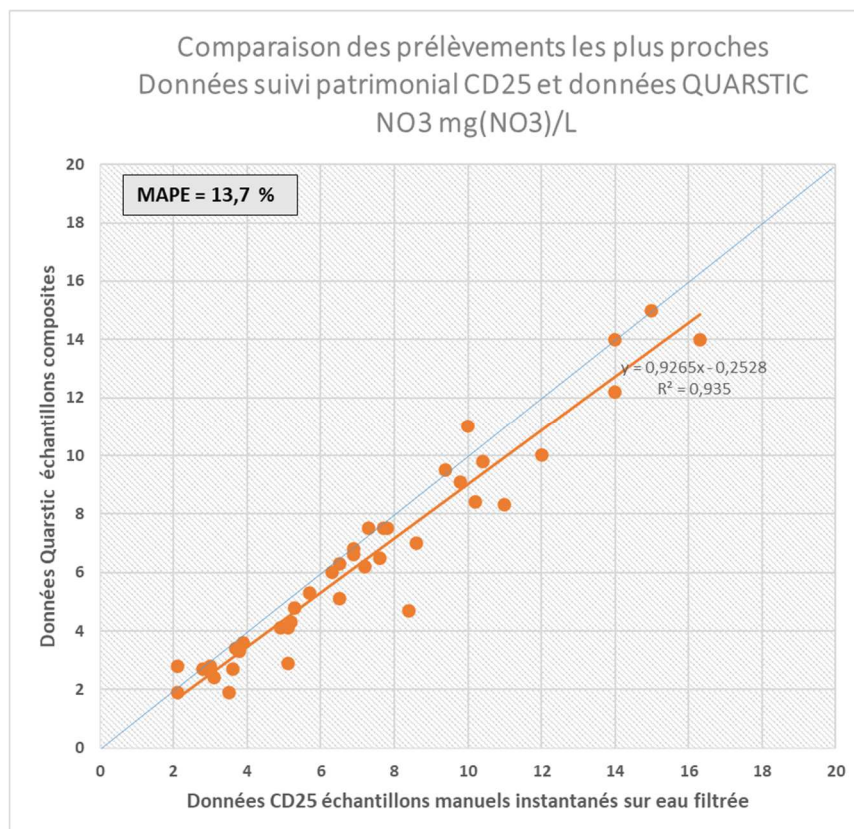


Figure 6 : Comparaison entre résultats NO3 Quarstic et CD25 à Chenecey-Buillon

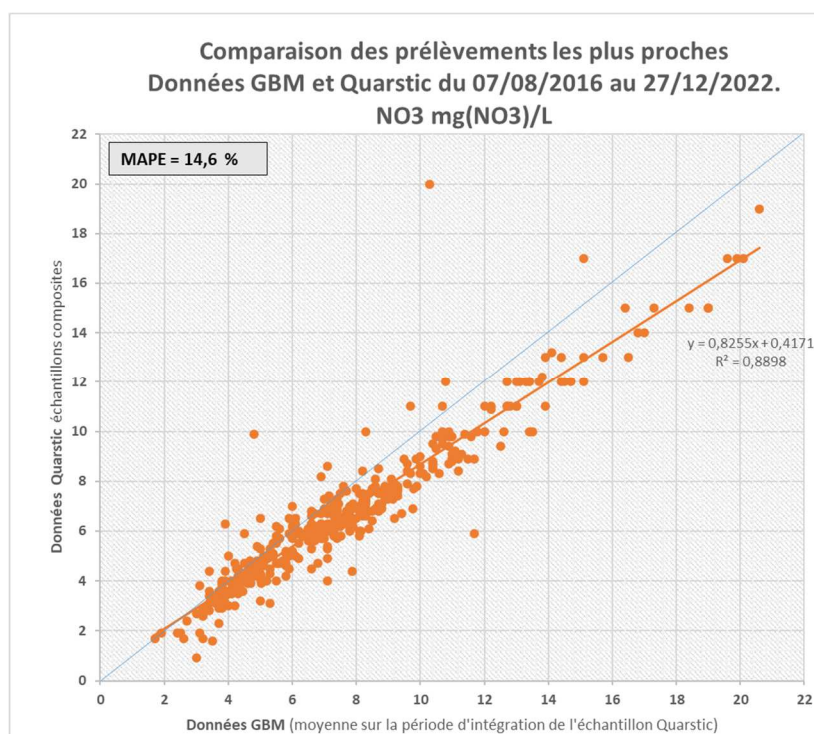


Figure 7 : Comparaison entre résultats NO3 Quarstic et GBM à Chenecey-Buillon

Les différentes comparaisons effectuées tendent à montrer une cohérence des résultats en nitrates du réseau Quarstic sur l'ensemble de sa durée. Le même type d'approche est effectué pour les phosphates.

Résultats pour les phosphates :

S'agissant des descripteurs statistiques calculés sur l'ensemble des données des différents dispositifs, ils apparaissent à partir de 2017 nettement plus élevés pour le réseau Quarstic que pour les autres réseaux (Figure 8).

Ainsi, l'écart de médiane annuelle entre Quarstic et les autres dispositifs se situe entre 80% et 478%. L'écart pour le P90 peut atteindre 1630% en 2022.

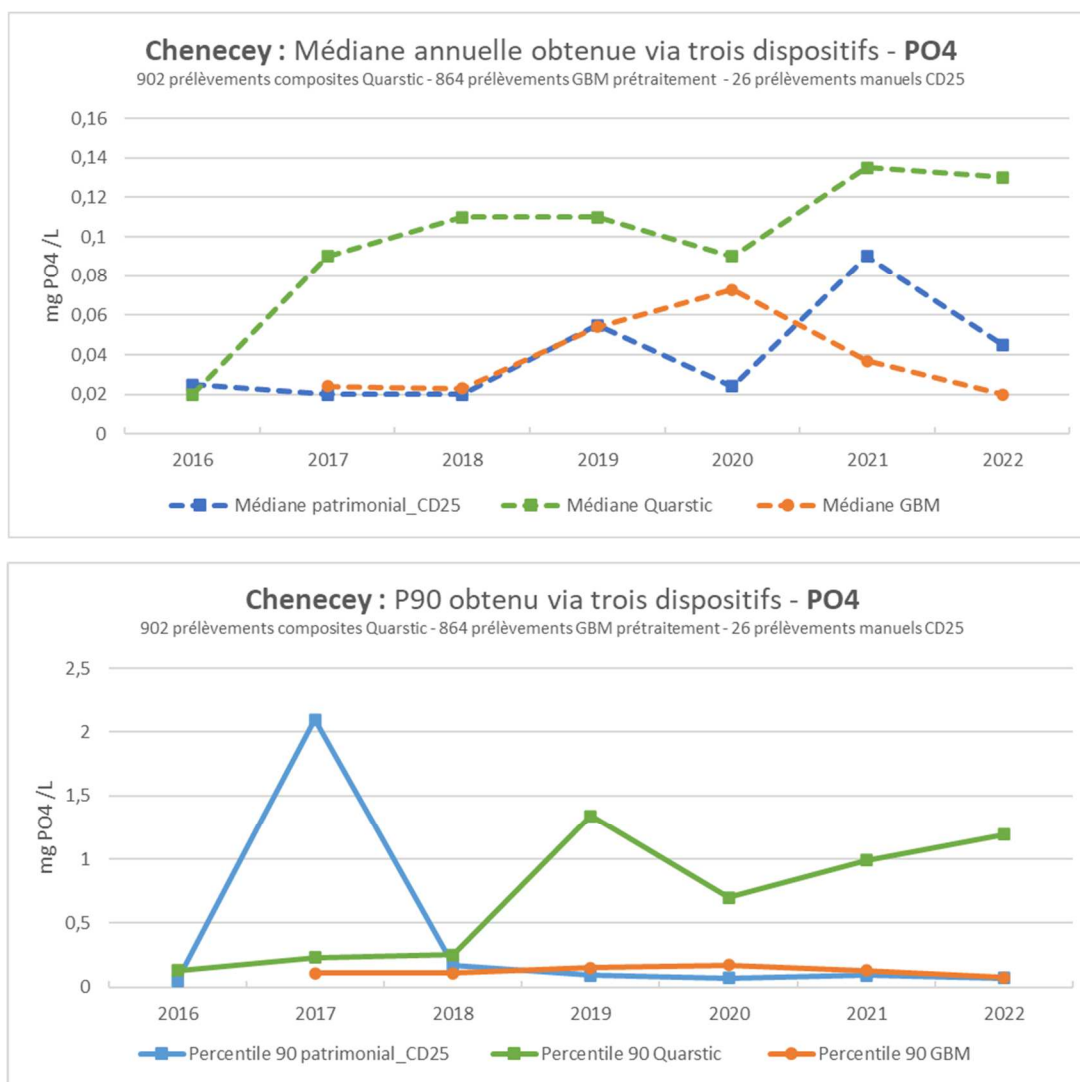


Figure 8 : Médiane et P90 des PO4 obtenus via 3 dispositifs de mesure sur la Loue à Chenecey-Buillon. A noter en 2016 l'absence de données GBM, l'usine AEP ayant été fermé pour travaux.

Seul le P90 2017 du réseau départemental est plus élevé, mais calculé sur seulement 4 campagnes et influencé par un unique pic détecté. Ce faible nombre de campagne peut également expliquer une absence de concordance certaines années entre médiane du réseau départemental et suivi GBM.

Néanmoins, la comparaison directe entre résultats du suivi départemental et GBM obtenus le même jour ou la moyenne des jours précédents et suivant montre également

une faible concordance (Figure 9). Ce y compris pour les résultats obtenus le même jour à des horaires a priori différents (heure non renseignée pour GBM).

L'indicateur d'erreur MAPE est de 251 %, confirmant **pour les PO4 une piètre cohérence entre les deux dispositifs de suivi utilisés comme témoins**. Cela présage d'emblée de difficultés quant à expertiser la fiabilité des résultats en PO4. Outre les différences de protocole de prélèvements, d'analyse et de localisation fine du site (notamment de la présence bancs sédiments susceptibles de remobiliser des matières en suspension chargée en phosphore, Cf 3.3.2) pouvant être à l'origine des écarts, l'hypothèse d'une variabilité temporelle des concentrations en PO4, y compris infra-journalière, peut être évoquée. L'hypothèse de l'impact d'un rejet domestique entre les sites de mesure QUARSTIC et BGM semble faible, le point de rejet de la STEP de Chenecey-Buillon dans la Loue étant localisé à l'aval de la prise d'eau de l'usine de potabilisation de GBM.

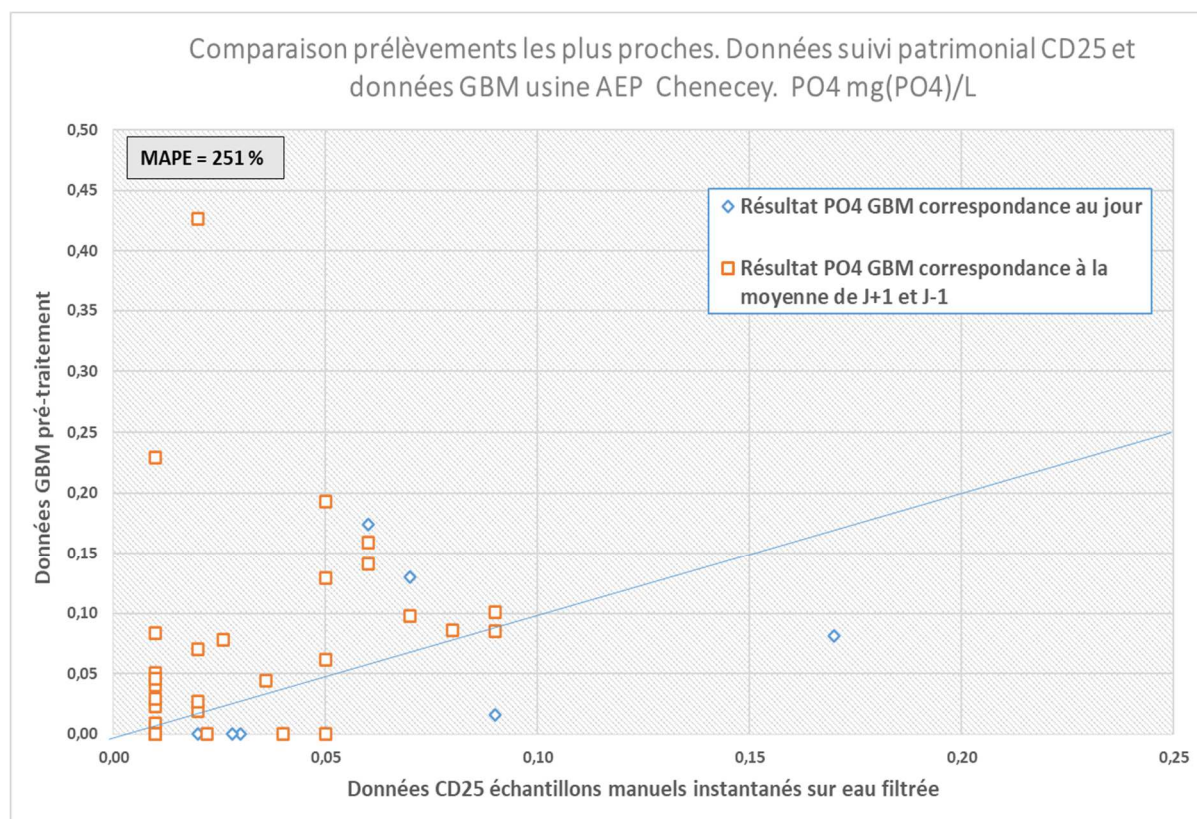


Figure 9 : Comparaison entre résultats NO3 GBM et CD25 sur la Loue à Chenecey-Buillon

La comparaison deux à deux des résultats issus des préleveurs du réseau Quarstic avec les résultats les plus proches des autres dispositifs (Figure 10 et Figure 11) montre une incohérence encore plus prononcée, avec un indicateur MAPE de 344% pour la comparaison aux données du réseau départemental et de 493% par rapport aux données GBM.

La dispersion des nuages de points révèle une tendance générale à l'obtention de concentrations en PO4 plus élevées lorsqu'elles sont obtenues avec le protocole de préleveur automatique et les modalités de conservation associées que pour les deux autres types de suivi.

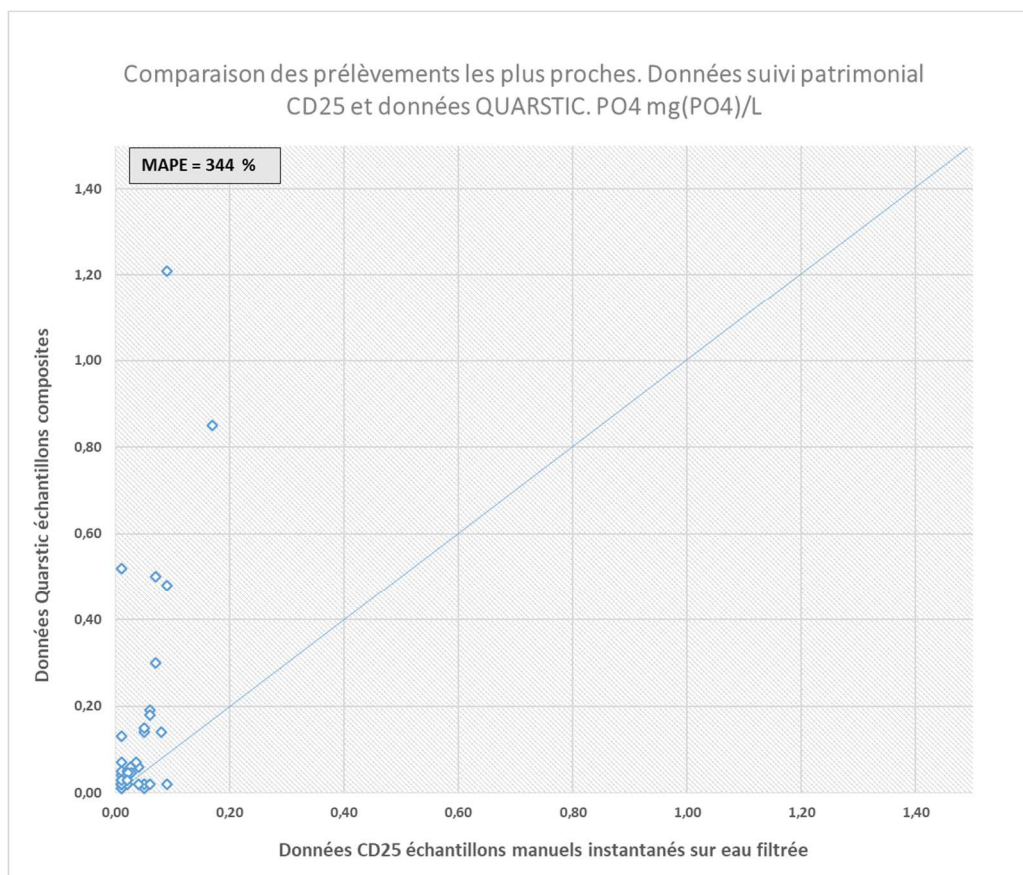


Figure 10 : Comparaison entre résultats PO4 Quarstic et CD25 à Chenecey-Buillon

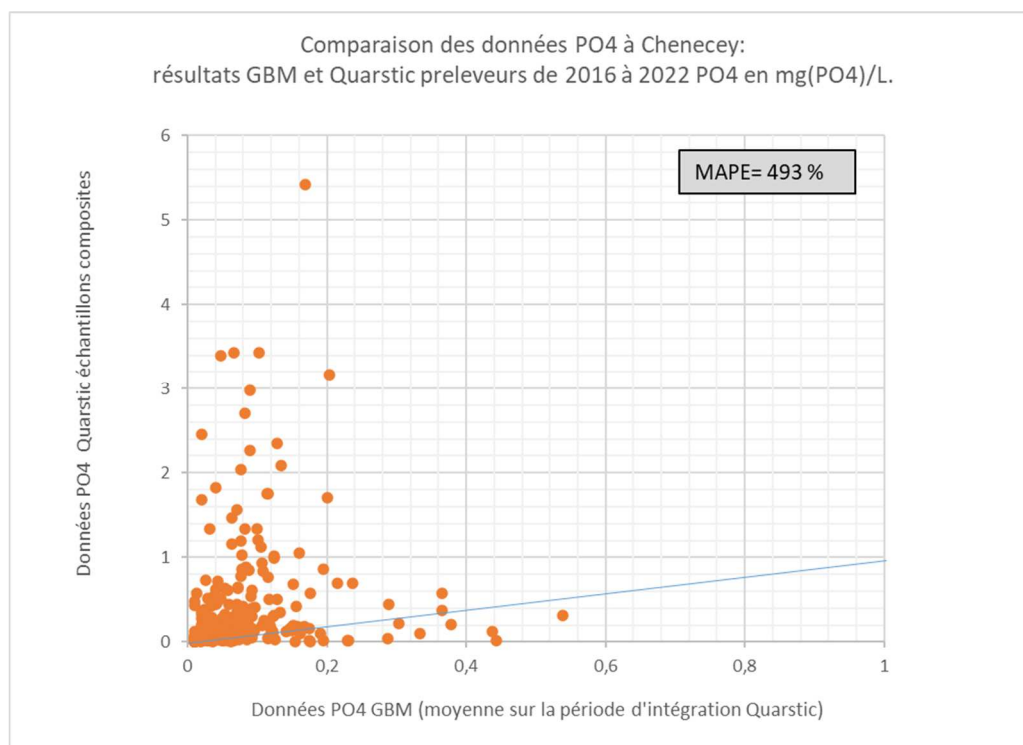
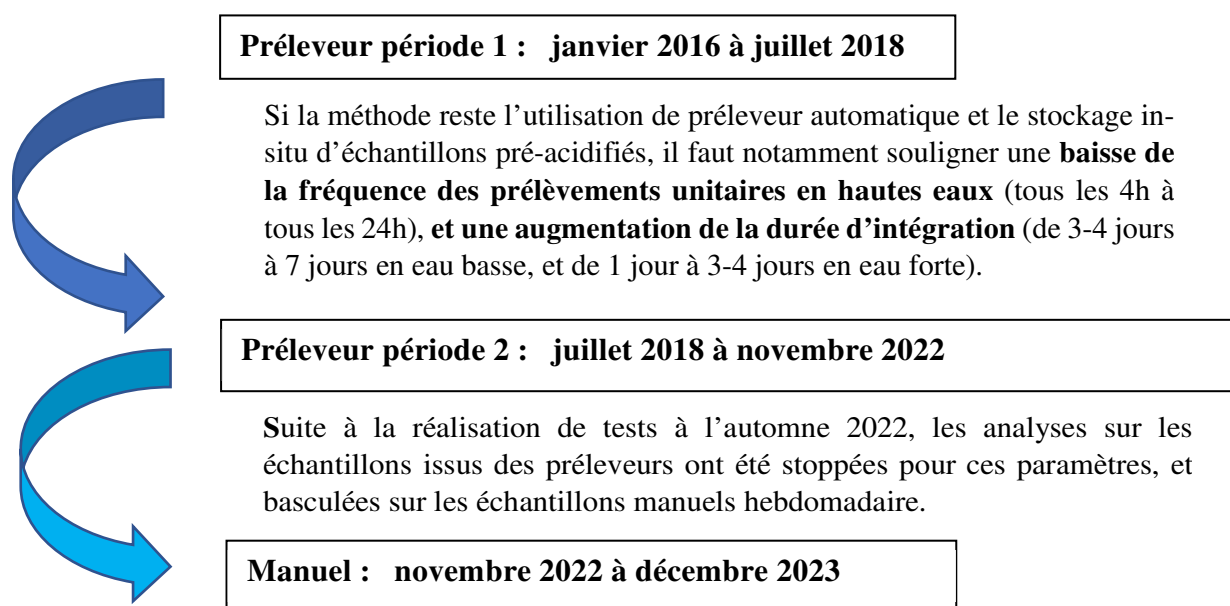


Figure 11 : Comparaison entre résultats PO4 Quarstic et GBM à Chenecey-Buillon

Ces différents résultats attestent d'une certaine complexité à évaluer la fiabilité des mesures en PO₄, avec notamment une faible cohérence entre les dispositifs de suivis « témoins ». Néanmoins, les écarts entre résultats issus des préleveurs Quarstic et les mesures ponctuelles du Département et de GBM sont tels qu'il convient d'étudier si ces écarts ont été plutôt constants ou variables selon les différentes périodes du réseau.

3.1.3 Cohérence des données Quarstic dans le temps

Les analyses de P_{tot}, PO₄, COT et NKJ ont été effectuées au fur et à mesure de la vie du réseau sur des échantillons issus de différents modes de prélèvement et conservation. (Le cas des nitrates dont les données apparaissent cohérentes, n'est pas ici abordé).



Une comparaison des concentrations obtenues avec les différentes méthodes peut contribuer au faisceau d'indices visant à statuer sur la qualification des données. A noter que les chroniques comparées ont une durée à minima d'un an, intégrant pour partie la variabilité saisonnière des concentrations.

Seules les figures relatives au PO₄ et à la station de la Loue à Chenecey-Buillon sont présentées par souci de lisibilité du document (Figure 12 et Figure 13), les mêmes constats étant effectués sur le Doubs à Arçon et pour les autres paramètres.

Il apparaît :

- Que lors de la première période d'utilisation des préleveurs automatiques, avec les modalités de constitution des échantillons propres à cette période, une gamme de concentration de l'ordre de **0,124 mg(PO4)/L en moyenne** était obtenue,
- Que lors de la seconde période d'utilisation des préleveurs automatiques, une gamme de valeur nettement supérieure était obtenue, **0,372 mg(PO4)/L en moyenne**, avec des pics marqués. **Cela suggère que les simples changements de modalité de constitution des échantillons (baisse de la fréquence des prélèvements unitaires et augmentation de la durée d'intégration) auraient été suffisants pour occasionner un glissement des concentrations vers une gamme supérieure** à celle obtenue en période 1, avec des maxima plus élevés. Un changement naturel des conditions locales du site de prélèvement peut aussi être avancé.
- Que les concentrations obtenues du 15/11/2022 au 12/12/2023 via prélèvement manuel hebdomadaire, méthode standard dont les résultats ont été qualifiés comme « corrects », sont restées relativement faibles à Chenecey-Buillon, de l'ordre de **0,032 mg(PO4)/L en moyenne**.

Par rapport à la période de suivi par prélèvement manuel, les périodes de suivis par préleveur montrent des gammes de valeur 4 fois (période 1) à 10 fois (période 2) plus élevées.

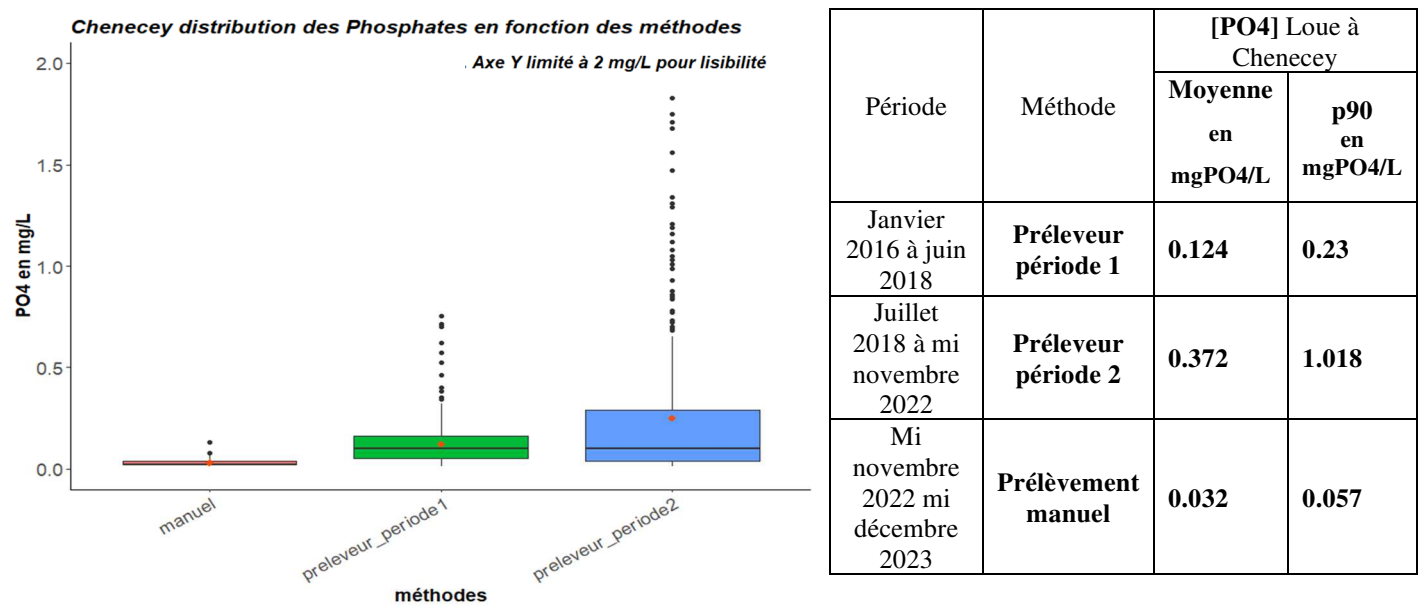


Figure 12 : Distribution et statistiques des résultats QUARSTIC de PO4 à Chenecey selon les différentes méthodes successives employées.

Remarque : une figure présentant la distribution des données Quarstic selon les méthodes et période, mais aussi la distribution des données GBM en fonction des périodes est visible en annexe 1. Les données GBM, utilisées comme témoins, montrent que bien que la période 2 soit plus propices aux pics, les gammes de valeurs en PO4 obtenues par les préleveurs Quarstic sur les périodes 1 et 2 sont largement surestimées.

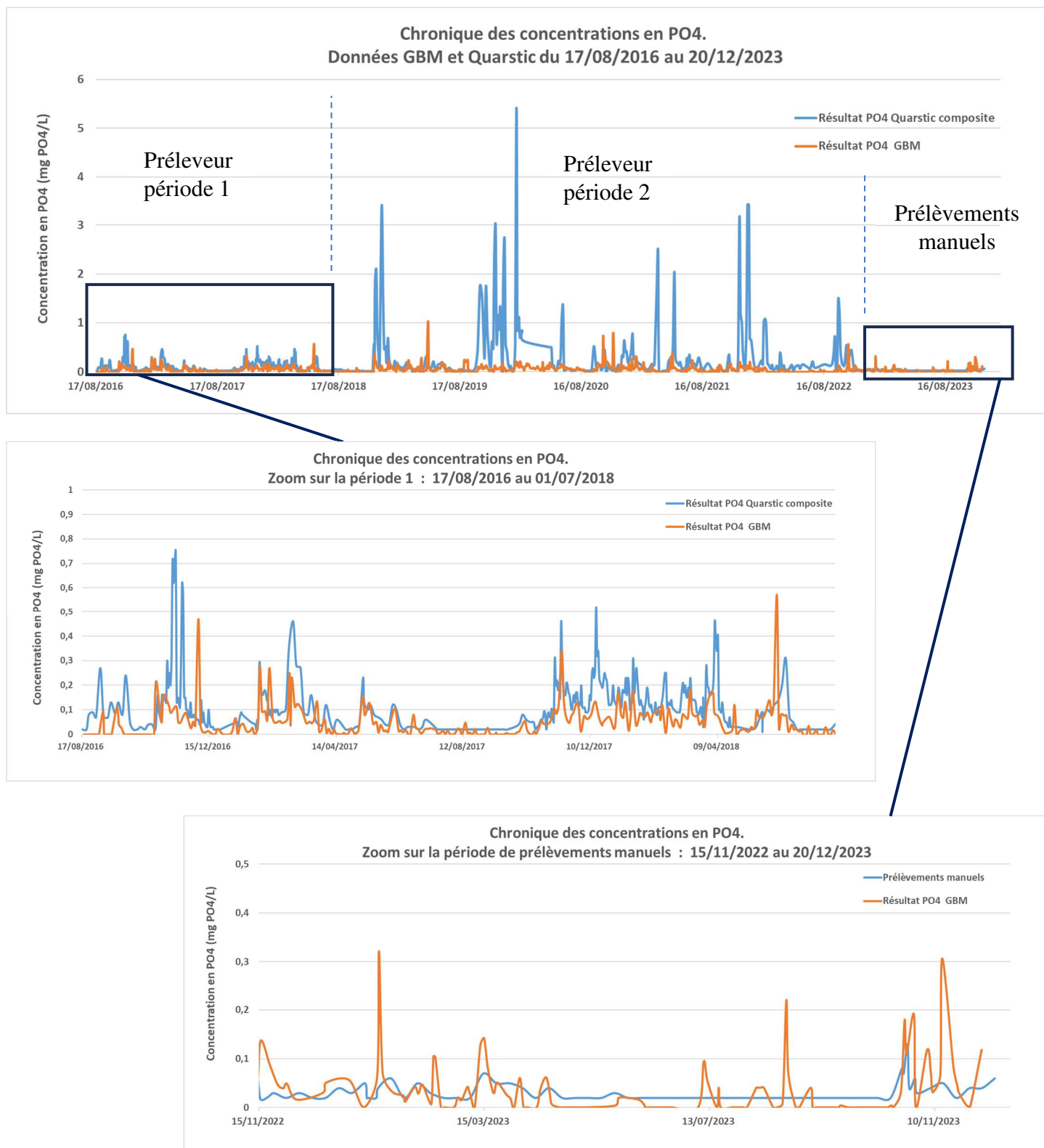


Figure 13 : Chronique des concentrations en PO4 pour le réseau QUARSTIC et le suivi GBM

La lecture de la chronique de PO4 sur la durée du réseau (Figure 13) laisse de plus apparaître que les changements de gamme de valeur n'ont pas été progressifs mais plutôt soudains. **Cela tend à confirmer que le changement de gamme de valeur est bien lié aux légers changements de méthode** (fréquence d'aspiration des prélèvements unitaire et durée d'intégration), **ou à un événement naturel particulier modifiant les conditions locales, pas à une évolution temporelle à la hausse des concentrations.** L'indicateur MAPE comparant données Quarstic et GBM, calculé séparément pour les périodes préleveur 1 et préleveur 2, est respectivement de 175% puis de 565%, indiquant le passage d'un % d'erreur déjà conséquent à une valeur extrême.

Comme les résultats des comparaisons entre réseaux, cela plaide en faveur d'une surestimation des concentrations de phosphates dans le flux principal en cas d'analyse sur échantillons issus des préleveurs, comme ce fut le cas de 2016 à novembre 2022. C'est également le cas du phosphore total, carbone organique total et azote Kjeldahl pour lesquels la comparaison est similaire.

Afin de tester plus en avant cette hypothèse et les facteurs de causalités associés, plusieurs tests in-situ ont été effectués. Une synthèse bibliographique relative aux facteurs influençant les mesures de matières phosphorées et également proposée au 3.3.2.

3.1.4 Tests in situ réalisés

3.1.4.1 Tests in situ 2^{ème} semestre 2020, réalisés sur la station de la Loue à Chenecey-Buillon

Objectifs et protocole :

Suite au constat de valeurs très élevées lors de l'automne 2019, un protocole de test a été élaboré conjointement par les services du Département, de l'EPAGE HDHL et le laboratoire QUALIO. **Ciblé sur la station de la Loue à Chenecey-Buillon, il visait à tester durant l'été et l'automne 2020, à différentes gammes de débit, l'influence de la méthode de prélèvement et des modalités de conservation sur les résultats.**

Les objectifs de ce 1^{er} test in-situ sont présentés succinctement ci-après et dans le Tableau 5 et le protocole détaillé figure en Annexe 2 :

- Déterminer une référence constituée par un prélèvement manuel standard (non acidifié) dans le flux principal, analysé à sa réception au laboratoire sous 24 h (J+1)

Par comparaison à cette référence :

- Tester un effet « laboratoire » en confiant un **doublon du prélèvement référence au laboratoire CARSO**, prestataire de l'Agence de l'Eau, analysé à J+1,
- Apprécier un éventuel **effet du prélèvement par préleveur automatique** (crépine en bordure et à proximité du fond, passage dans les tuyaux...) en analysant à **J+1 un échantillon non acidifié obtenu grâce au préleveur**,
- Evaluer l'effet de la conservation à l'acide en comparant l'évolution dans le temps (J+1, J+3, J+7, correspondant au délai de stockage avant analyse) **d'échantillons non**

acidifiés et acidifiés avec différentes concentrations qui correspondent aux modalités de conservation employées actuellement en conditions de basses et hautes eaux.

Les échantillons prélevés pour les tests l'ont été à fréquence hebdomadaire et jour de la semaine fixe, par le technicien de l'EPAGE HDHL lors de son passage sur la station pour le relevé des préleveurs. A noter que la prise d'échantillons « F » issus du préleveur s'est effectuée via une unique aspiration répartie dans les différents flacons destiné aux tests, à l'image d'autres tests de méthode de conservation issus de préleveur (BURKE 2002).

Ce protocole a été répété durant 20 semaines (du 15/07/2020 au 22/12/2020) afin de disposer de résultats représentatifs de conditions contrastées en termes de débits et de charge en matières en suspension. Ce test n'a pas concerné les nitrates, de manière à contenir le volume d'analyse en ciblant les paramètres problématiques.

Tableau 5 : Listing des différents échantillons comparés à la référence

	Nom échantillon test	Délai d'analyse	Intérêt de l'échantillon test	pH moyen
prélèvement manuel	M1	J+1	Flacon standard non acidifié, analyse Qualio : Référence du test	8,14
	L1	J+1	Flacon standard non acidifié, analyse CARSO : comparaison interlaboratoire	7,86
prélèvement via le préleveur automatique	F1	J+1, J+3, J+7	Approche de l'évolution d'un échantillon issu du préleveur et non acidifié	7,84
	F2	J+1	Approche de l'influence de la plus forte concentration d'acide, représentative du comportement du premier prélèvement unitaire sur 24h avant dilution par le 2 ^{ème} prélèvement unitaire. 4 ml d'acide pour 400 ml.	0,79
	F3	J+1	Approche du comportement des 2 premiers prélèvements unitaires sur les 24 h suivant le 3 ^{ème} prélèvement unitaire. 2 ml d'acide pour 400 ml.	1,02
	F4	J+1, J+3, J+7	Approche du comportement de l'échantillon composite en situation de basses eaux (7 échantillons de 130 ml et 2 ml d'acide)	1,16
	F5	J+1, J+3, J+7	Approche du comportement de l'échantillon composite en situation de hautes eaux cas du 1 ^{er} échantillon hebdomadaire intégrateur de 4 jours (4 prélèvements de 200 ml et 2 ml d'acide).	1,29
	F6	J+1, J+3, J+7	Approche du comportement de l'échantillon composite en situation de hautes eaux cas du 2 ^{ème} échantillon hebdomadaire intégrateur de 3 jours (3 prélèvements de 200 ml et 2 ml d'acide).	1,32

Force est de constater que ces premiers tests in-situ ont bénéficié de conditions très peu favorables à la détection de pics de concentrations en période de transferts :

- Lors du pic de débit de fin octobre 2020, aucun prélèvement n'a pu être effectué, les agents en charge de leur réalisation étant touchés par le Covid.

- La période de début-novembre à mi-décembre 2020 se distingue par un débit assez faible et stable, peu commun à cette période (voir les débits des années précédentes en gris sur la Figure 14)
- En décembre 2020, malgré quelques pics de débit, le caractère systématique des prélèvements (jour fixe dans la semaine) n'a pas permis de prélèvement au plus fort des hautes eaux.
- In fine, avec un échantillonnage systématique (à intervalle régulier) aucun prélèvement test n'a pu être réalisé en phase de hausse significative du débit et avec un débit supérieur à 88 m³/sec, soit environ 2 fois le module interannuel.

Conséquence des points évoqués ci-avant, le test de 2020 s'est effectué dans des conditions ne permettant d'obtenir que de faibles concentrations pour les paramètres analysés, qu'il s'agisse de l'échantillon de référence aussi bien que des échantillons tests.

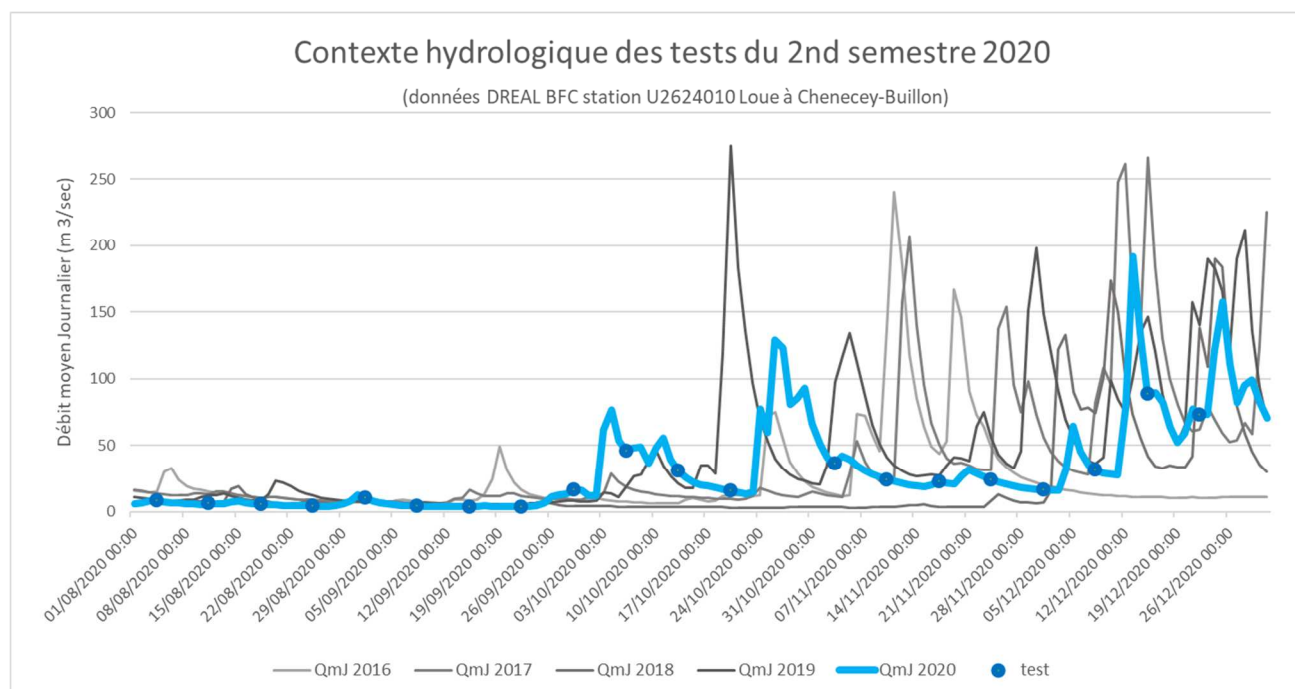


Figure 14 : Contexte hydrologique des tests effectués en 2020

Résultats:

En Figure 15 est présenté l'**exemple du Phosphore total** et de quelques modalités de prélèvement testées. La concentration maximale pour la référence (M1 J+1) lors de la période de test est de seulement 0,04 mg(P)/L, mais ce paramètre est néanmoins un des rares testés pour lequel les concentrations sont régulièrement supérieures à la limite de quantification (LQ de 0,01 mg(P)/L) et permettent une approche comparative. **Le Phosphore total est donc ici conservé comme exemple des résultats du test mené en 2020.**

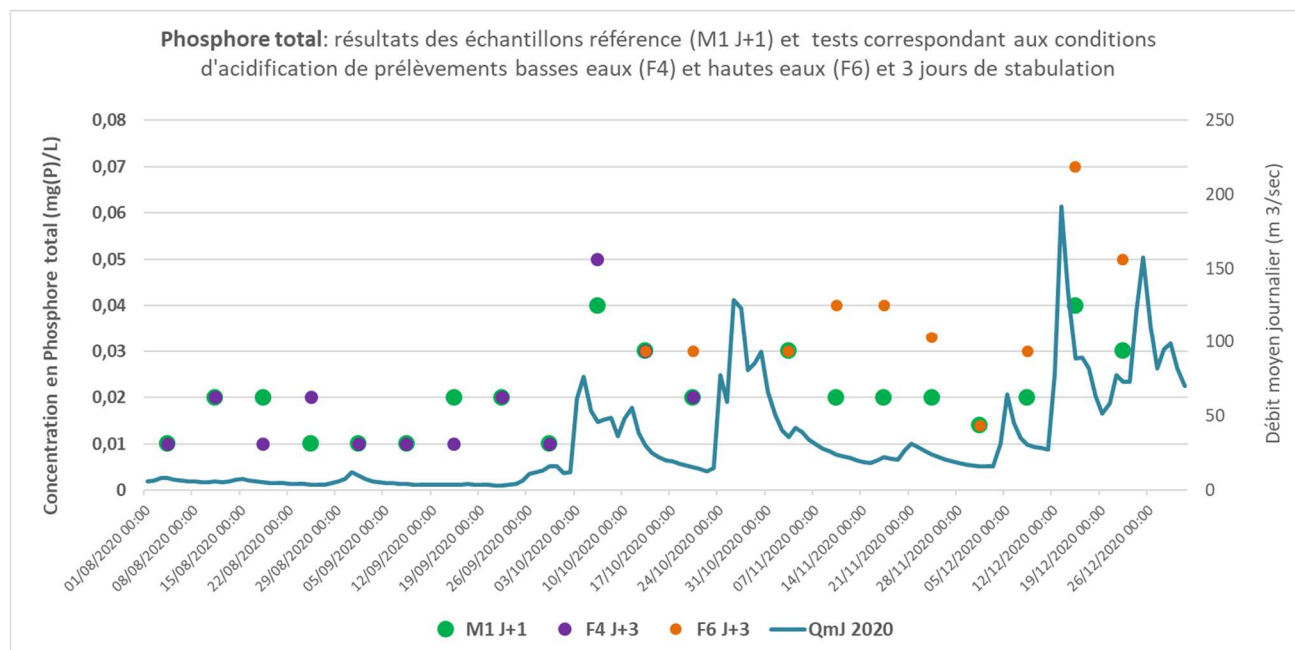


Figure 15 : Exemple du Phosphore total et de 2 des couples testés : résultats des échantillons référence (M1 J+1) et tests correspondant aux conditions d'acidification de prélèvements basses eaux (F4) et hautes eaux (F6) et 3 jours de stabulation

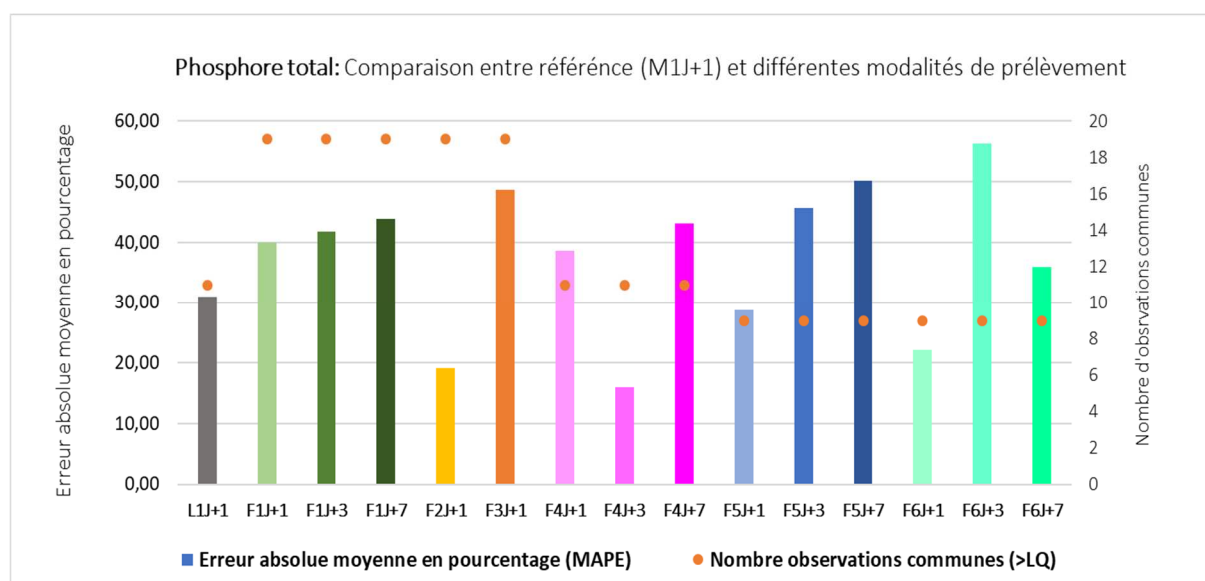


Figure 16 : Synthèse des résultats du test sur le Phosphore total avec indicateur MAPE

L'indicateur MAPE est calculé sur la globalité des campagnes pour chaque couple – référence (M1 J+1) / modalité de prélèvement testée – en ne conservant que les couples pour lesquels les 2 échantillons ont un résultat > à LQ. Pour le phosphore total les résultats (Figure 15 et Figure 16) appellent les commentaires suivants :

- L'indicateur MAPE est compris entre 16 % et 56% selon les modalités comparées à la référence, ce qui semble de prime abord conséquent. Toutefois, comme évoqué ci avant, cette comparaison s'opère au sein d'une gamme de faible concentration, et des écarts modestes en termes de différence de concentration peuvent conduire à un % d'erreur

notable. **Il est donc difficile de tirer des conclusions fortes du test et les commentaires restent purement indicatifs.**

- La Comparaison entre laboratoires (L1 J+1) : le MAPE de 31% traduit sur la totalité des couples testés des concentrations plus élevées pour le prélèvement manuel analysé par QUALIO par rapport à celui analysé par CARSO. Avec les réserves émises ci-avant au sujet de la gamme de concentration au voisinage de la LQ, **il semble qu'un effet laboratoire ne puisse être totalement exclu.**
- L'approche de l'évolution d'un échantillon issu du préleveur et non acidifié (F1 à J+1,+3,+7) : le MAPE est de l'ordre de 40%, et en lien avec des concentrations plus élevées obtenues via préleveur et sans fixation à l'acide. **La technique de prélèvement, d'un côté manuel et de l'autre côté via le préleveur automatique semble pouvoir conduire à des écarts de concentrations.** Il n'est toutefois pas constaté, lors de ce test, une augmentation forte des écarts à la référence avec la durée de conservation, malgré l'absence d'acidification.
- L'approche des plus fortes concentrations d'acide intervenant en début de la période de stabulation des échantillons (F2 et F3 à J+1) : le MAPE présente des valeurs contrastées de 19% pour F2 et 49 % pour F3 malgré un pH moyen relativement proche (Tableau 5). Il reste dans la gamme de celui obtenu pour d'autres modalités d'acidification.
- L'approche de l'évolution d'un échantillon issu du préleveur et acidifiés tel qu'en basses eaux (F4 à J+1,+3,+7) : le MAPE ne présente pas d'évolution structurée avec le temps de conservation mais présente une forte variabilité entre les différents délais d'analyse. Les valeurs F4 à J+1 et J+7 approchent les 40% d'erreur, avec des concentrations plus élevées que la référence, mais à nuancer au vu des très faibles concentrations obtenues.
- L'approche de l'évolution d'échantillons issus du préleveur et acidifiés tel qu'en hautes eaux (F5 et F6 à J+1,+3,+7) : le MAPE est compris entre 22 et 56% selon les couples testés, en lien avec des concentrations plus élevées que la référence. Il apparaît à la fois pour F5 et F6 plus élevé à J+3 et J+7 par rapport à J+1, soulevant l'hypothèse d'un effet de l'allongement de la durée de stockage, notamment dans le cas de prélèvement effectués en hautes eaux.

Constats

Au vu de la faible gamme de concentration obtenue lors des tests, il convient d'être prudent quant aux conclusions. Plus qu'une interprétation détaillée des résultats, il peut être mis en avant les éléments suivants :

- Par rapport à l'échantillon manuel de référence, toutes les comparaisons effectuées présentent des valeurs de MAPE notables. **A ce stade, aucune piste explicative comme l'effet laboratoire, l'effet d'un prélèvement via préleveur, l'effet de l'acidification ou de la durée de conservation, ne peut être formellement écartée, ni un effet cumulatif ou synergique de plusieurs facteurs.**

- Le sens des écarts est également à souligner. Les écarts constatés sont liés à des concentrations plus élevées pour les modalités testées que pour la référence. **Quel que soit le facteur testé, son effet semble bien aller vers une surestimation des résultats.**

Au terme de ces tests, notons que QUALIO a ajusté précisément les volumes d'acide de la pré-acidification des flacons, afin que la concentration finale de l'échantillon soit identique en configuration de basse et hautes eaux.

Afin d'éviter l'écueil de tests via des prélèvements systématiques susceptibles de manquer les épisodes sensibles ponctuels, une nouvelle batterie de tests a été effectuée par le Département en ciblant des épisodes jugés sensibles de hausse du débit en automne/début d'hiver.

3.1.4.2 Tests in situ septembre 2022, réalisé sur la station de la Loue à Chenecey-Buillon

Objectifs et protocole :

L'objectif est de tester si les valeurs des pics obtenus en période automnale via les préleveurs sont représentatives des concentrations dans le flux principal.

Le protocole a consisté à **réaliser 3 prélèvements manuels de contrôle lors de la première hausse de débit significative post étiage estival**, survenue le 29/09/2022 (pic à 140 m³, soit 3 fois le module interannuel).

Ces prélèvements manuels (points rouges sur la Figure 17 et la Figure 18) ont été espacés de 24h de manière à couvrir la période de réalisation des prélèvements automatiques du préleveurs et la durée d'intégration de 4 jours des échantillons composites (trait orange sur les figures, dont la position en ordonnées correspond à la concentration de l'échantillon composite, et la longueur du trait en abscisse à la période d'intégration).

En complément, un prélèvement manuel et une analyse des NO₃ ont été effectués par le BRGM dans des conditions de débit plus faible le 20/09/2022 dans le cadre de Nutrikarst.



Photographie 3 : Eau forte et turbide lors du test du 29/09/22

Résultats:

- **Pour les nitrates (Figure 17) les résultats sur les prélèvements manuels se situent dans la même gamme de valeur que celle obtenue via les préleveurs et échantillons composites :**
 - Echantillon composite avec 4 prélèvements espacés de 24H du 28/09 au 01/10/2022 d'une valeur de 17 mg(NO₃)/L.
 - La moyenne des 3 prélèvements manuels effectués les 3 premiers jours de la période d'intégration des prélèvements Quarstic est de 19,3 mg(PO₄)/L. L'écart reste modeste compte tenu de la période de forte variabilité hydrologique et donc potentiellement de variations journalières de concentration.

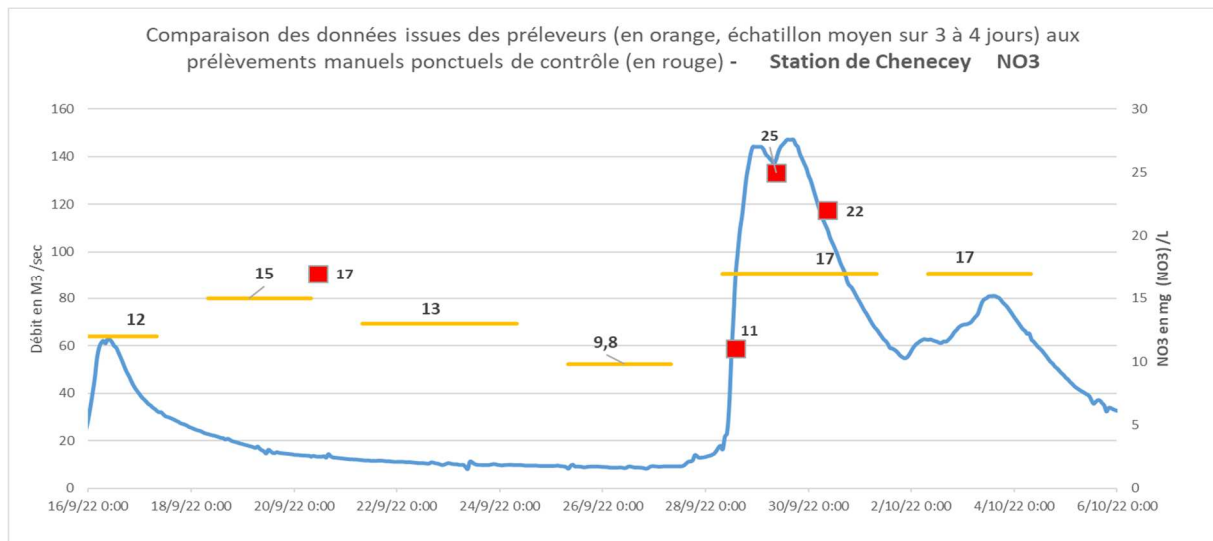


Figure 17 : Comparaison des données issues des préleveurs automatiques aux données issues des prélèvements manuel de contrôle. Exemple des NO₃

- **Pour les phosphates (Figure 18) les résultats sur les prélèvements manuels de contrôle se situent dans une gamme de valeur environ 37 fois inférieure à celle obtenue via les préleveurs et échantillons composites :**
 - Echantillon composite issu des préleveurs avec 4 prélèvements espacés de 24H du 28/09 au 01/10/2022 d'une valeur de 1,47 mg(PO₄)/L.
 - La moyenne des 3 prélèvements manuels effectués les 3 premiers jours de la période d'intégration des échantillons Quarstic est de seulement 0,04 mg/L.
 - **L'écart est extrêmement fort et du même ordre de grandeur pour d'autres paramètres testés et non présentés ici comme P_{tot}, COT et NKJ.**

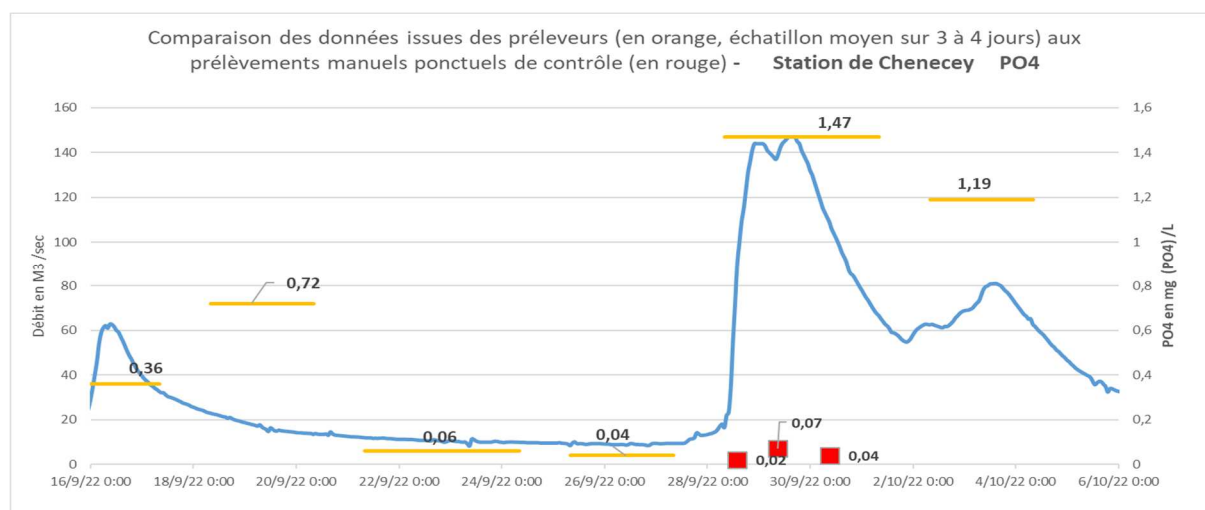


Figure 18 : Comparaison des données issues des préleveurs automatiques aux données issues des prélèvements manuels de contrôle. Exemple des PO4

Constats :

Pour les nitrates, le test tend à confirmer les résultats obtenus via les comparaisons inter-réseaux d'une cohérence des résultats du réseau Quarstic, y compris lors des épisodes de reprise hydrologiques post-étiage qui occasionnent les plus fortes concentrations pour ce paramètre.

Pour les autres paramètres, PO4, Ptot, NKJ et COT, le test abonde dans le sens d'une surestimation avec le protocole du réseau Quarstic, notamment en ce qui concerne les valeurs extrêmes obtenues lors des hausses de débit.

Les résultats de ce test ont fait l'objet d'un échange avec les acteurs du réseau le 09/11/2022 (Département, EPAGE HDHL, Laboratoire QUALIO, Agence de l'eau RMC, BRGM). **À la suite de cet échange, décision a été prise par le Département d'analyser uniquement les NO3 sur les échantillons composites issus des préleveurs (Tableau 1) et d'analyser les paramètres Ptot, PO4, COT et NKJ sur des prélèvements manuels hebdomadaires standards, comme c'est le cas depuis 2018 pour NH4.**

Il a néanmoins été convenu de finaliser les tests par une approche en conditions de hautes eaux afin de mieux cibler les mécanismes à l'origine des dysfonctionnements, ce que n'avait pas permis d'effectuer dans des conditions propices le premier test de 2020.

3.1.4.3 Tests in situ janvier 2023

Objectifs et protocole :

L'objectif du test est de préciser les facteurs à l'origine de la surestimation des concentrations pour les 4 paramètres affectés par cette problématique : PO4, Ptot, NKJ et COT. Les MES, possible facteur de causalité, sont également étudiées. Pour rappel, elles sont uniquement

analysables sur prélèvement non acidifié et à J+1 (MOREAU 2015). Soulignons par ailleurs que par rapport au test de 2020 où les échantillons tests avaient été constitué avec seule prise unitaire, ils ont pour ce dernier test été réalisés avec des prises espacées de 3 min, un peu plus proches du protocole Quarstic, bien qu'encore éloigné des prises espacées de 24 h effectuées en période 2 du réseau.

Le test a été effectué début janvier 2023 en eau forte (Figure 19). Le protocole est le suivant :

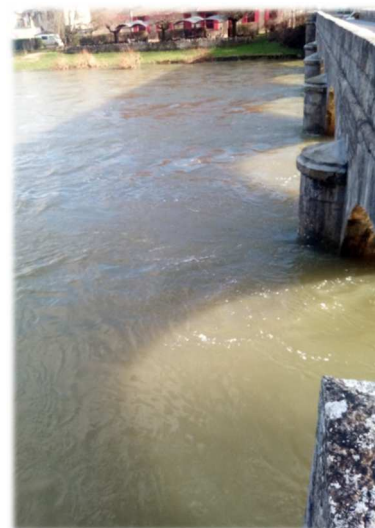
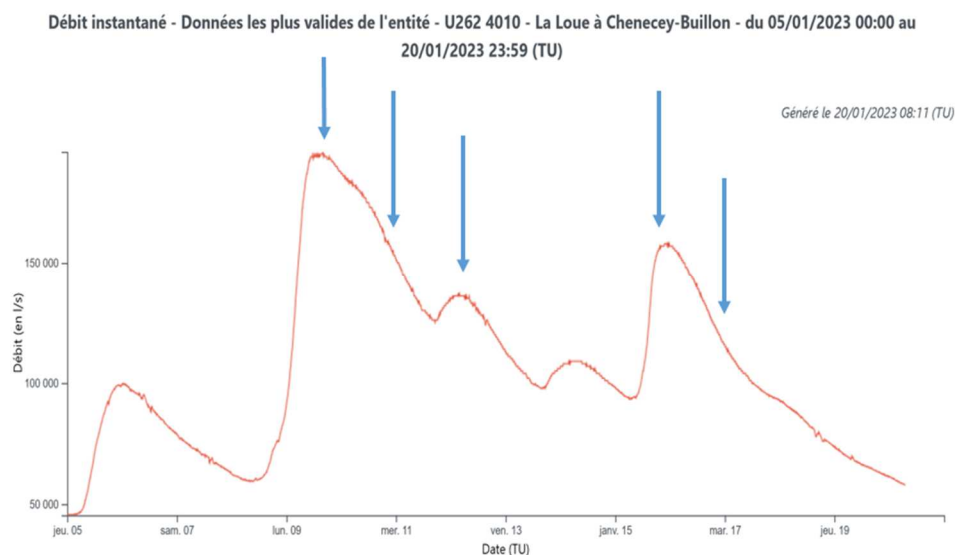
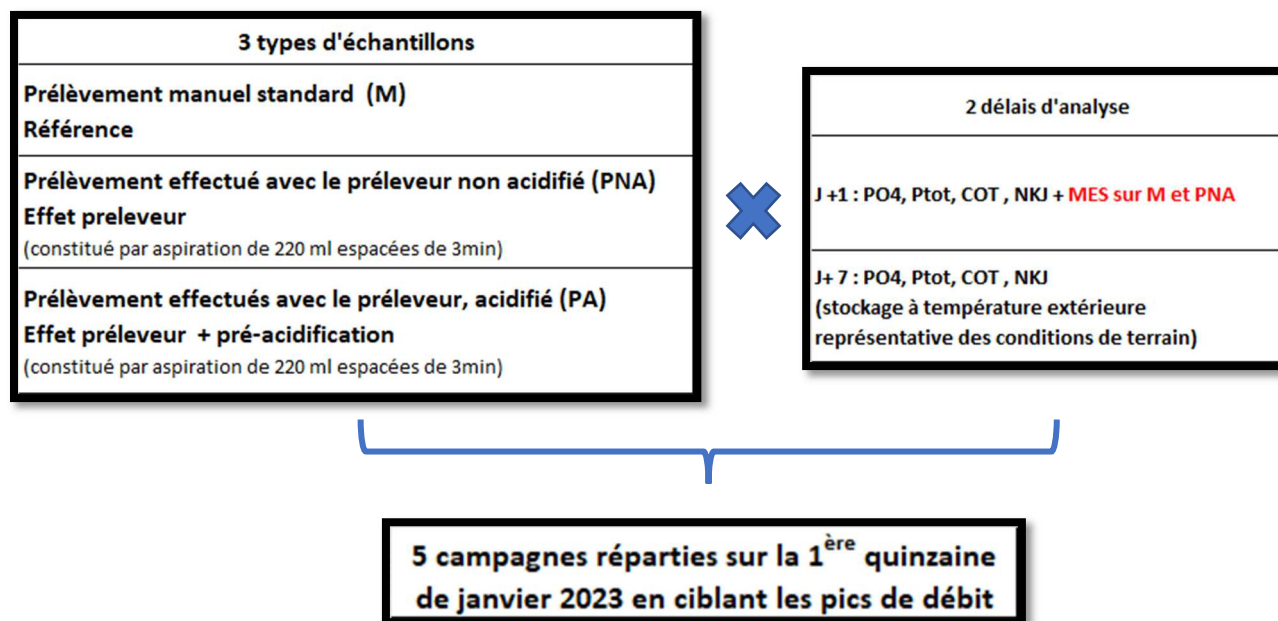


Figure 19: Protocole et conditions hydrologiques du test de janvier 2023 (données Hydroportail)

Résultats:

► **Concernant les matières en suspension** : le test confirme que **le dispositif de préleveur avec la programmation du test** (aspiration toutes les 3 min, soit 1h30 de manipulation pour constituer l'échantillon test), **conduit à un échantillon nettement plus chargé en MES qu'un prélèvement manuel de référence** (Figure 20) avec un indicateur d'écart MAPE de 457%.

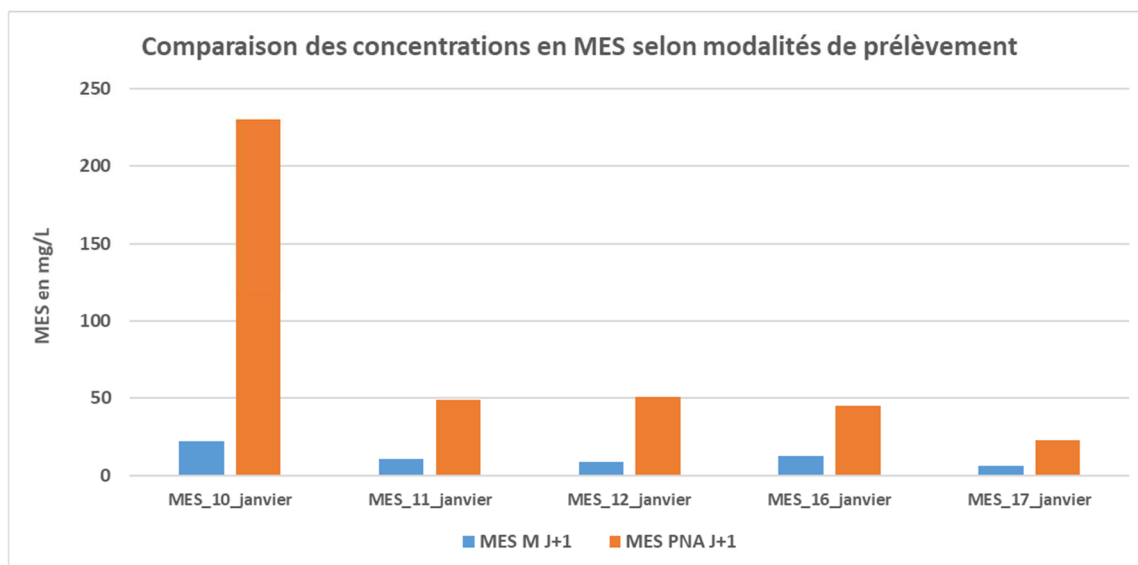


Figure 20 : Comparaison des concentrations en MES selon deux modalités de prélèvement

Ce test ne semble toutefois que refléter partiellement l'ampleur de la problématique, certains prélèvements du réseau Quarstic (*avec aspiration espacée de 24h, et dépôt possible à proximité de la crépine entre chaque prise*) montrant visuellement une charge nettement plus importante en débris et matériaux fins que ceux obtenus pour les besoins du test (Photographie 4). On rappelle que le dosage des MES n'est techniquement pas possible sur les prélèvements pré-acidifiés et ne permet pas d'étayer quantitativement ces constats visuels.



Photographie 4 : Exemple d'un prélèvement Quarstic intégrateur sur 4 jours (à gauche) et d'un des prélèvements test ponctuel réalisé la même semaine.

A noter que la synthèse bibliographique dédiée au Phosphore au 3.3.2 aborde la spéciation de cet élément et sa forme particulière notamment associée aux matières en suspension.

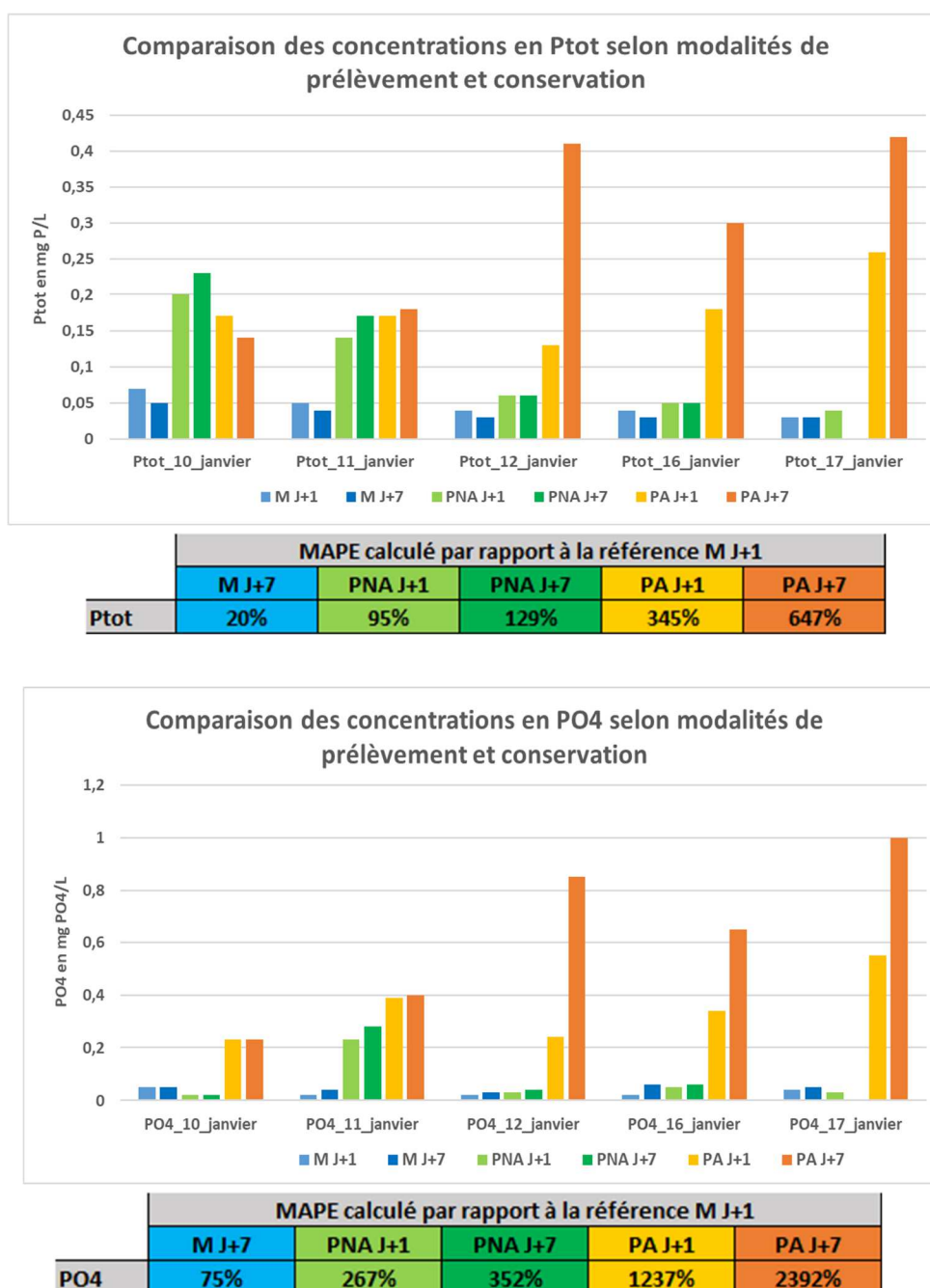
► **Exemple présentés : PO4 et Ptot :**

Figure 21 : Comparaison des concentrations en Ptot et PO4 selon les modalités de prélèvement et conservation testées en janvier 2023

- **L'évolution dans le temps du prélèvement manuel de référence** non acidifié M J+1 après 7 jours (M J+7), semble modeste à la lecture de la Figure 21, car la variation s'opère au sein d'une gamme de faible valeur, mais l'indicateur MAPE atteint néanmoins 75% d'erreur pour PO4 et 20% pour Ptot. Le stockage à température

extérieure, au moins de janvier, limite sans doute également l'évolution de l'échantillon non fixé, avec davantage de stabilité.

- **Les prélèvements issus du préleveur et non acidifiés (PNA) présentent des concentrations en P_{tot} et PO_4 plus fortes que le prélèvement de référence.** Il s'agit d'une tendance générale, les concentrations des prélèvements test PNA montrant une assez forte variabilité au sein des 5 campagnes.

Ce constat est rapproché de la plus forte teneur de ces échantillons en MES mise en avant dans le paragraphe précédent : **l'utilisation des préleveurs conduirait sur le site à une surcharge des échantillons en MES, augmentant d'emblée les teneurs en P_{tot} et PO_4 . L'hypothèse peut également être émise que l'eau prélevée par la crépine à proximité du fond soit plus chargée en matières phosphorées et que l'eau manuellement prélevée dans la colonne d'eau.**

- **Les prélèvements issus du préleveur et acidifiés (PA) présentent des concentrations en PO_4 et P_{tot} très élevées par rapport aux prélèvements issus du préleveur et non acidifiés, et à fortiori par rapport à la référence.**

La pré-acidification, même avec un délai d'analyse court, conduit à une hausse des concentrations en P_{tot} et PO_4 . Cette hausse s'accroît encore avec le délai d'analyse (soit en pratique la durée de stockage des échantillon in-situ) atteignant des valeurs extrêmes à J+7.

Constat :

Si le prélèvement via préleveur conduit, dans la configuration du site de Chenecey-Buillon, à une surcharge en MES et une surestimation des concentrations en P_{tot} et PO_4 , c'est bien la conjonction entre surcharge en MES et pré-acidification qui semble occasionner les valeurs extrêmes atteintes sur les prélèvements du réseau Quarstic, notamment à Chenecey-Buillon en conditions d'eau forte. A noter que le COT et NKJ, non détaillés ici, présentent une tendance similaire.

Pour le phosphore total, l'influence de l'acidification et du délai avant analyse qui semblent occasionner une hausse des concentrations est de prime abord difficilement compréhensible. S'agissant de la totalité du phosphore présent dans l'échantillon non filtré, cette augmentation de matière avec l'ajout de conservateur ou le délai d'analyse pose question.

Des pistes explicatives quant aux processus en jeu sont abordées dans les prochains chapitres.

3.2 Analyse d'épisodes particuliers influençant les résultats

3.2.1 Problématique d'aspiration d'*Elmidae* en 2022 à Chenecey-Buillon

Si la surcharge en MES semble un biais récurrent de l'utilisation du préleveur automatique et d'une prise d'eau à proximité du fond, notamment en période de hautes eaux, les résultats de la station de Chenecey-Buillon ont également été biaisés par un phénomène plus ponctuel. Au cœur de la canicule et de l'étiage 2022, durant 3 semaines, le préleveur a aspiré d'importantes quantités de coléoptères aquatiques *Elmidae*, qui colonisaient les abords ombragés de la crépine. L'amorce de leur décomposition durant la phase de stockage de l'échantillon a conduit à enregistrer des concentrations extrêmes et non représentatives de la colonne d'eau pour PO4, Ptot, COT et NKJ et qualifiées comme « incorrectes » dans la base de données. Le phénomène est détaillé en Annexe 3 avec une présentation des résultats impactés.

Les NO3 ont en revanche été peu influencés, les valeurs restant dans la gamme observée avant et après l'épisode. Les résultats ont été conservés avec une qualification « correcte ».

3.2.2 Problématique particulière à la station d'Arçon : influence des dysfonctionnements du poste de relevage de la STEP

L'implantation des stations de mesures, lors du lancement du réseau QUARSTIC sous pilotage du BRGM, a dû prendre en compte la nécessité de disposer d'une alimentation électrique en bordure de cours d'eau pour permettre le fonctionnement des préleveurs et des sondes

A Arçon, le matériel a fait l'objet d'un raccordement électrique au tableau d'alimentation du poste de relevage des eaux usées de la communauté de commune de Montbenoit, dont les effluents sont in fine acheminés vers la station d'épuration de Pontarlier. La crépine du préleveur automatique est située à environ 2 m de la rive, légèrement en amont du rejet potentiel du poste de relevage de sorte que le poste ne devait théoriquement pas interférer sur les prélèvements.

Or, sur la seconde phase du réseau, plusieurs signalements de dysfonctionnement du poste de relevage ont été effectués par le technicien de l'EPAGE. Ceux-ci occasionnent des rejets directs d'eau usées plus ou moins conséquents.

Remarque : Suite à ces signalements, des réparations ont été entreprises depuis l'automne 2022, plus ou moins concluantes et n'ont pas empêché un épisode de pollution plus marqué en juin 2023. En conséquence, la communauté de commune de Montbenoit a réalisé en juillet 2024 d'importants travaux sur le poste : le remplacement de la pompe, du coffret de commande, l'installation d'un regard de vannage et la reprise de la plateforme. De juillet à septembre 2024, aucun déversement n'a été signalé.

Influence sur les données Quarstic lors d'un pic de pollution :

Jusque fin 2022, avec des analyses effectuées sur des échantillons composites intégrant plusieurs jours, il fut complexe de relier l'observation des dysfonctionnements ponctuels à l'évolution des concentrations mesurées (à fortiori avec les difficultés de validité pour certains paramètres évoquées précédemment).

Néanmoins, lors de la campagne du 20 juin 2023, un dysfonctionnement plus conséquent est constaté, avec déversement dans le Doubs d'eaux usées fortement chargées via un ruissellement sur la dalle béton supportant le poste de relevage (Photographie 5). Le préleveur n'a pas pu être relevé pour des raisons sanitaires, mais un prélèvement hebdomadaire manuel à proximité du préleveur a néanmoins pu être effectué.



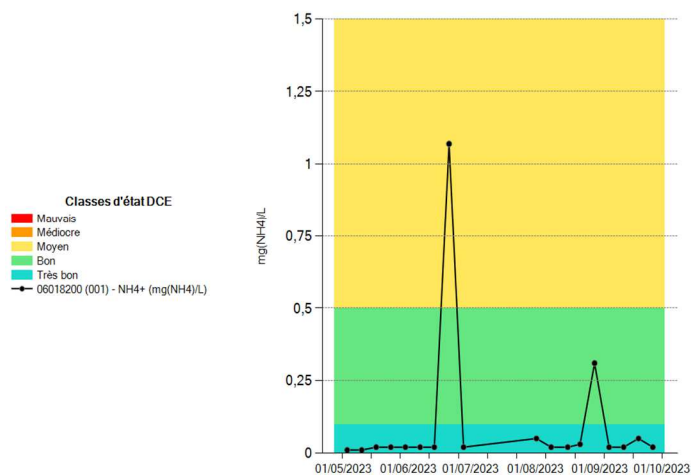
Photographie 5 : Rejet via le trop plein du poste de relevage du système d'assainissement d'Arçon (écoulements sur la dalle et le mur). Crédit photo J. Nicolet (EPAGE HD/HL)

Les résultats (Figure 22) révèlent des pics marqués pour les MES et pour les paramètres typiques d'une surcharge en matière organique : ammonium (NH_4), Azote Kjeldhal (NKJ) et Phosphore total (Ptot). Les valeurs mesurées dépassent notamment les seuils de « bon état ».

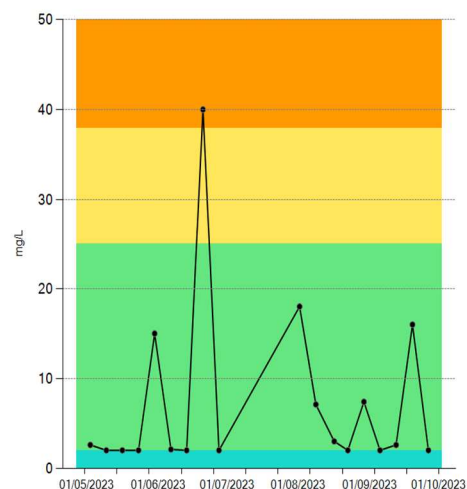
Concernant les nitrates, l'épisode de pollution se caractérise par une baisse des concentrations ($< 0,5 \text{ mg/L}$), la déplétion en oxygène ne permettant pas la transformation bactérienne de la forme réduite de l'azote minéral qu'est l'ammonium en formes oxydées que sont les nitrites puis les nitrates.

A noter qu'un pic de concentration, de moindre amplitude, a été constaté le 29/08/2023 en lien avec un nouvel épisode de déversement du trop-plein du poste de relevage (2ème pic sur les chroniques).

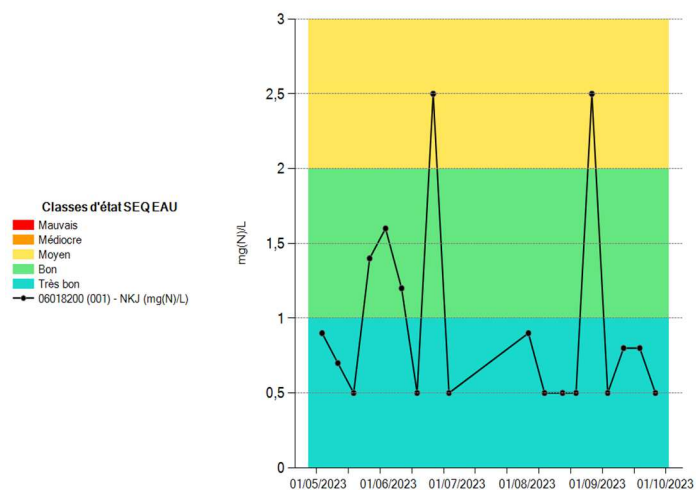
NH4 sur le Doubs à Arçon, mai à octobre 2023, données CD25



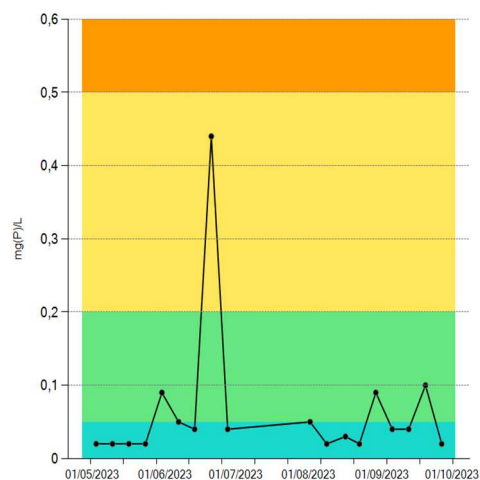
MES sur le Doubs à Arçon, mai à octobre 2023, données CD25



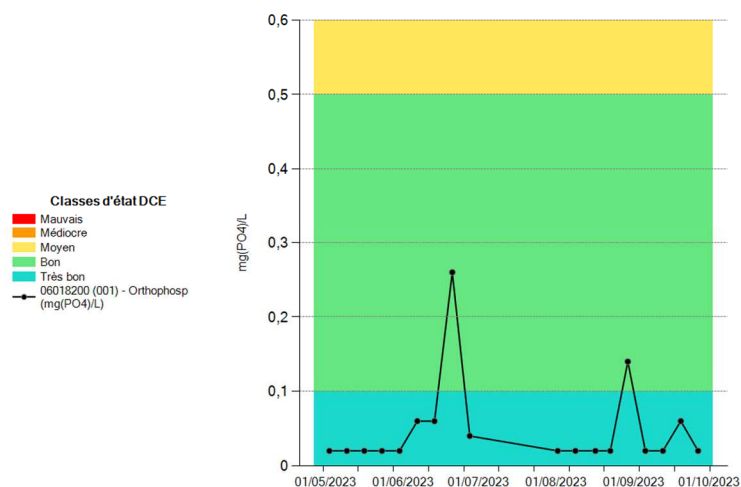
NKJ sur le Doubs à Arçon, mai à octobre 2023, données CD25



Ptot sur le Doubs à Arçon, mai à octobre 2023, données CD25



PO4 sur le Doubs à Arçon, mai à octobre 2023, données CD25



NO3 sur le Doubs à Arçon, mai à octobre 2023, données CD25

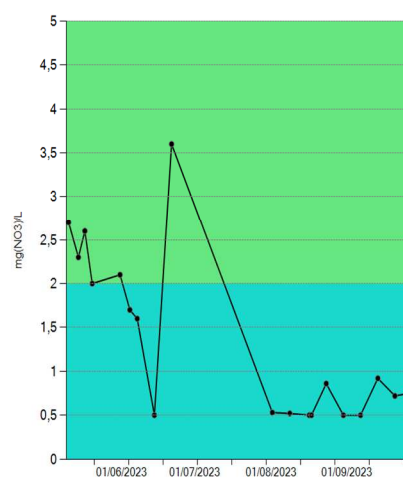


Figure 22 : Doubs à Arçon, données des échantillons manuels hebdomadaires. Zoom sur une période de dysfonctionnement du poste de relevage et exemples de quelques paramètres

Réflexions quant à la représentativité des échantillons sur la station d'Arçon :

- **Sur la validité et la représentativité des données lors de cet épisode :** les données présentées ne souffrent pas de biais méthodologiques, acquises par prélèvement manuel. Il est toutefois difficile de statuer sur leur caractère réellement représentatif de la qualité du Doubs et de l'impact du rejet : le prélèvement effectué sur la station au droit du préleveur et à proximité du poste de relevage, ne garantit pas un mélange suffisant entre les eaux du Doubs et du rejet.
- **Sur la représentativité des résultats des préleveurs de 2016 à 2022:** La crépine du préleveur est fixe, à environ 2 m de la rive gauche et les prélèvements composites ne sont donc pas effectués au centre du chenal. Or, avec cet épisode de pollution, on a pu constater que la situation légèrement en amont du préleveur par rapport au poste de relevage ne le soustrait pas totalement à une influence des dysfonctionnements de celui-ci. Sous certaines conditions de débits et de développement algal, des hypothèses de contre-courants ou de diffusion des polluants peuvent être évoquées. Il est légitime de s'interroger sur un éventuel impact insidieux des dysfonctionnements du préleveur sur la chronique de données.
- **Sur la représentativité des résultats des prélèvements manuels :** Les prélèvements manuels hebdomadaires pour analyse de NH₄ et de MES sont quant à eux effectués pour la majeure partie des campagnes dans la veine principale du cours d'eau, face au courant, pour être au maximum représentatif de la qualité globale de la rivière (AQUAREF 2011, GAY ENVIRONNEMENT 2006). Pour des conditions de sécurité, lorsque le débit augmente, ils peuvent alors être effectués plus à proximité de la berge. En cas de rejet au niveau du poste de relevage, son influence sur l'échantillon peut donc fortement varier en fonction du débit du cours d'eau et de sa capacité de dilution, du mélange des eaux, mais également de la localisation exacte du prélèvement par rapport à la berge.

En effet, les pics d'ammonium mesuré les 20/06/23 et 29/08/23 lors de l'épisode de pollution observé sont néanmoins dans l'ordre de grandeur des pics les plus prononcés mesurés depuis le début de la chronique des prélèvements manuels initiée en 2018 (Figure 23). Au vu des réserves émises ci-avant sur la représentativité des mesures, il apparaît difficile de discriminer si les pics antérieurs détectés résultent de dysfonctionnements du poste de relevage ou de l'impact de rejets situés en amont sur le Doubs.

Ces facteurs multiples incitent à prendre avec précautions la portée des résultats : sont-ils, à chaque campagne, représentatifs de la charge polluante transitant dans le Doubs à Arçon, ou à l'extrême inverse, sont-ils uniquement représentatifs de conditions locales en rive gauche sporadiquement sous influence des rejets du poste de relevage ?

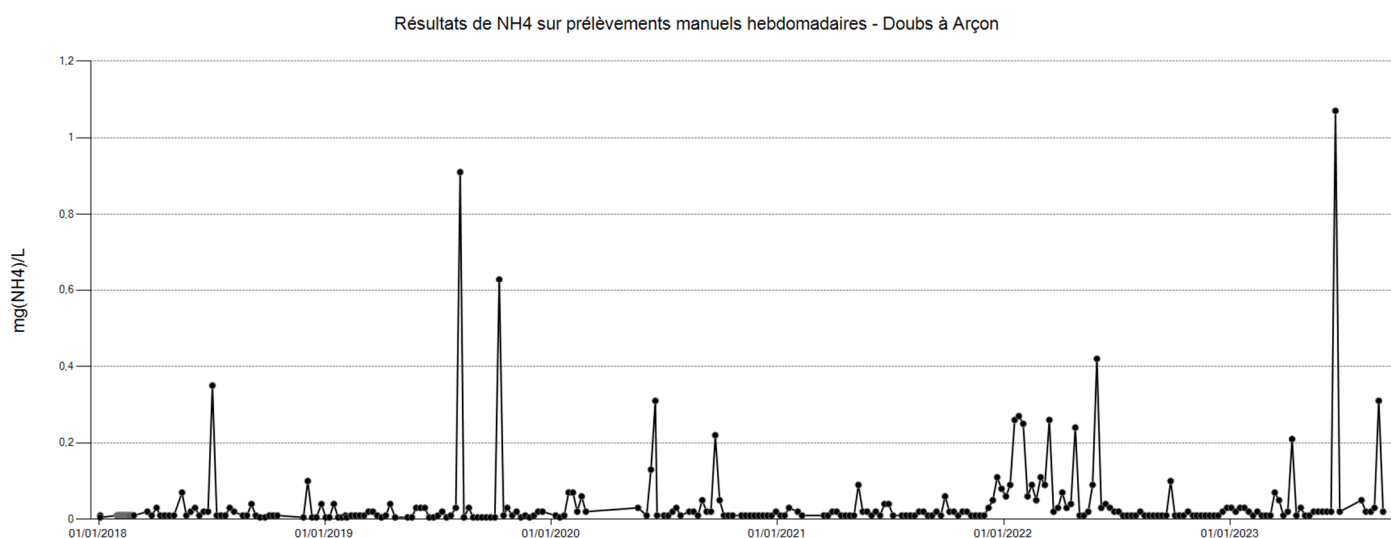


Figure 23 : Chronique des concentrations d'ammonium (NH₄) sur le Doubs à Arçon de janvier 2018 à août 2023

- **Contribution au faisceau d'indices sur l'incohérence des données issues des préleveurs pour les paramètres NKJ, COT, Ptot et PO₄** : Les analyses manuelles effectuées lors d'un pic de pollution par le poste de relevage sont demeurées dans une gamme de valeur nettement plus faible que celles obtenues de 2016 à fin 2022 sur les échantillons composites issus des préleveurs, ne dépassant pas 0,44 mg(P)/L pour le Ptot et 0,26 mg(PO₄)/L pour le PO₄. Sous cet éclairage, l'atteinte récurrente de valeurs très supérieures lors de la période d'analyse sur échantillons issus des préleveurs (Figure 24) renforce les hypothèses d'un biais méthodologique et d'une surestimation.

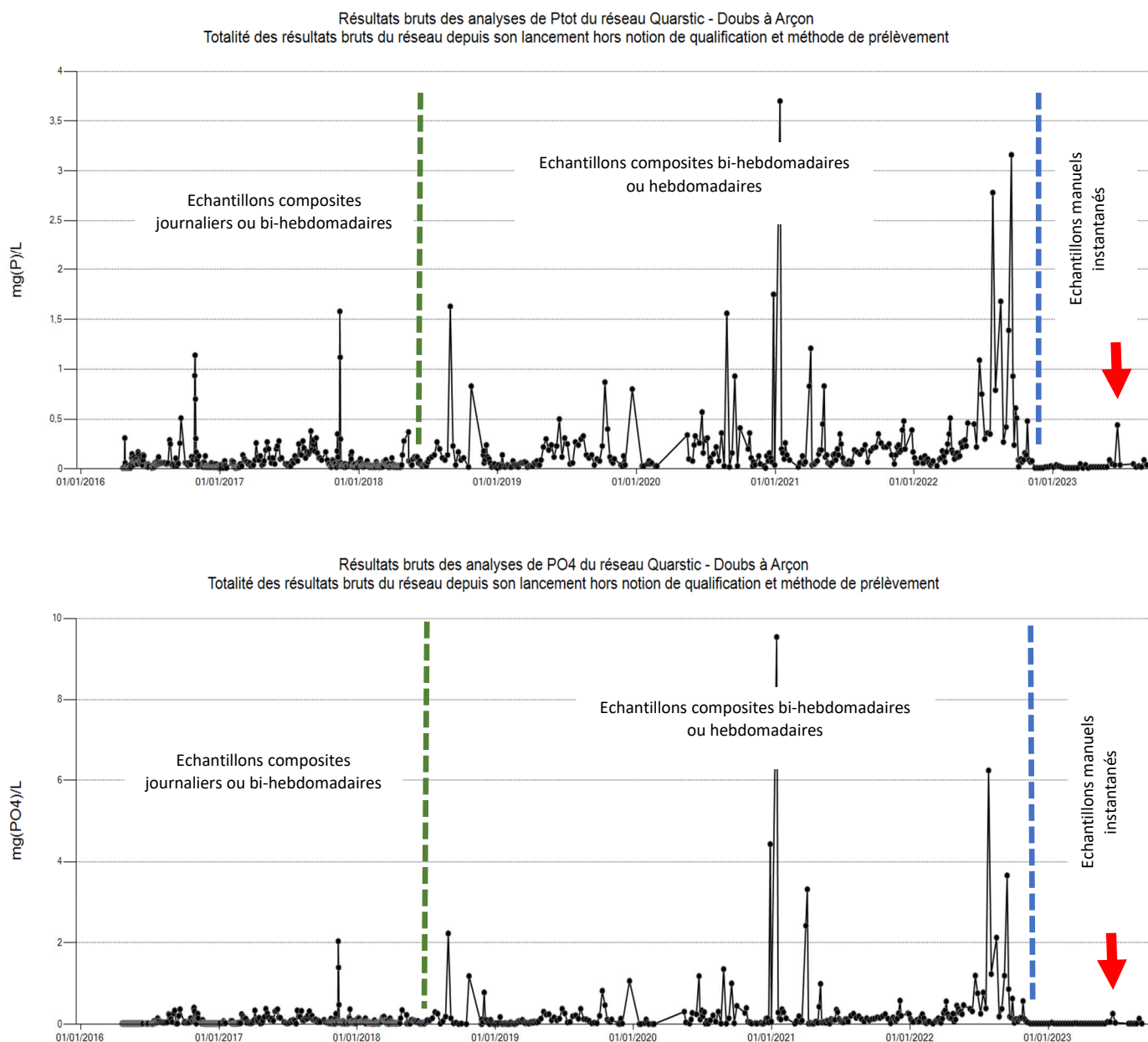


Figure 24 : Chronique des concentrations de phosphore total (Ptot) et d'orthophosphates (PO4) sur le Doubs à Arçon de janvier 2016 à août 2023. La flèche rouge indique l'épisode de dysfonctionnement du poste de relevage qui a pu être étudié.

3.3 Recherches sur l'origines des difficultés rencontrées

3.3.1 Bilan des constats et premières hypothèses

Les différents tests réalisés mènent aux constats suivants en ce qui concerne les données acquises via les préleveurs automatiques et le protocole associé de conservation par pré-acidification puis relevé hebdomadaire :

- **Concernant l'ammonium (NH_4)**, les difficultés avec le dispositif Quarstic ont été identifiées début 2018 par le BRGM (CHARLIER 2018), ce que confirme l'analyse bibliographique mettant en avant l'instabilité des concentrations de ce paramètre avec un délai de relevé hebdomadaire des préleveurs, y compris avec une pré-acidification (BURKE 2002). Ce constat a amené depuis début 2018 à la réalisation des analyses sur des prélèvements manuels standards à fréquence hebdomadaire.
- **Concernant les matières en suspension (MES)**, les tests confirment que le système de préleveur, tel qu'il fut installé, conduit à une sur-représentation par rapport à un échantillonnage manuel dans le flux d'eau principal. **Cela soulève l'hypothèse d'échantillons non représentatifs de la colonne d'eau, et de possibles biais induits par la surcharge en MES.**
Il est possible que cette surcharge n'ait pas été constante tout au long du réseau, avec une éventuelle influence des changements de programmation du préleveur et/ou une influence de l'évolution naturelle du site d'étude. L'analyse de l'évolution temporelle des concentrations en P et Ptot révèle non pas un glissement progressif des concentrations vers une gamme haute, mais plutôt un changement de gamme intervenu durant l'année 2018. D'une part cela correspond à l'année où est intervenu le changement de programmation de la fréquence d'aspiration des prélèvements unitaires (une aspiration toute les 4 h à une aspiration toutes les 24 h), et d'autre part en 2018 sont survenus deux événements hydrologiques notables : la crue vicennale de la Loue de janvier 2018, une des trois plus fortes enregistrées sur le cours d'eau (DREAL BFC 2018), ainsi que l'étiage de l'été/automne 2018 historique par sa durée et son intensité (FISTER 2022).
- **Concernant les matières phosphorées (PO_4 et Ptot) ainsi que le carbone organique total et l'azote Kjeldahl**, les comparaisons entre réseaux de suivis et les tests ont **montré une faible cohérence des données issues des préleveurs du réseau Quarstic.** Ces tests abondent dans le sens d'une sur-estimation des concentrations dans les échantillons composites Quarstic en comparaison des prélèvements manuels. Cela soulève plusieurs types d'hypothèses :
 - **Des échantillons non représentatifs de la colonne d'eau, avec des biais possibles liés à la surcharge en MES,**

- Une influence du procédé de gestion des échantillons notamment l'ajout d'acide sulfurique comme stabilisant ainsi que le délai avant analyse qui amplifient les écarts de concentrations par apport aux témoins des tests.
- Concernant les nitrates (NO_3), les données apparaissent cohérentes au vu des tests de terrain et des comparaisons entre réseaux, pour être considérées comme représentatives de la gamme de valeur du flux principal du cours d'eau.
Il semble que la conservation par acidification et la présence conjuguée de matières fines dans les échantillons en eau forte n'aient pas induit de biais pour ce paramètre.
D'une part l'utilisation de l'acide sulfurique comme agent de conservation pour les nitrates est citée dans la littérature, avec un délai de conservation avancé de 7 à 28 jours selon les sources (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec 2010, Gay Environnement 2006). BURKE (2002) a en effet montré une bonne stabilité et représentativité des concentrations en nitrates lors de tests sur des échantillons pré-acidifiés issus de préleveurs automatique et conservés 7 jours à température ambiante.
D'autre part, la sur-représentation des échantillons en MES n'apparaît pas conduire à un apport supplémentaire de nitrates. On rappelle que **les nitrates sont essentiellement présents dans la phase dissoute des eaux brutes**, les propriétés de l'ion NO_3^- (charge globale de surface négative) induisant une très faible adsorption sur les argiles (HAZOURLI 2009) et les particules en général (BURKE 2002).

Ainsi, si les données en nitrates des préleveurs ont été qualifiées de correctes, il semble opportun dans ce retour d'expérience d'affiner les hypothèses explicatives proposées quant aux incohérences décelées pour les autres paramètres, en focalisant sur les matières phosphorées qui revêtent un enjeu fort en termes de risque d'eutrophisation.

3.3.2 Synthèse bibliographique sur les facteurs influençant l'étude des concentrations en matières phosphorées

► Rappel sur la spéciation et les propriétés du phosphore en milieu aquatique

La spéciation du phosphore est très complexe, avec de nombreuses formes dans les eaux naturelles (JARVIE 2002). On distingue généralement deux phases principales (JARVIE 2002, PEZET 2014, WORSFOLD 2016) :

- le phosphore filtrable à 0,45 μm , dit « dissous » qui comprend les **ions orthophosphates libres** (entre 70 et 90%) mais aussi des polyphosphates, des composés organiques dissous et des colloïdes fins.
- le phosphore particulaire qui regroupe l'ensemble des formes très diverses soit combinées à des supports minéraux (argiles, oxydes de fer ou de calcium) soit associées à des débris organiques ou micro-organismes par des phénomènes de sorption, adsorption ou chimisorption.

L'ensemble de ces catégories plus ou moins cohérentes en termes de propriétés dans l'environnement constitue le **phosphore total** (Figure 25). Le phosphore peut subir toutefois

de rapides modifications de spéciation, notamment dans les rivières au contact des sédiments, et passer d'une forme dissoute à une forme particulaire (PEZET 2014).

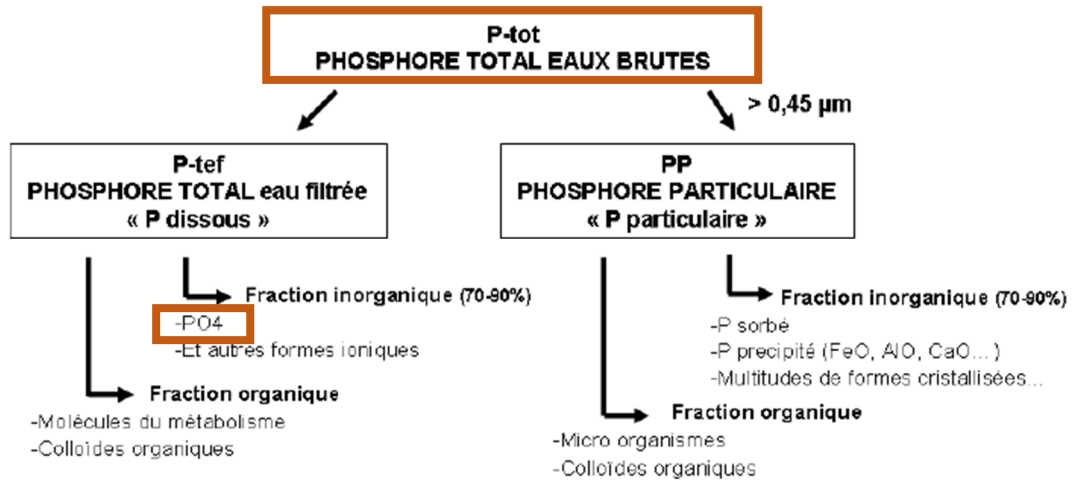


Figure 25 : spéciation du phosphore total avec une limite entre phase dissoute et particulaire fixée à 0,45 µm (source : PEZET 2014). Sont encadrées les deux formes analysées dans le cadre du réseau Quarstic

Concernant les propriétés du phosphore :

- **Le phosphore se caractérise par une forte affinité pour la phase solide et n'est que peu soluble** : les phosphates (PO_4), sont activement fixés par les particules du sol, les matières en suspension et les sédiments, en particulier par leur fraction argileuse (DORIOZ & TREVIZAN 2008). La forte affinité du phosphore pour les phases solides explique la dominance sa rétention par les particules de sols et le faible entrainement du phosphore dans les eaux percolant dans les sols (DORIOZ & TREVIZAN 2008). Les phosphates sont ainsi moins aisément lessivables que les nitrates (BANAS et LATA 2006).
- **Les matériaux issus de l'érosion des berges et de la mise en suspension des sédiments constituent des sources de pouvoir fixateur pour les ions phosphates et peuvent contribuer à la rétention du phosphore au niveau des sédiments, voire des MES** (DORIOZ & TREVIZAN 2008). La sédimentation et la mise en suspension sont les deux principaux mécanismes physiques qui contrôlent la dynamique du phosphore particulaire en rivière. Le phosphore sédimenté et/ou fixé en période d'étiage est remis en suspension en période de crue. Le sens et l'intensité des échanges entre les formes particulières et les formes dissoutes est dépendante de la concentration de ces différentes formes au sein de la rivière (PEZET 2014).
- **Le phosphore particulaire constitue la forme dominante des transferts dans les eaux de surface, notamment pour les cours d'eau charriant une forte charge en MES** (JARVIE 2002) : il représente pour un bassin versant naturel ou agricole la majorité des flux enregistrés à l'exutoire (jusqu'à 80%)(PEZET et al 2010, PAPIN 2010). Le transfert s'opère lors des épisodes de crue, périodes pendant lesquelles le ruissellement de surface mobilise et entraîne les particules solides détachées du sol (PEZET 2014).

- les phosphates dissous sont « biodisponibles » et sont la forme de phosphore directement assimilable par les êtres vivants, notamment pour la croissance des végétaux (BANAS et LATA 2006, WORSFOLD 2016).

► Rappel sur la notion d'incertitude :

La teneur d'un paramètre mesurée dans un échantillon devrait idéalement être identique à la teneur de ce paramètre dans la masse d'eau étudiée, ce qui n'est en pratique jamais le cas. La différence traduit **l'incertitude de mesure dont les deux composantes sont l'incertitude résultant de l'échantillonnage sur le terrain et celle issue de l'analyse en laboratoire** (GESTHEM 2008).

Si les incertitudes analytiques tendent à être estimées et renseignées, celles liées à l'échantillonnage sont mal connues (LEPOT 2022). Une étude récente à l'échelle de 35 stations de suivis représentatives du bassin Rhône Méditerranée porte sur l'évaluation de l'incertitude de mesure pour les eaux de surfaces (GUIGUES 2022). Pour PO₄ et P_{tot}, l'incertitude de mesure est évaluée à respectivement 9 et 7,2%, avec au sein de cette incertitude de mesure, une part représentée par l'incertitude d'échantillonnage de l'ordre de 40%.

Il convient donc d'identifier le maximum de facteurs d'incertitude, et d'adopter un protocole qui permet de fournir un résultat aussi proche que possible de la composition de la masse d'eau étudiée (WORSFOLD 2005). Différentes sources d'incertitude d'échantillonnage peuvent être mentionnées, classées selon 5 grands types par GHESTEM (2008) :

Tableau 6 : principales sources d'incertitudes d'échantillonnage d'après GESTHEM 2008

Milieu	- Hétérogénéité spatiale de la masse d'eau (horizontalement et verticalement) - Variabilité temporelle - Conditions météorologiques - Conditions locales (présence de polluants volatils comme COV ou mercure, poussières) pouvant entraîner des contaminations de l'échantillon. - Conditions de conservation (température, obscurité)
Eau	- Débit, température - Quantité de matières en suspension - Présence de gaz dissous - pH, conductivité, ... - Activité microbienne, biologique - Stabilité de la substance à mesurer - Concentration de la substance
Méthode	- Définition du point à échantillonner (degré de précision sur cette définition) - Stratégie d'échantillonnage (fréquence, période choisie, répartition sur la période choisie, choix des points à échantillonner) - Méthode d'échantillonnage utilisée (pompe, seau, à la main dans la rivière, avec porte bouteille, prélèvement automatique, profondeur de prélèvement, débit de pompage, purge, rinçages, remplissage des flacons, ...) - Méthode de conditionnement des échantillons (méthode de remplissage des flacons, filtration et/ou ajouts de réactifs de conservation sur le terrain ou pas, ...) - Délai entre le prélèvement et l'analyse
Main d'œuvre	- Personnel mettant en œuvre les opérations d'échantillonnage (expérience, formation, qualification, connaissance du site, ...)
Moyens	- Qualité du matériel utilisé : type de flacons (matériau, volumes, bouchons), pompes, tuyaux de pompe, filtres, seringues, ... - Entretien du matériel (rinçage, décontamination, suivi métrologique, ...)

Il semble intéressant dans le cadre de la présente synthèse de revenir sur certaines des sources d'incertitude mentionnées ci-dessus (mise en évidence en gras).

► Représentativité spatiale et temporelle des échantillons :

La stratégie d'échantillonnage doit tenir compte de la variabilité temporelle et spatiale des concentrations de phosphore et garantir que les échantillons collectés sont représentatifs de la masse d'eau échantillonnée (Worsfold 2016).

Au niveau temporel : les conditions hydrologiques jouent un rôle important dans la modulation des concentrations en phosphore dans les cours d'eau. Qu'il s'agisse de contaminations ponctuelles ou diffuses, elles sont souvent associées à des épisodes courts de variation des débits, ce qui renforce l'intérêt d'un suivi à haute résolution temporelle, notamment pendant les événements hydrologiques particuliers (WORSFOLD 2005). L'utilisation de préleveurs automatiques est ainsi avancée comme technique d'échantillonnage complémentaire au prélèvement manuel ponctuel (JARVIE 2002).

Au niveau spatial : sur les grands cours d'eau, la qualité de l'eau n'est pas obligatoirement homogène sur l'ensemble du profil transversal (JARVIE 2002). Une homogénéité plus ou moins bonne des eaux entraînera des prélèvements plus ou moins représentatifs de la qualité globale de la rivière (Gay Environnement 2006).

La distribution hétérogène dans le liquide est plus prégnante pour les solides, pouvant présenter des difficultés particulières pour la représentativité des analyses des matières en suspension (Gay Environnement 2006), vectrices potentielles de phosphore adsorbé (PAPIN 2010). L'échantillonnage de surface pourrait par exemple conduire à une sous-estimation des concentrations en phosphore via l'absence de prise en compte des eaux influencées par le sédiment (JARVIE 2022).

En grands cours d'eau, il est en conséquence recommandé de constituer un échantillon composite du point de vue spatial, en mélangeant les échantillons issus des écoulements principaux (MTES 2018, AQUAREF 2022) ou en réalisant des séries de prélèvements à différentes profondeurs et en différents points de la section d'écoulement (WORSFOLD 2005).

D'autre part AQUAREF (2022) liste quelques inconvénients à réaliser un prélèvement à l'aval d'un pont, notamment **l'homogénéité médiocre de la masse d'eau en présence de piles**. Il est recommandé d'éviter les effets de bordures et de prélever à au moins 2 m des berges, et dans le cas d'un pont, de prélever à l'aval, loin des piles.

Enfin, Gay Environnement (2006) préconise que la crépine de pompage doit être positionnée à la bonne profondeur (ni en surface, ni au fond) et dans une veine de courant. Or, en pratique, la crépine de ce type de préleveur est souvent positionnée à proximité des berges plutôt qu'au milieu du cours d'eau pour des raisons de contraintes techniques, de sécurité du matériel ou des usagers du cours d'eau (JARVIE 2002). Un écueil de ce type de prélèvement est donc qu'il peut introduire un biais, principalement pour les MES. La position de la crépine de pompage à proximité des berges, voire du fond et le simple fait de pomper l'eau peuvent induire un phénomène de triage (sélection) des particules (GAY ENVIRONNEMENT 2006). JARVIE

(2002) mentionne ainsi **des risques d'une mauvaise représentativité des concentrations en phosphore associés à la présence de sédiment au sein de l'échantillon en cas de proximité des berges et d'un échantillonnage de particules en suspension pouvant être variable selon l'efficacité du pompage.**

Il s'avère donc parfois complexe de concilier l'ensemble des préconisations lors d'une implantation à long terme de préleveurs :

- Dans le cas de cours d'eau peu profonds ou soumis à une forte variations de niveaux, il n'est pas aisé de positionner une crépine fixe à mi-profondeur, au risque qu'elle se retrouve exondée en période de basses eaux.
- Le positionnement de la crépine dans une veine d'eau principale expose le matériel à des risques de détérioration lors d'un suivi long intégrant des épisodes de crue.

Ainsi, si l'utilisation des préleveurs automatiques permet une meilleure intégration temporelle de la qualité d'eau, elle expose en contrepartie à des difficultés de prise en compte de l'hétérogénéité spatiale au sein du profil en travers du cours d'eau. Selon JARVIE (2002), un échantillonnage automatisé doit être effectué parallèlement à un échantillonnage manuel conventionnel périodique pour faciliter les contrôles croisés.

► **Maintien de l'intégrité des échantillons**

Le phosphore est sensible à long et à court terme aux transformations entre différentes formes ainsi qu'à l'absorption par les micro-organismes et l'adsorption/désorption sur les particules et les surfaces du flaconnage. Ces transformations pendant le stockage qui intervient entre prise d'échantillon et mise en analyse au laboratoire, peuvent par conséquent entraîner des augmentations ou des diminutions des concentrations des formes du phosphore mesurées. Les transformations du phosphore peuvent survenir pendant le stockage en raison de plusieurs processus (JARVIE 2002) :

- Hydrolyse du phosphore organique entraînant une augmentation des ions phosphates mais une diminution du phosphore dissous hydrolysable.
- Interactions d'adsorption ou de désorption produisant diminution ou augmentation des ions phosphates.
- Réactions de précipitation chimique entraînant une perte des ions phosphates.
- Captation microbienne avec pertes d'ions phosphates ou plus globalement de phosphore dissous
- **Minéralisation avec augmentation des ions phosphates**
- **Lyse cellulaire entraînant une augmentation des ions phosphates et du phosphore dissous.**

Le protocole de conservation a pour objectif de minimiser ces processus physiques, chimiques et biologiques pouvant altérer les formes physico-chimiques du phosphore lors du stockage (WORSFOLD 2005). Il n'existe pas un protocole de conservation idéal pour toutes les situations environnementales. Des facteurs tels que la concentration en phosphore, la dureté de l'eau, la salinité, la teneur en matière organique, particules de sédiments ou colloïdes, et les

conditions biologiques doivent être pris en compte (WORSFOLD 2016). Quatre axes de réflexion peuvent être évoqués pour optimiser le stockage et obtenir des résultats plus représentatifs : le flaconnage, les conditions de conservation, la filtration, les agents de conservation.

■ Flaconnage

Le récipient destiné à conserver l'échantillon d'eau doit impérativement préserver la composition de ce dernier. Il devra être composé d'un matériau suffisamment inerte pour ne pas interférer avec les constituants de l'eau et pour éviter les phénomènes d'adsorption sur sa surface (GAY Environnement 2006). Les phosphates du fait de leur forte densité de charges négatives, ont une forte affinité pour l'adsorption comparés aux autres anions et sont plus sujets à l'adsorption sur les surfaces des flacons (JARVIE 2002)

Pour les analyses de PO₄ et P_{tot}, les recommandations portent sur des flacons en verre clair ou ambré, verre borosilicaté, plastique polypropylène, polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou **polyéthylène haute densité (PEHD)**, téflon (GAY Environnement 2006, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec 2012, WORSFOLD 2016).

La Norme ISO 6878 pour l'analyse des PO₄ recommande de recueillir les échantillons dans des flacons de préférence en verre ou en polyéthylène ou polychlorure de vinyle. **En cas de faibles concentrations, elle précise qu'il convient d'utiliser des flacons en verre.**

La dimension des flacons revêt également un intérêt pour la préservation de l'échantillon. Plus le flacon est de faible volume, plus le ratio entre surface d'adsorption et volume est élevé, et les pertes par adsorption potentiellement fortes. **Il est recommandé d'utiliser des flacons de d'aussi grande taille que possible** (JARVIE 2002, WORSFOLD 2016)

A noter que les protocoles lors de prélèvements manuels impliquent que les flacons préalablement nettoyés au laboratoire doivent être rincés trois fois avec l'eau du cours d'eau à échantillonner avant d'être remplis (WORSFOLD 2016, AQUAREF (2018), ce qui ne peut pas être le cas avec l'utilisation de flacons pré-acidifiés.

Dans le cas des préleveurs automatiques, la longueur du tuyau ainsi que la composition de ce dernier peuvent induire des modifications de certains paramètres physicochimiques (Gay Environnement 2006). De ce fait, il faut veiller à limiter la longueur du tuyau entre la crépine de prélèvement et le boîtier de stockage des échantillons et s'assurer que la composition du tuyau est adaptée à cette utilisation.

■ Conditions de conservation et délai de mise en analyse

De manière générale, le respect de la température de 5 °C +/- 3 °C dans un conteneur sans lumière est un pré-requis pour l'ensemble des substances afin de préserver l'échantillon pendant une période relativement brève avant analyse, afin de réduire les réactions physiques, chimiques et biologiques qui peuvent se mettre en place (MOREAU 2015, AQUAREF 2018).

MOREAU (2015) dans sa synthèse sur les délais de mise en analyse indique pour phosphates et phosphore que l'indice de stabilité n'est pas suffisant pour conclure à une stabilité. **En cas d'absence de stabilisation, une mise en analyse immédiate (soit < à 24H) est recommandée**

(AQUAREF 2018, 2022, BANAS et LATA 2006), **avec une filtration le jour des prélèvements pour les phosphates** (Moreau 2015).

Or avec l'utilisation de préleveurs automatiques, il est complexe de respecter les deux prérequis précédents, et il est reconnu que **le fait de conserver l'échantillon un certain temps dans le corps du préleveur automatique peut modifier la nature de l'eau prélevée** (Gay Environnement 2006) et plus particulièrement la spéciation du phosphore (JARVIE 2002).

Il conviendra donc de mettre en conditionnement les échantillons prélevés le plus fréquemment possible et il est recommandé que l'échantillonnage par préleveurs automatique ne dépasse pas 24 heures lorsqu'il s'agit de suivi en milieu naturel (Gay Environnement 2006) et d'eaux résiduelles (Agence de l'eau RMC 2024).

Outre la mise de l'appareil à l'ombre, **il est préconisé d'utiliser des préleveurs réfrigérés** (Agence de l'eau RMC 2024). Pour des durées modestes, il est proposé d'introduire de la glace dans le corps central pour limiter les transformations d'origine physico-chimique et biologique (Gay Environnement 2006). Dans sa thèse sur les flux de phosphore au niveau d'affluents du lac du Bourget, PEZET (2014) a utilisé des **préleveurs automatiques munis d'un groupe froid permettant le stockage de 24 flacons de 400 ml à 4°C. L'énergie était fournie par une batterie 120 Ah – 12 V rechargée par un panneau solaire**. Le rythme d'échantillonnage unitaire était de 25 ml à pas de 30 minutes soit un flacon de 400 ml par 8h et 21 flacons par semaine. A l'issue de la semaine de prélèvements (conservation à 4°C), dans les 24h, les échantillons étaient acheminés au laboratoire. **Le protocole proche de celui du réseau Quarstic différait néanmoins par le système de réfrigération évitant l'utilisation d'agent de conservation**.

En hiver toutefois, les basses températures de l'air peuvent entraîner le gel de l'échantillon et la formation de glace dans la tuyauterie qui bloque le système de pompage, ce qui fut quelques fois le cas dans le cadre du réseau Quarstic sur la station d'Arçon implantée à 800 m d'altitude.

Précisons qu'il faut bien distinguer la conservation par réfrigération au voisinage de 4°C de la conservation par congélation. En effet, la congélation des échantillons semble inadaptée pour les matières phosphorées dans le contexte de cours d'eau karstiques. Dans les bassins versants très calcaires, la congélation des échantillons peut entraîner une co-précipitation du phosphate avec la calcite lorsque les échantillons sont décongelés (WORSFOLD 2005, 2016, JARVIE 2002), biaisant les analyses.

■ Filtration pour analyse des phosphates

La filtration est la forme la plus courante de prétraitement des échantillons pour séparer les phases dissoutes et particulaires, notamment en vue de doser les phosphates présents dans la forme dissoute. En effet, pour répondre à la demande réglementaire induite par l'arrêté du 25 janvier 2010⁴, **le dosage du phosphore total doit être réalisé sur eau brute et celui des phosphates sur eau préalablement filtrée** sur une membrane de porosité de 0,45 µm (BANAS

⁴ Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.

et LATA 2006, AQUAREF 2018). En pratique des sous échantillons peuvent être constitués sur le terrain ou au laboratoire dont l'un est filtré.

Cette étape permet d'isoler la phase dissoute des bactéries ou du phytoplancton qui pourraient consommer le phosphore dissous, notamment les phosphates. Elle permet également la séparation des particules sur lesquelles le phosphore dissous, notamment les phosphates, pourraient s'adsorber ou qui pourraient au contraire en relarguer.

Cette étape de filtration devrait idéalement être effectuée au moment de la collecte de l'échantillon pour éviter des modifications entre les phases et la spéciation du phosphore (WORSFOLD 2005, 2016). Dans sa synthèse, JARVIE (2002) mentionne une étude sur un lac Australien concluant qu'en l'absence de filtration sous une heure, les proportions entre phosphates et phosphore total sont altérées, mais aussi d'autres études pour lesquelles les changements des concentrations interviennent au bout de plusieurs jours ou semaines.

Le guide du prélèvement d'échantillons en rivière (GAY ENVIRONNEMENT 2006) souligne cependant qu'**il convient de filtrer l'échantillon à 0,45 µm avant acidification**, s'il est prévu l'ajout d'agent conservateur (Cf paragraphe suivant).

A noter que la filtration à 0,45 µm n'est pas totale et laisse également passer une part de fraction non dissoute, comme certaines formes de plancton ou des colloïdes. Cela peut conduire à modifier la composition de la fraction dissoute dans le filtrat, via la déstabilisation de colloïdes ou la rupture de cellules algales qui peuvent relarguer des phosphates durant le stockage (JARVIE 2002 et WORSFOLD 2016). Une filtration à 0,2 µm, plus longue mais plus complète, est parfois utilisée (WORSFOLD 2005).

■ Agents de conservation

Dans certains cas, une étape de stabilisation permet d'augmenter sensiblement le délai de conservation d'une substance, avec comme objectif de réduire l'action des micro-organismes. L'étape de stabilisation peut consister en l'ajout de réactif (acide, base) avec un ajustement du pH à une valeur donnée (MOREAU 2015). La quantité de réactifs à ajouter dans un échantillon devra être définie par le laboratoire d'analyse en fonction du pH des eaux prélevées et du volume prélevé. La stabilisation doit être réalisée au plus tôt après le prélèvement (MOREAU 2015).

Pour le phosphore total, l'acidification de l'échantillon à pH < 2 en ajoutant de l'acide sulfurique (H₂SO₄) puis en stockant immédiatement une température de 4°C est mentionné par plusieurs sources comme technique de fixation (BURKE 2002, JARVIE 2002) avec un délai de conservation de 16 à 28 jours (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec 2011, 2012). **Avec une telle acidification, mais à température ambiante, une conservation sans baisse de concentration du phosphore total jusqu'à 7 jours a pu être constatée** (BURKE 2002, WORSFOLD 2005).

En revanche, l'acidification en vue d'analyse des phosphates semble moins usitée. Pour des prélèvements manuels, cette méthode est utilisée pour les analyses d'ammonium, nitrates, azote Kjeldahl et phosphore total mais les phosphates ne sont pas cités (Burke 2002). De plus Burke (2002) indique que dans le cas d'utilisation de préleveurs automatiques pour lesquels un

système de réfrigération ne peut pas être installé, il est admis par le Département de la protection de l'environnement de Floride une pré-acidification des flacons de 1L avec 1 ml de H₂SO₄ à 50%. Ce protocole est proche de celui du réseau Quarstic, mais il est précisé dans cette publication que **le protocole de pré-acidification n'est accepté que si le phosphore total est le seul paramètre analysé, les phosphates ne sont pas cités**. Cette doctrine est en cohérence avec les tests de KOTLASH (1998) concluants que l'acidification n'est pas appropriée si les échantillons doivent être analysés pour le phosphore dissous (dont les phosphates).

Plusieurs auteurs soulignent en effet les problématiques potentielles liées à l'acidification des échantillons, H₂SO₄ pouvant, durant le stockage, hydrolyser les composés organiques et accélérer la libération de phosphates depuis les particules de sédiments ou les micro-organismes, y compris sur des échantillons filtrés (JARVIE 2002, KOTLASH 1998). Cela entraîne une éventuelle surestimation des concentrations d'orthophosphates. Cette remarque semble encore plus prégnante en cas d'échantillons non filtrés et riches en particules et débris organiques.

En synthèse, pour les formes dissoutes comme les phosphates, il semble que la meilleure option en cas d'utilisation de préleveurs automatiques soit la réfrigération des échantillons avec un relevé et une filtration des échantillons aussi tôt que possible (KOTLASH 1998).

► Une étape clé préalable au dosage du phosphore total : la digestion ou minéralisation

Le dosage du phosphore total est analysé sur échantillons non filtrés, et il est nécessaire de convertir toutes les formes de phosphore présent dans l'échantillon, y compris celles fixées par les particules, en une forme mesurable (WORSFOLD 2016). Cette étape est appelée digestion ou minéralisation permet de former des orthophosphates qui peuvent être dosés (BANAS et LATA 2006).

Le traitement de l'eau brute peut par exemple être réalisé par minéralisation à l'eau régale selon la norme NF EN ISO 15587-1, par minéralisation à chaud durant 90 minutes en présence d'acide sulfurique et de persulfate de sodium, ou par digestion avec HNO₃/H₂SO₄ selon la norme NF EN ISO 6878 (PAPIN 2010)

Néanmoins, il apparaît que l'efficacité des méthodes de digestion peut être variable (JARVIE 2002). Il est ainsi important de s'assurer de l'oxydation complète de la matière organique par hydrolyse (JARVIE 2002). L'efficacité de la procédure de digestion pour libérer le phosphore présent sous ses différentes formes dépend de la concentration en oxydant, de la température de digestion et de la nature de l'échantillon. **Il est ainsi rapporté des difficultés de minéralisation de l'ensemble du phosphore pour des échantillons contenant de fortes concentrations en carbone organique, en particules ou en sédiments en suspension, pouvant conduire à une mesure incomplète du phosphore total (JARVIE 2002).** Des échantillons chargés en matières organiques ou particules peuvent nécessiter des concentrations plus élevées des acides induisant l'hydrolyse par rapport aux concentrations habituellement utilisées pour les échantillons peu chargés. **La technique de minéralisation doit être adaptée à la teneur en sédiments/carbone en suspension dans l'échantillon, afin d'assurer une oxydation complète de l'échantillon et la libération de l'ensemble du phosphore (JARVIE 2002).**

3.3.3 Confrontation du protocole Quarstic aux prérequis d'un suivi des matières phosphorées

En analysant conjointement les résultats des tests et les informations compilées, une synthèse des conformités et des écarts aux recommandations d'un suivi des matières phosphorées est proposée.

► Représentativité temporelle et spatiale

Le réseau Quarstic a été bâti de manière à prendre en compte la variabilité temporelle des concentrations en nutriments, avec un système de prélèvements unitaires au maximum quotidiens. La représentativité des échantillons composites sur le plan temporel apparaît notable, même si les évolutions intervenues mi-2018 (Tableau 2 page 13) ont pu réduire quelque peu le niveau d'intégration dans le temps.

Cela étant, ces évolutions pourraient avoir un effet indirect sur la représentativité des échantillons, mais concernant davantage l'aspect « spatial ». **Le test réalisé en janvier 2023 montre clairement que l'utilisation des préleveurs automatiques avec une crépine proche du fond induit la constitution d'échantillons nettement plus chargés en MES que les échantillons manuels en sub-surface.** Or, l'analyse de l'évolution temporelle des concentrations suggère que le changement de fréquence des prélèvements unitaires et l'augmentation de la durée d'intégration des prélèvements composites, intervenus mi 2018 pourrait être un facteur favorisant l'obtention de valeurs anormalement élevées. Deux hypothèses sont alors émises, non exclusives, voire synergiques :

- Le changement de programmation du préleveur : Le passage d'un protocole avec aspiration toutes les 4 h à une aspiration toutes les 24 h pour l'obtention des prélèvements unitaires favoriserait le dépôt de sédiments fins au droit de la crépine, en allongeant la durée sans mouvement d'eau pendant laquelle la sédimentation s'opère. In fine, davantage de matières fines seraient aspirées à chaque prise.
- L'évolution des conditions au droit de la crépine et à la représentativité spatiale des échantillons, à minima pour la station de Chenecey-Buillon : il semble que le dépôt de sédiments fins et débris organiques contre la culée du pont ait progressé au cours de la vie du réseau, ce qui pourrait expliquer une hausse des matières fines et débris sédimentaires dans les échantillons du préleveur (Photographie 6). Il s'agit d'un ressenti visuel des techniciens préleveurs, et sans suivi photographique régulier, cette hypothèse demeure difficile à vérifier. Il est également difficile de déterminer si cette extension du banc de sédiment fins a été progressive ou s'est accélérée à la suite d'un événement particulier ayant modifié localement les conditions d'écoulement. La crue vicennale de la Loue de janvier 2018, une des trois plus fortes enregistrée sur le cours d'eau (DREAL BFC 2018) est ainsi survenue l'année à partir de laquelle les écarts aux mesures des autres réseaux se sont renforcés.



Photographie 6 : dépôt de sédiments fins en bordure au droit de la crépine du préleveur de Chenecey-Buillon, situation en mai 2022.

La question évoquée dans la bibliographie de la représentativité des prélèvements effectués en bordure, zones plus riches en dépôts sédimentaires, est ainsi illustrée par la formation du dépôt observé à Chenecey-Buillon. Elle l'est également pour la station du Doubs à Arçon où l'influence d'un rejet sur la qualité de l'eau à proximité de la berge a pu être discutée.

Il apparaît en conclusion que le positionnement des crépines des préleveurs à proximité du fond et des berges, contrainte pour des raisons techniques, ne permet pas de s'assurer de la pleine représentativité des mesures, notamment concernant les MES.

A noter que la différence des résultats en phosphore et phosphate entre réseau Quarstic et mesures GBM à l'usine d'eau potable (Cf 3.1.2) pourrait, outre les biais du protocole QUARSTIC, en partie résulter de la localisation différente des sites avec une variabilité de la remobilisation des MES issues éventuels bancs de sédiments fin proches des sites.

► Flaconnage

Les flacons utilisés compatibles avec le préleveur automatique ISCO sont des flacons 1L en PEHD, polyéthylène haute densité, conformément à plusieurs recommandations quant aux analyses des formes du phosphore. Leur volume est supérieur à ceux de 400 ml utilisés par PEZET (2014) pour son étude des flux de phosphore, avec un ratio surface/volume plus propice à limiter les phénomènes d'adsorption. Une procédure dédiée a de plus été mise en place par le laboratoire pour le nettoyage des flacons (QUALIO com. pers.). Au vu de ces éléments, le flaconnage et sa préparation apparaît conforme aux prérequis pour les analyses effectuées.

► Température de conservation des échantillons

Le réseau Quarstic ne s'est pas appuyé sur l'utilisation de préleveurs réfrigérés tels qu'utilisés dans d'autres études des flux de phosphore (PEZET 2014). En conséquence les températures de conservation usuelles au voisinage de 4 ou 5 °C n'ont pu être respectées, avec une exposition

à des températures supérieures d'autant plus notable que la fréquence de relevé à intervalle hebdomadaire est relativement longue par rapport aux recommandations (Gay Environnement 2006, Agence de l'eau RMC 2024).

A titre d'exemple, l'année 2022, en moyenne la plus chaude enregistrée à Besançon, (source Météo France), les maximales journalières à l'ombre ont dépassé 29°C en juillet et en août. En automne, période où les teneurs en matières phosphorées anormalement élevées ont été mesurées, les températures maximales journalières s'échelonnent de 21,2°C en octobre à 12,3°C en novembre puis 7,7°C en décembre.

La problématique de la température avait été anticipée dès la mise en place du réseau, avec un choix de méthode de conservation s'orientant vers l'ajout d'un conservateur, sans toutefois opter pour un dispositif de réfrigération complémentaire bien que les stations d'étude fussent raccordées au réseau électrique.

► Choix d'une stabilisation par pré-acidification

Compte tenu de la problématique induite par la conservation des échantillons à température ambiante avec un délai allant jusqu'à une semaine, le choix a été fait au lancement du réseau de stabiliser les échantillons par acidification à $\text{pH} < 2$ via ajout d' H_2SO_4 .

A noter que cette acidification s'est effectuée par une pré-acidification des flacons, car avec des préleveurs automatiques, il n'est pas possible d'ajouter l'agent conservateur après chaque prélèvement unitaire. Conformément aux recommandations de MOREAU (2015), le volume d'agent conservateur a été adapté aux caractéristiques des eaux prélevées : un test proposé par le BRGM a porté sur l'estimation de la quantité d'acide nécessaire à la pré-acidification des échantillons du réseau QUARSTIC pour abaisser le pH de l'eau des flacons à $\text{pH} = 2$ (CHARLIER et al 2018). Le test fut conduit sur une eau de surface (Loue à Chenecey-Buillon), sur une eau souterraine (Source de la Loue), et sur de l'eau distillée (échantillon témoin). Le contrôle des données et les tests effectués ont permis de proposer le protocole suivant, mis en place début Juillet 2016 : ajout de 2 mL d'acide H_2SO_4 95-97% par flacons,

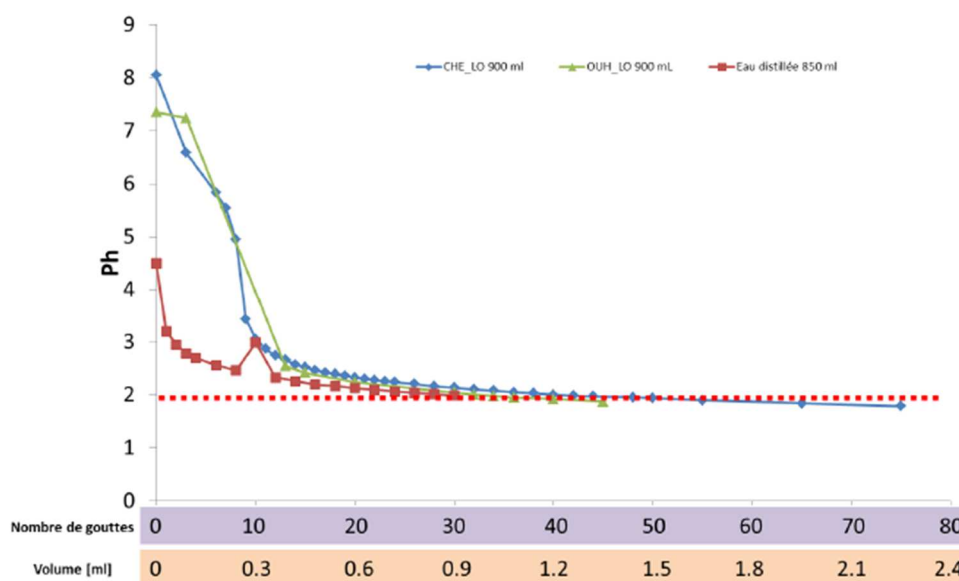


Figure 26 : Test d'acidification des échantillons (source : CHARLIER et al 2018).

Selon la bibliographie, l'acidification gagne à être complétée par un stockage à température < à 4°C pour allonger la durée de conservation en vue des analyses de phosphore total. A température ambiante, le délai de mise en analyse des échantillons composites du réseau Quarstic correspondrait à la durée de conservation de 7 jours avancée par BURKE (2002) et WORSFOLD (2005), sans marge toutefois.

► Influence de la pré-acidification et de la filtration différée des échantillons sur les phosphates

On rappelle tout d'abord que la conservation par acidification n'apparaît pas recommandée en vue d'analyse des formes dissoutes du phosphore, comme les phosphates (KOTLASH 1998).

D'une part, il a été démontré lors des tests in-situ que les échantillons issus des préleveurs automatiques étaient nettement plus chargés en MES que les échantillons manuels, notamment en conditions d'eau forte.

D'autre part, **la filtration** réalisée pour les échantillons composites QUARSTIC en vue d'analyse des phosphates **n'intervient qu'après leur réception au laboratoire, soit dans un délai pouvant aller de 3 à 7 jours** après les premiers prélèvements unitaires qui les constituent. Les recommandations d'une filtration au moment de la collecte (WORSFOLD 2005, 2016) et à fortiori d'une filtration à 0,45 µm avant acidification (Gay Environnement 2006) ne sont pas respectées, complexes à mettre en œuvre avec des préleveurs automatiques.

Aussi, dans ce contexte d'échantillons chargés en matières en suspension, voire débris plus grossiers, et conservés plusieurs jours sans filtration préalable, il est probable que la problématique soulevée quant aux effets non désirés de l'acidification des échantillons (JARVIE 2002, KOTLASH 1998) prennent ici tout son sens. Les concentrations anormalement élevées en phosphates pourraient être la résultante du phénomène d'hydrolyse ou de minéralisation des composés organiques par H₂SO₄ et de la libération de phosphates dans la solution durant le stockage.

► Influence de l'étape de minéralisation sur le phosphore total (voire COT et NKJ)

La minéralisation des formes organiques du phosphore en phosphates, formes mesurables, est utilisée dans la méthode d'analyse du phosphore total, qui s'effectue sur eau brute, c'est-à-dire non filtrée. La pré-acidification ne devrait donc théoriquement pas avoir d'impact sur les résultats en phosphore total, même si l'équilibre entre les différentes formes du phosphore évolue durant la période de stockage.

Il est ainsi difficile de comprendre certains résultats des tests in-situ, tels ceux de janvier 2023 : les échantillons pré-acidifiés du test obtiennent des concentrations en phosphore total bien plus fortes que celles des échantillons non acidifiés, et au sein des échantillons pré-acidifiés les concentrations sont plus fortes après un stockage de 7 jours.

L'hypothèse avancée, compte tenu de la surcharge en matières en suspension et particules des échantillons, repose sur les constats de JARVIE (2002) qui mentionne un risque de mesure

incomplète du phosphore total pour des échantillons chargés en matière organique et pour lesquels le processus de digestion en amont de l'analyse pourrait être insuffisant.

Le prétraitement du laboratoire Qualio pour l'analyse du phosphore total repose sur une minéralisation à l'aide de persulfate (Comm/pers. C. DRUART) conformément à la norme ISO-6878. Or, la norme précise que le rendement de cette minéralisation peut être réduit en cas de forte charge des échantillons en MES, ce qui est le cas pour certains des échantillons Quarstic. Dans ce cas de figure, il est préconisé un traitement « plus énergique que nécessaire » selon les termes de la norme, à l'aide d'acide nitrique et d'acide sulfurique, traitement non déployé dans le cas des échantillons Quarstic (Comm/pers. C. DRUART).

Pour les échantillons très chargés en MES, il est ainsi envisagé que la pré-acidification et le stockage durant plusieurs jours à température ambiante aient permis d'amorcer la minéralisation et d'obtenir in-fine une minéralisation plus complète au moment des analyses.

Cela pourrait expliquer les écarts entre les échantillons acidifiés et non acidifiés des tests et par extensions des résultats parfois très élevés obtenus pour le phosphore total, mais aussi pour l'Azote Kjeldahl et le COT. Il s'agit également de paramètres pour lesquels les formes organiques de l'azote ou du carbone sont minéralisées au laboratoire avant analyse.

► Influence de la pré-acidification sur l'homogénéité de l'échantillon au laboratoire

Une seconde hypothèse est avancée pour expliquer pourquoi les échantillons pré-acidifiés des tests obtiennent des concentrations en phosphore total plus fortes que celles des échantillons non acidifiés.

Les techniciens de laboratoire ont en effet constaté une différence d'homogénéité de l'échantillon selon qu'il soit pré-acidifié ou non. Dans les flacons non acidifiés, les MES décantent très vite après agitation, et il est compliqué de réaliser des prises d'essai homogènes en vue des analyses. **Dans les flacons acidifiés, l'aspect des MES est très différent et elles décantent moins vite, permettant une prise d'essai plus homogène et potentiellement plus influencée par la charge particulaire des échantillons** (Com. pers. C. DRUART).

► Mise en place de contrôles croisés

En début de réseau, aucun échantillonnage manuel périodique n'a été mis en place parallèlement à l'utilisation des préleveurs automatiques de manière à tester la représentativité des résultats qui en sont issus et susceptibles d'être influencés par les différents facteurs mis en avant lors de cette synthèse. En cas de nouveau déploiement de réseau de mesure utilisant cette stratégie échantillonnage, la réalisation de tests tels que ceux réalisés en 2022 semble nécessaire notamment lors des premiers épisodes hydrologiques sensibles (eaux fortes, étiages...).

3.3.4 Conclusions sur la qualification des paramètres problématiques

Les différents tests effectués et leurs interprétations détaillées ci avant-conduisent, pour la période 2 du réseau (post juillet 2018) et dont le contrôle des données relève de la responsabilité du Département, à qualifier l'ensemble des résultats de Ptot, PO4, COT et NKJ issus des préleveurs comme incorrects.

Sous réserve que les hypothèses explicatives soient valides, les constats effectués interrogent plus largement. L'influence des matières en suspension dans les difficultés rencontrées pour les matières phosphorées confirme l'importance du phosphore particulaire dans les flux au sein des eaux de surface. Les prélèvements de routine des réseaux de suivi de la qualité des eaux, basés sur des prélèvements en sub-surface, sont-ils suffisamment représentatifs des flux de phosphore particulaire ? La caractérisation de la charge polluante en matières phosphorées et du risque d'eutrophisation des cours par les seules analyses du phosphore total et des phosphates sur des prélèvements en sub-surface semble partielle au vu de la complexité des mécanismes en jeu et des réserves de phosphore que constituent les compartiments sédimentaires et particulaires.

3.4 Bilans des données mobilisables issues des préleveurs automatiques.

Concernant les données issues des préleveurs automatiques, deux cas de figure se présentent :

- **Pour les paramètres Ptot, PO4, COT et NKJ**, les différents tests réalisés et présentés dans ce rapport mènent à qualifier d'incorrectes les résultats issus de préleveurs sur la période 2 du réseau, sous pilotage Département et EPAGE HDHL.
Concernant les résultats de la période 1, sous pilotage BRGM, la qualification des données telle qu'établie après contrôle du BRGM a été conservée. En effet, les discussions entre acteurs du réseau quant à un changement de la qualification des données de la phase 1 n'ont pas permis d'aboutir à un consensus (Cf CR des échanges techniques en Annexe 4 et 5). **Ces données (Tableau 7) sont interprétées dans le rapport BRGM de phase 1 (CHARLIER 2018), mais ne seront pas intégrées à la chronique de résultats mobilisables en vue de valorisations ultérieures.**

Tableau 7 : Bilan des données issues des préleveurs (hors NO3) et qualifiées comme correctes par le BRGM sur la période 1 (novembre 2015 à juillet 2018).

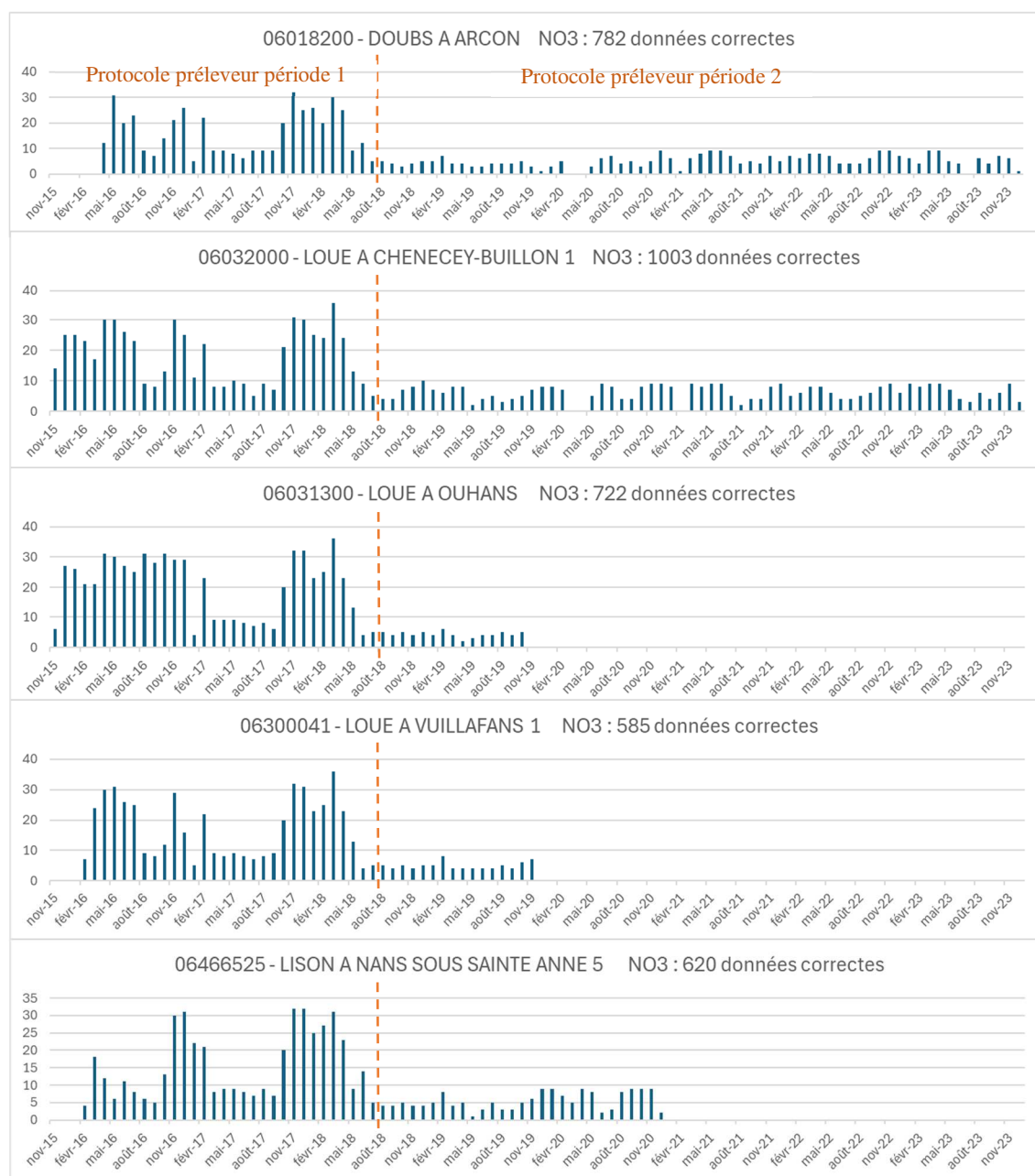
	P tot	PO4	COT	NKJ
06018200 - DOUBS A ARCON	457	457	390	464
06031300 - LOUE A OUHANS	666	660	455	663
06032000 - LOUE A CHENECEY-BUILLON 1	611	609	411	614
06300041 - LOUE A VUILLAFANS 1	508	507	358	499
06466525 - LISON A NANS SOUS SAINTE ANNE 5	467	467	416	463

- **Pour les nitrates**, les différents tests réalisés n'ont pas permis de déceler de biais notables de la méthodologie propre aux préleveurs automatiques. Hors cas particuliers de quelques rares données incertaines ou incorrectes, **la majorité des résultats issus des**

préleveurs sont qualifiés comme corrects (Figure 27). Les interruptions de la chronique concernent la période de confinement de mars à mai 2020 ainsi que quelques courtes périodes sur le Doubs à Arçon lors desquelles le gel ou la faiblesse du débit ne permettaient pas le fonctionnement du préleveur.

Outre le rapport de fin de phase 1 (CHARLIER 2018), la chronique des nitrates de 2016 à 2021 a fait l'objet d'une synthèse dédiée aux nitrates (DAUDEY, FISTER & NICOLET 2023), dont une mise à jour intégrant l'intégralité des données jusqu'en décembre 2023 est en cours de rédaction.

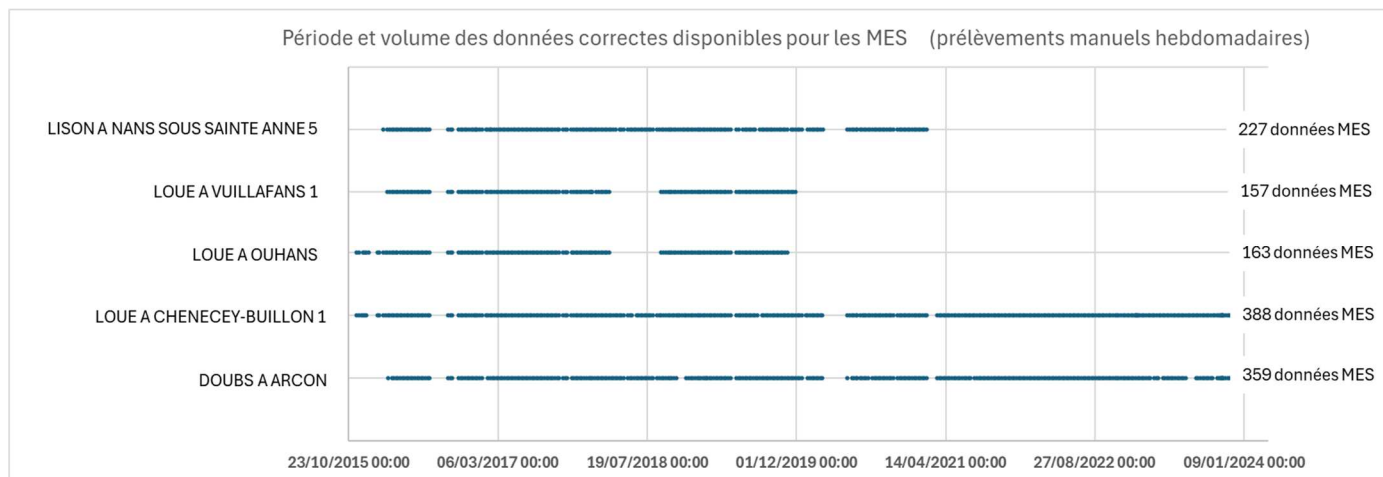
Figure 27 : Nitrates : Données qualifiées de correctes acquises par préleveurs automatiques exprimées en nombre de données par mois



3.5 Bilan des données mobilisables issues des échantillons manuels

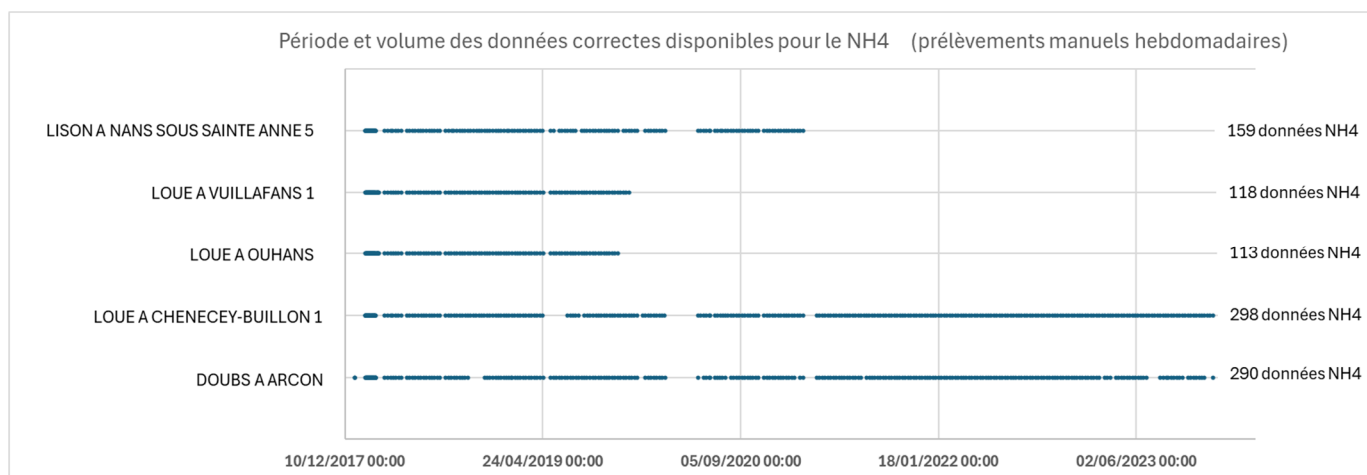
Suivies via des prélèvements manuels ponctuels standards dès la mise en place du réseau, **les matières en suspension** sont le paramètre pour lequel la chronique de données acquises à fréquence hebdomadaire est la plus complète (Figure 28), avec près de 8 années de chronique pour les stations d'Arçon et de Chenecey-Buillon.

Figure 28: Chronique et volume de données MES validées par le BRGM et le Département dans le cadre du réseau Quarstic



La chronique des données correctes pour l'ammonium est issue des prélèvements manuels hebdomadaire (Figure 29). Pour les deux stations conservées sur toute la durée du réseau, la durée de la chronique est proche de 6 années pour près de 300 mesures ponctuelles. A noter que la base de données Naiades, pour les années 2018 à 2023, comprends plus de 349 000 résultats d'analyses correctes en NH₄, réparties sur 12465 stations à l'échelle nationale. Un calcul des données disponibles par station indique que sur la période considérée, seule une station de suivi sur la Loire présente un volume de données supérieur à celui des stations d'Arçon et de Chenecey-Buillon.

Figure 29 : Chronique et volume de données NH₄ validées par le BRGM et le Département dans le cadre du réseau Quarstic



Concernant les phosphates, le phosphore total et le carbone organique total, les résultats qualifiés de corrects et donc valorisables concernent les prélèvements manuels hebdomadaires mis en place de novembre 2022 à décembre 2023 sur le Doubs à Arçon et la Loue à Chenecey-Buillon, soit durant près d'une année.

A noter que durant cette période, des prélèvements manuels ont été effectués dans le cadre d'autres réseaux et sont intégrés au volume de données mobilisables (Tableau 8 et exemple Figure 30) :

- 13 prélèvements manuels réalisés à Arçon dans le cadre du réseau de contrôle et de surveillance de l'Agence de l'eau RMC
- 5 prélèvements manuels réalisés à Chenecey-Buillon dans le cadre du réseau de suivi complémentaire DCE du Département.
- 3 prélèvements manuels réalisés à Chenecey-Buillon dans le cadre des tests, avec un protocole standard
- 4 prélèvements réalisés sur les deux stations par le Département lors du premier pic de débit de la reprise hydrologique de l'automne 2023, afin de préciser les concentrations lors de cet épisode sensible.

Tableau 8 : Volume de données issues de prélèvements manuels validées dans le cadre du réseau Quarstic et d'autres réseaux pour les matières phosphorées et le carbone organique

Station	Période d'acquisition des données validées dans le cadre du réseau Quarstic	Nombre de données mobilisables		
		PO4	P tot	COT
Doubs à Arçon - 06018200	15/11/2022 au 12/12/2023	65	64	64
Loue à Chenecey-Buillon 1 - 06032000	15/11/2022 au 12/12/2023	69	66	66

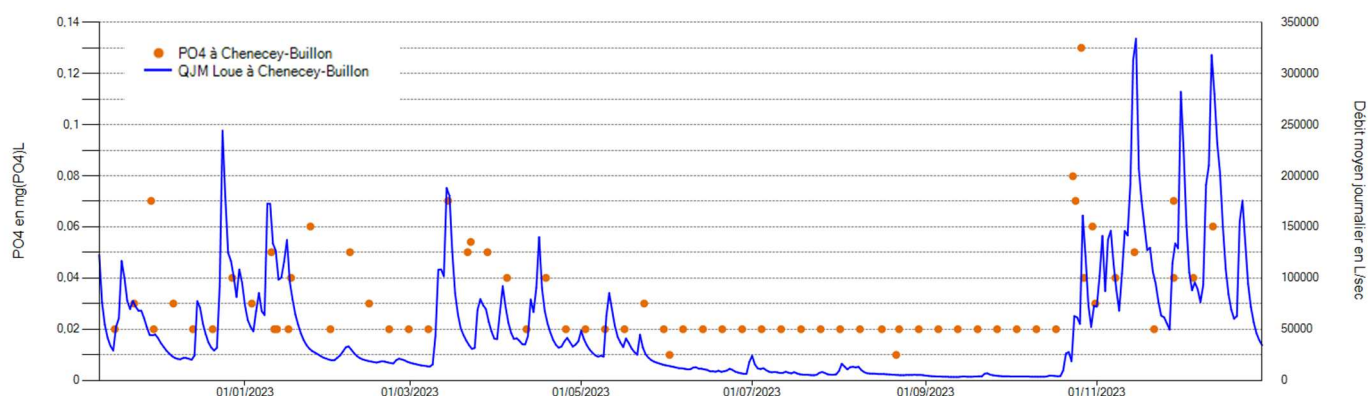
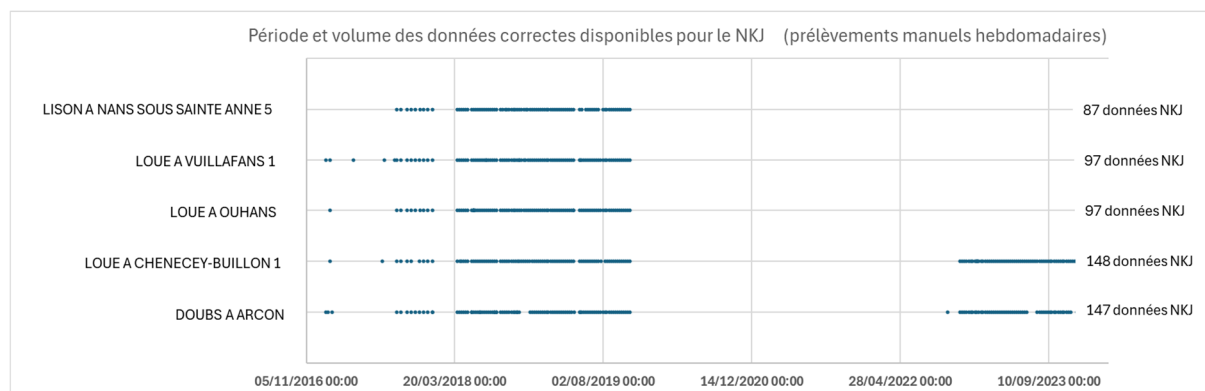


Figure 30 : Exemple des phosphates, chronique de données qualifiées de correctes suite à la réalisation de prélèvements manuels hebdomadaires standards.

Pour l'Azote Kjeldahl (NKJ), les chroniques disponibles sont scindées en deux périodes (Figure 31). Pour l'ensemble des stations, une première période d'octobre 2017 à octobre 2019, au cours de laquelle des analyses ont été réalisées sur les échantillons manuels hebdomadaires destinés aux analyses de MES et NH4. Pour les stations de Chenecey-Buillon et d'Arçon, des données sont disponibles de mi-novembre 2022 à mi-décembre 2023 selon les mêmes modalités que les paramètres présentés ci-avant.

Figure 31: Chronique et volume de données NKJ validées par le BRGM et le Département dans le cadre du réseau Quarstic



4 Contrôle des données issues des sondes MS5

Pour rappel les sondes MS5 enregistrent des paramètres tels que température, pH, conductivité, pH et oxygénation. Programmées à pas de temps de 15 minutes ou d'une heure, elles conduisent à l'acquisition d'un important volume de données qu'il convient de contrôler.

4.1 Processus de contrôle des données

Le BRGM a mis au point une fonction de validation automatique, destinée à filtrer les données aberrantes des séries temporelles haute fréquence. Son fonctionnement détaillé dans CHARLIER et al 2018 est repris ici :

- Détection sur la série brute $x(t)$ des périodes d'intervention sur la station sur une plage de +/- 1 heure.
- Calcul de la moyenne mobile $\mu_{x1}(t)$ de la série $x_1(t)$ correspondant à $x(t)$ filtrée des périodes d'intervention.
- Filtrage des pics « solitaires » : définition d'une variable erreur Er_{x1} comme suit :

$$Er_{x1}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } \frac{\mu_{x1}(t-1) + \mu_{x1}(t+1)}{2} \times (1 - n) \leq x(t) \leq \frac{\mu_{x1}(t-1) + \mu_{x1}(t+1)}{2} \times (1 + n) \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}$$

Avec n le seuil défini pour chaque variable et chaque station.

- Calcul de la moyenne mobile $\mu_{x2}(t)$ de la série $x_2(t)$ correspondant à $x(t)$ filtrée des pics solitaires.
- Filtrage à partir de l'écart à la moyenne mobile : définition d'une variable erreur Er_{x1} comme suit :

$$Er_{x2}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mu_{x2}(t) \times (1 - n) \leq x(t) \leq \mu_{x2}(t) \times (1 + n) \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}$$

- La série $x_3(t)$, correspondant à $x_2(t)$ filtrée à partir de l'écart à la moyenne mobile constitue la variable corrigée.

Cette fonction a été intégré au module « mesures continues » du logiciel Lyxea, à la demande du Département, afin de pouvoir être utilisée lors de la seconde phase du réseau.

La fonction montre principalement son efficacité pour isoler les valeurs aberrantes (valeur à 0 ou qui sortent très largement de la gamme des valeurs obtenues pour les mesures précédentes et suivantes) (Figure 32).

L'illustration indique toutefois **qu'une expertise par un technicien reste nécessaire**, la fonction pouvant identifier comme incertaines des données à priori valides (cas de certaines données sur l'illustration ci-dessous), ou à l'inverse identifier des valeurs comme correctes si plusieurs mesures aberrantes se succèdent (voir figure également). Cette expertise a été réalisée par le BRGM puis le Département durant la vie du réseau

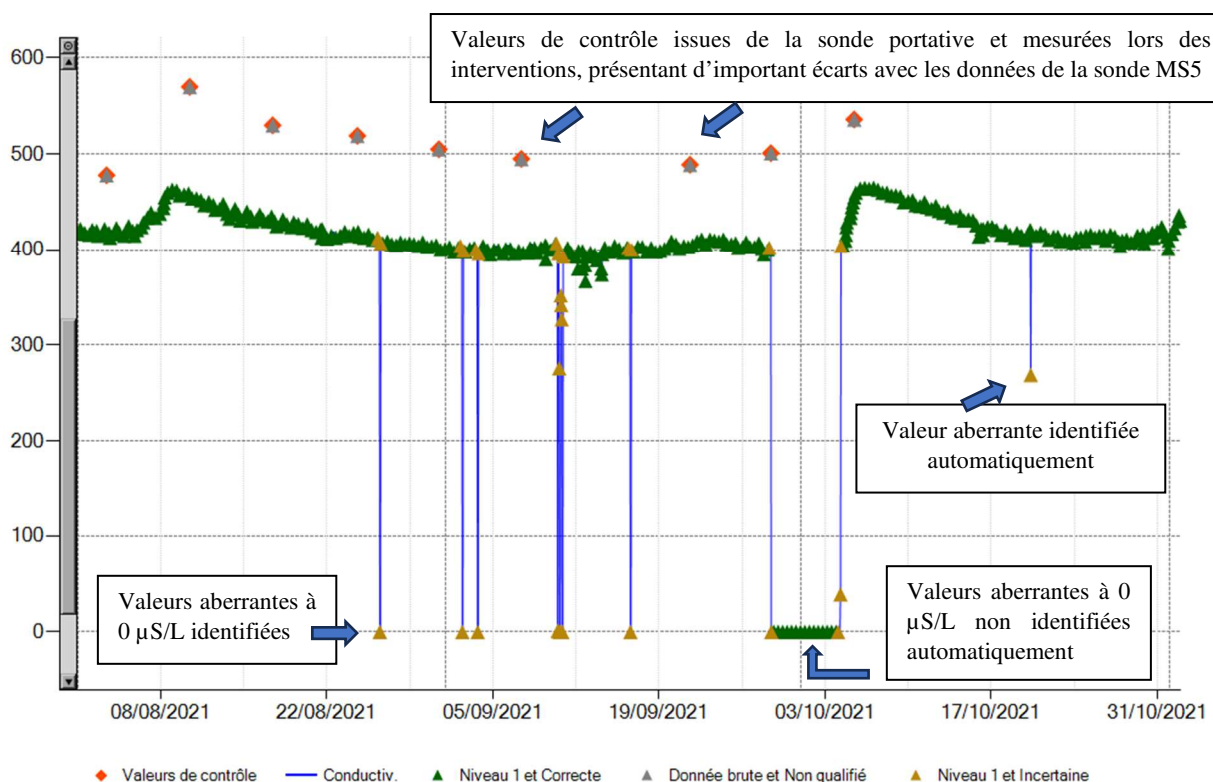
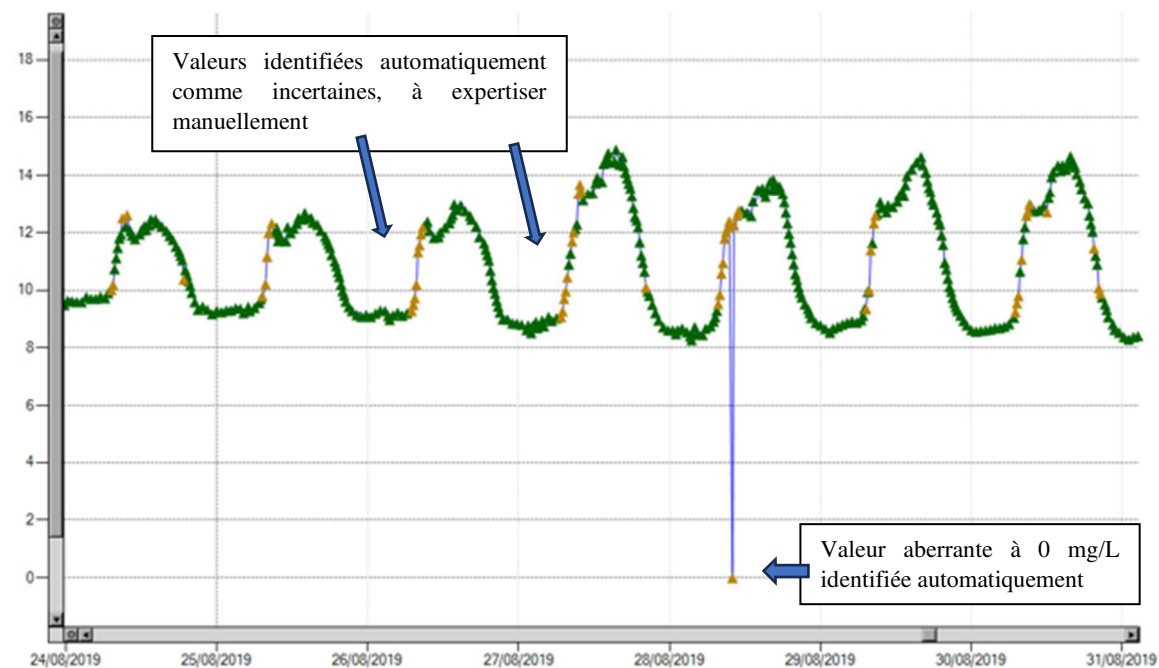


Figure 32 : Exemple de résultat de pré filtrage automatique pour une chronique d'oxygénation en haut et de conductivité en bas. Les valeurs identifiées par le filtrage automatique figurent en orange, indiquant qu'outre les valeurs aberrantes identifiées, d'autres valeurs nécessite une expertise complémentaire.

L'expertise complémentaire des données atypiques consiste en un contrôle visuel des chroniques et une confrontation avec les données de contrôle acquises par l'EPAGE HDHL avec une sonde multi paramètre portative lors de chaque tournée sur les stations. Les informations disponibles sur les fiches d'intervention sont également utilisées : conditions in-situ, colmatage du matériel, hydrologie etc...)

Au terme des contrôles, les données sont qualifiées de correctes, d'incorrectes, ou d'incertaines si les informations disponibles n'ont pas permis de trancher avec certitude sur leur fiabilité.

4.2 Contraintes liées au matériel et à sa maintenance :

- Les sondes MS5 ont été mises en place près de 7 années consécutives en milieu naturel et donc exposées à des conditions particulièrement contraignantes. Malgré un nettoyage hebdomadaire à chaque tournée, il se produit un encrassement lors des épisodes de hautes eaux (influence développée ci-après) mais aussi un concrétionnement progressif par les dépôts calcaires.
- Ces contraintes impliquent un temps et des frais de maintenance conséquents. La durée de vie, notamment des capteurs pH, turbidité et oxygène est en effet faible sous ces conditions, impliquant des pannes régulières solutionnées par des remplacements de capteurs. Du fait d'une fréquence de plus en plus accrue des pannes et des données aberrantes, la réduction du nombre de station survenue en 2021 fut l'occasion de procéder à un envoi de chacune des sondes au fournisseur pour une maintenance complète. Cette maintenance fut progressive, de sorte qu'une sonde a pu être maintenue sur chaque station, assurant la continuité du suivi. A noter que le cout de cette maintenance complète par le fournisseur avoisine la moitié du prix d'achat d'une sonde neuve.
- D'autres contraintes techniques peuvent être mentionnées comme le retrait temporaire de 2 mois effectué sur la station du Lison à Nans sous Saint-Anne pour cause de travaux sur le pont. Plus régulièrement des pannes d'alimentation électrique sont survenues, notamment sur la station du Doubs à Arçon, en lien avec les dysfonctionnements du poste de relevage. A noter que lors de ces pannes, la prise de relai par la batterie interne n'a pas toujours été effective, interrompant l'acquisition de données (Figure 33).

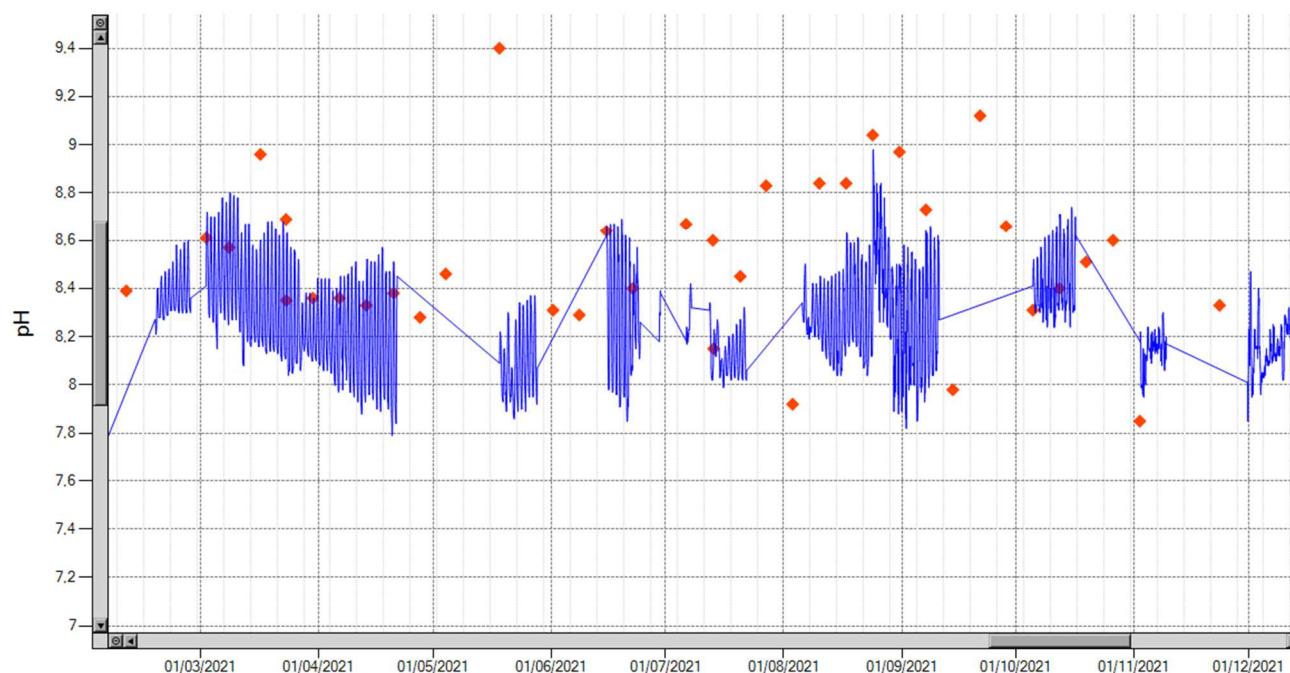


Figure 33 : Chronique de pH du Doubs à Arçon interrompue par des pannes. A noter les mesures de contrôle parfois peu cohérentes

4.3 Constats lors du contrôle des données :

Les données acquises par les sondes MS5 lors de la première période du réseau, de décembre 2015 à juillet 2018 ont été contrôlées par le BRGM. Les données postérieures à 2018 ont été contrôlées par les services du Département via les contrôles automatiques intégrés au logiciel Lyxea, complétés par une expertise des données atypiques. Seul le retour d'expérience sur cette deuxième période du réseau est abordé ici.

4.3.1 Utilisation de la fonction de validation automatique :

Comme abordé au 3.4.1 et Figure 32, la fonction de préfiltrage automatique permet d'identifier comme « incertaines » une part importante des données aberrantes. Néanmoins elle ne permet pas d'identifier les valeurs aberrantes dans le cas d'une longue série de valeurs atypiques (plusieurs valeurs successives égales à 0 par exemple) et peut conduire à identifier certaines valeurs comme incertaines en cas de forte variabilité naturelle d'un paramètre. La requalification manuelle de ces données est ainsi une des composantes de l'expertise visuelle des chroniques par un opérateur, tâche chronophage. Elle vise notamment à statuer sur le classement en données « correctes » ou « incorrectes » des données qualifiées d'incertaines par la procédure automatisée.

4.3.2 Utilisation des données de contrôle de la sonde portable :

L'utilisation des données ponctuelles hebdomadaires issues des mesures effectuées à chaque tournée de terrain reste limitée à :

- La qualification de « correctes » des données pour lesquelles les valeurs issues des sondes MS5 et des sondes portatives concordent.
- La qualification d'« incorrectes » des données des sondes MS5 lorsque celles-ci se situent dans une gamme de valeur atypique et que les valeurs de contrôle se situent dans une gamme de valeur usuelle sur la station.

En effet, il existe de nombreuses situations restreignant l'utilisation des données issues des sondes portatives :

- Dans quelques cas, les mesures de contrôle sont clairement aberrantes, constat engendrant des opérations de recalibrage, voire de remplacement de tout ou partie des capteurs portatifs. Certains tels les capteurs O2 et pH apparaissent peu robustes.
- Dans de nombreux cas, les valeurs des sondes MS5 et portatives diffèrent mais restent au sein de la gamme de valeur attendue sur les stations (Figure 34). Au vu des difficultés de maintenance et de calibration des deux types de sondes, les données MS5 ont dans ce cas été qualifiées de correctes, mais sans utilisation des données « de contrôle » pour appliquer d'éventuels facteurs de correction.

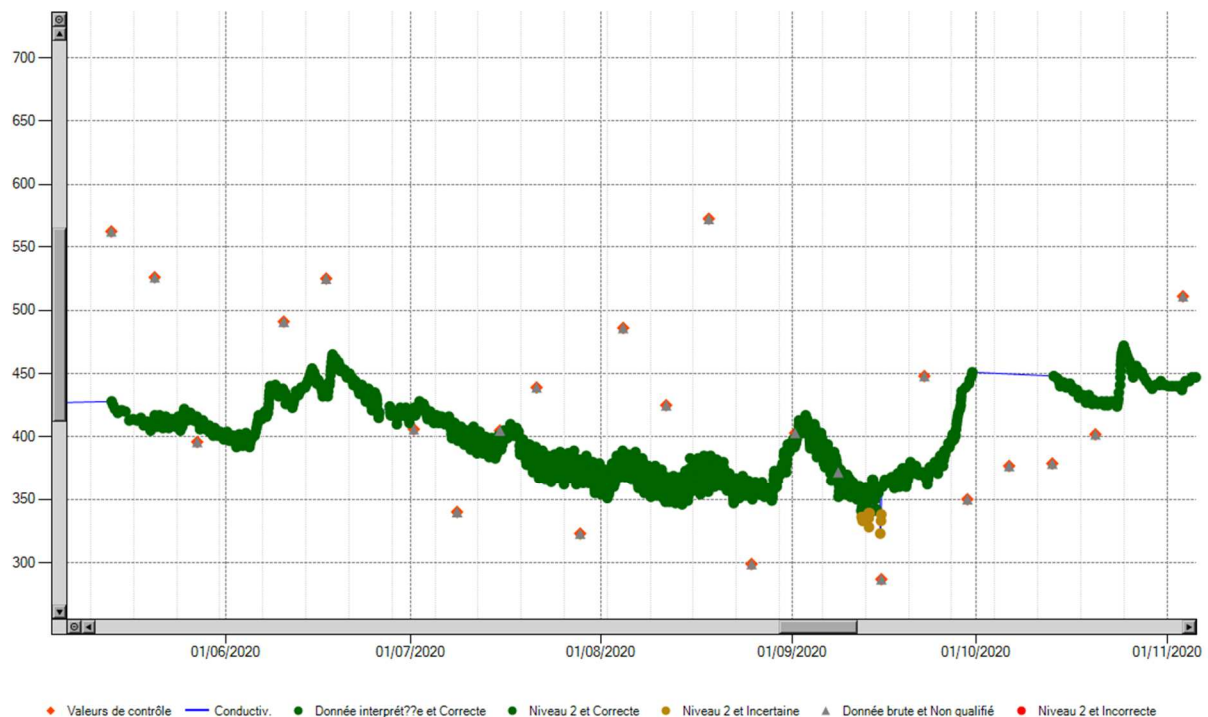


Figure 34 : Période de faible concordance entre données en continu de la sonde MS5 et mesures de contrôle ponctuelles issues d'une sonde portable (5 mesures concordantes sur 16 mesures communes).

4.3.3 Influence de l'encrassement en période d'instabilité hydrologique sur l'oxygénation, le pH et la conductivité :

Lors des contrôles visuels, les chroniques de plusieurs paramètres, notamment O₂ et % de saturation associé, pH et conductivité ont présenté de nombreuses évolutions atypiques, avec des baisses plutôt rapides, une stagnation à des valeurs basses, puis des retours à des valeurs usuelles quasiment instantanées (Figure 35 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, encadrés oranges).

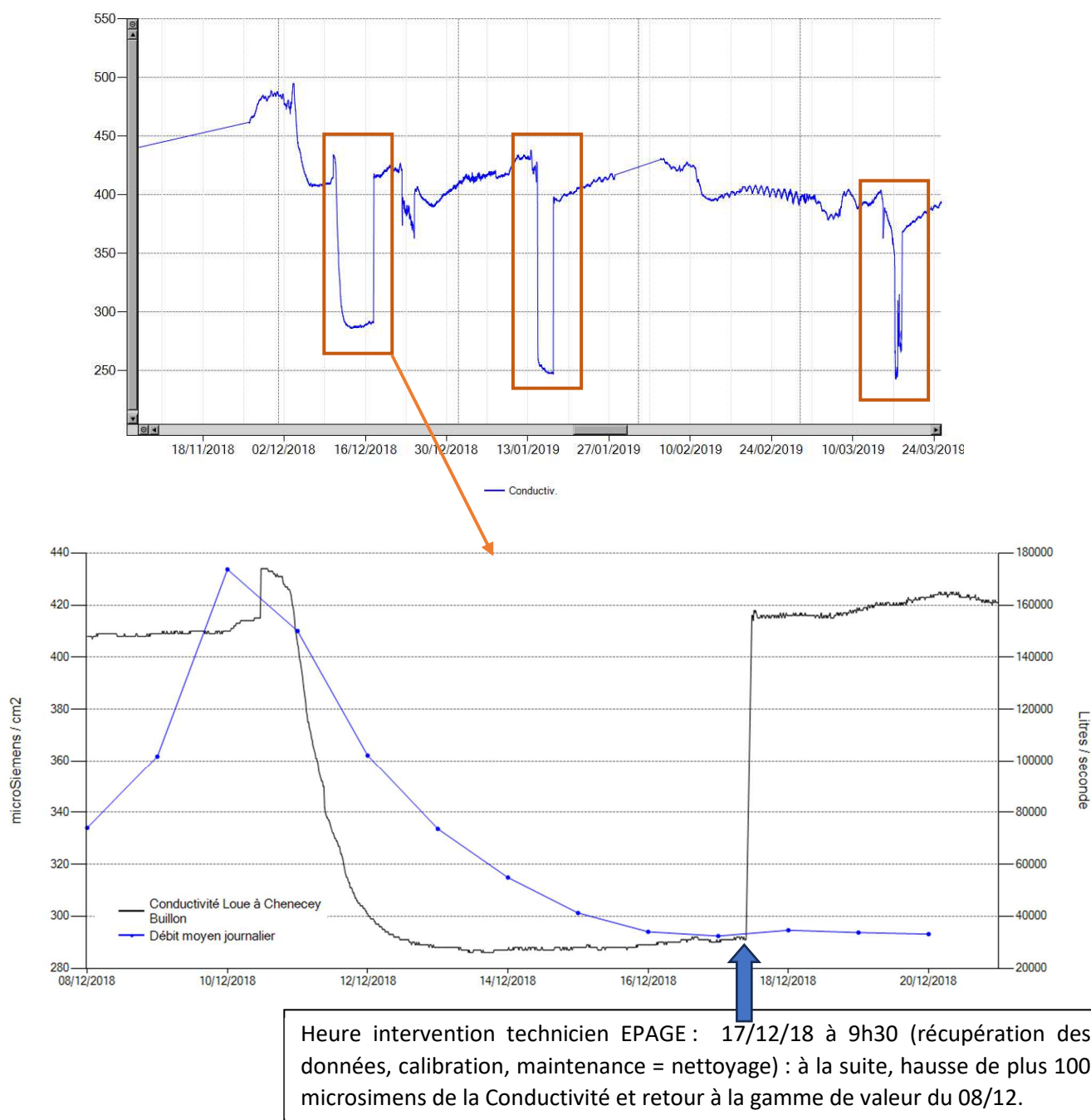


Figure 35 : Influence d'un pic de débit sur la fiabilité des mesures de conductivité de la Loue à Chenecey-Buillon par une sonde MS5.

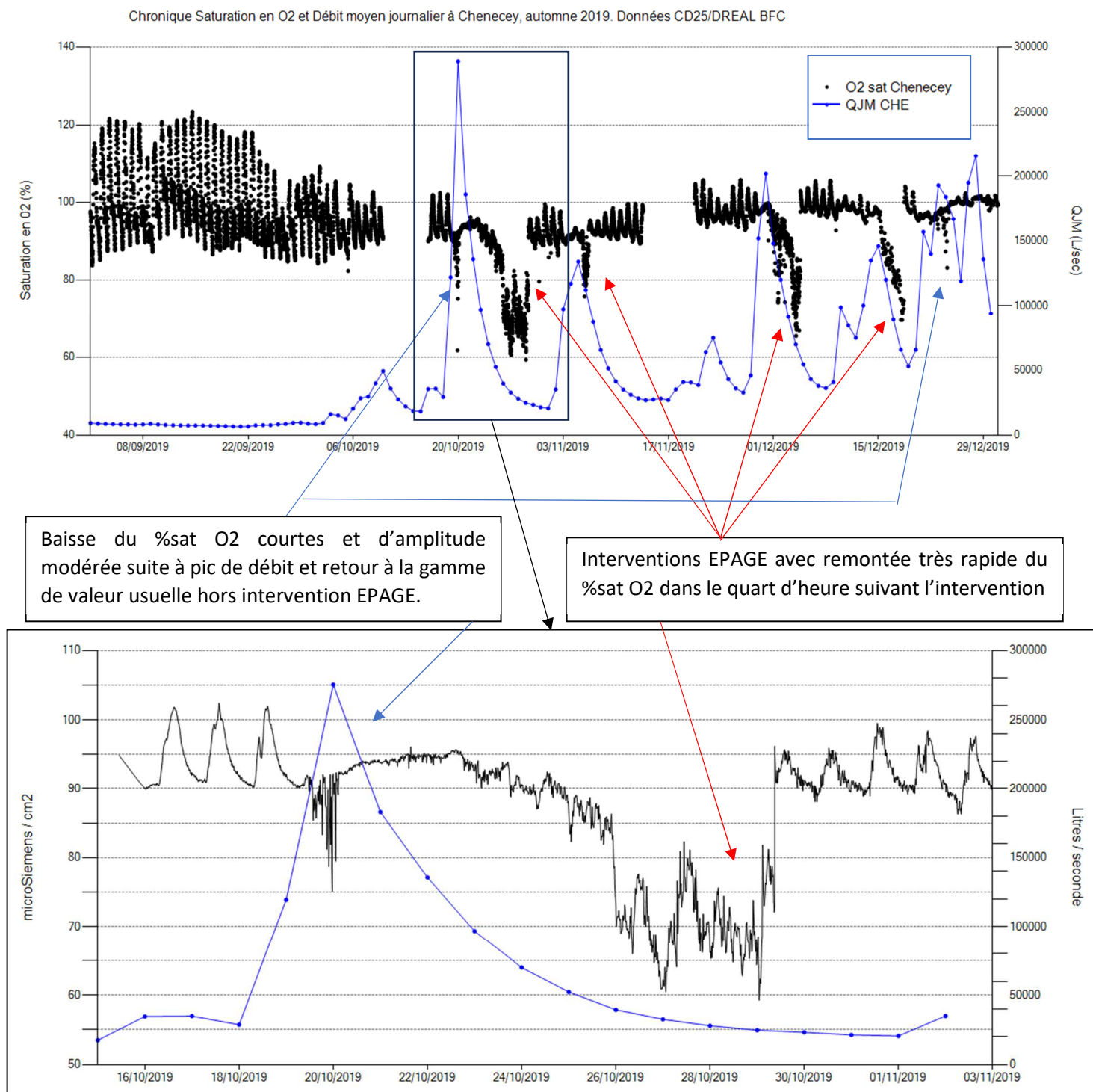


Figure 36 : Influence des pics de débit sur la fiabilité des mesures de saturation en oxygène de la Loue à Chenecey-Buillon par une sonde MS5.

Le zoom sur ces événements (Figure 35 et Figure 36), le croisement avec les données de débit et les fiches d'intervention du technicien EPAGE HDHL mènent aux constats suivants :

- Le phénomène est observé lors des pics de débit, dont le début de la phase de baisse coïncide avec des baisses d'oxygénation, de conductivité ou de pH, baisses dont l'amplitude est marquée.
- Cette baisse pourrait de prime abord sembler être une conséquence du pic de débit : hypothèses de phénomènes de dilution réduisant la conductivité et apports de composés organiques diminuant le pH et réduisant l'oxygénation.
- Néanmoins, il est régulièrement constaté que même après stabilisation du débit, les valeurs demeurent plusieurs jours dans la gamme de valeur basse atteinte.
- De plus, le retour à des valeurs usuelles s'effectue quasi-instantanément, et la consultation des fiches d'intervention révèle que ce retour s'opère suite à l'intervention de maintenance hebdomadaire du technicien EPAGE (nettoyage, voire calibration).

Il apparaît que la phase de baisse du débit favorise probablement un encrassement des capteurs par le dépôt de particules fines, le retour à des valeurs usuelles n'intervenant qu'après nettoyage.

Il est particulièrement complexe de qualifier les données lors de ces épisodes : si les données formant le plateau bas semblent non fiables, les données de la partie décroissante de la courbe sont-elles en partie représentatives d'un phénomène naturel ou sont-elles totalement biaisées par l'encrassement des capteurs ? Les données de contrôle, de fréquence hebdomadaire, ne permettent pas d'éclaircir cette question. A ce stade, le choix a été fait de conserver une qualification incertaine pour ces données, afin de les différencier des valeurs aberrantes du type valeur égale à 0 ou valeurs mesurées en période de dysfonctionnement avéré des capteurs.

Quelques pics de débits, plus rares, voient également intervenir une baisse d'oxygénation, de conductivité ou de pH, de moindre amplitude, puis un retour rapide aux concentrations usuelles sans intervention du technicien (Figure 36 et Figure 37). Les données ont été qualifiées de correctes.

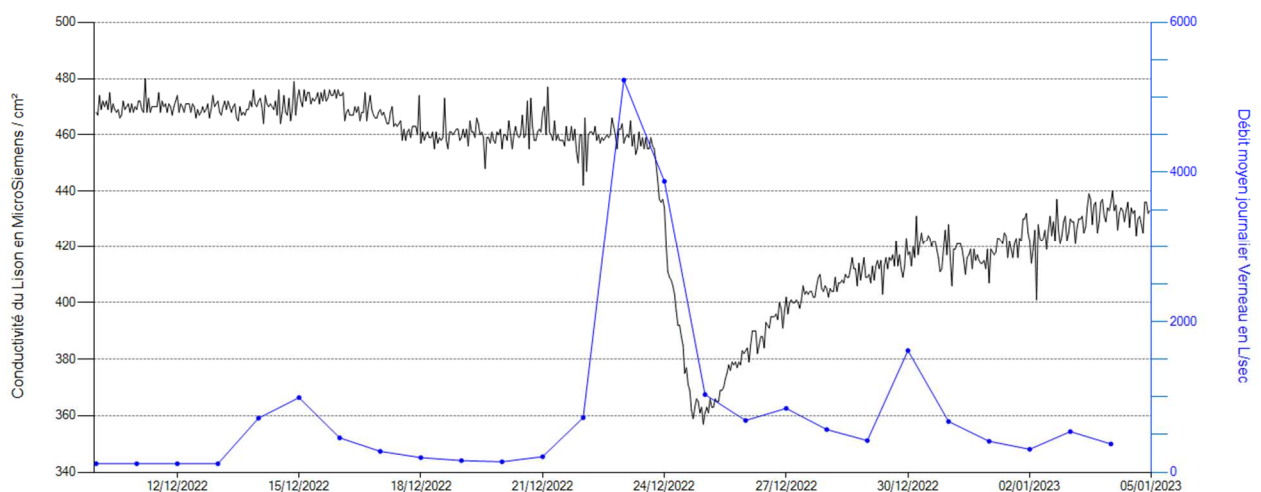


Figure 37 : Exemple de baisse de la conductivité suite à un pic de débit et évolution sans intervention du technicien (Station du Lison à Nans Sous Saint Anne).

4.3.4 Une difficulté de contrôle de la turbidité :

Toutes années et stations confondues, les données de turbidité néphélométrique issues des sondes MS5 sont les plus complexes à contrôler et valider.

En première approche, les données de turbidité issues des réseaux de suivi de l'Agence de l'eau RMC ont été compilées (analyses en laboratoire) sur la période 2013-2023 à l'échelle du département (32 stations), puis en isolant les stations de cours d'eau karstique du Haut-Doubs ou du plateau, contexte des stations Quarstic. La distribution des données indique des valeurs généralement de l'ordre de quelques NTU, avec des valeurs exceptionnelles comprises entre 10 et 160 NTU pour les cours d'eau karstiques (Figure 38).

Il ne s'agit que de données ponctuelles, pas d'un suivi en continu intégrant des épisodes extrêmes de crue, mais cela offre un aperçu des concentrations usuelles dans les cours d'eau suivis.



Figure 38 : Distribution des résultats de turbidité de l'Agence de l'eau dans le département

Or, il s'avère que les données brutes issues des sondes MS5 contiennent une part importante de valeurs très élevées, en partie identifiées comme « incertaines » par les fonctions de filtrage automatique proposées par le BRGM (Figure 39).

Certaines valeurs élevées isolées aberrantes peuvent être confirmées comme « incorrectes » suite au contrôle manuel visuel suivant le contrôle automatique, de même qu'un contrôle conjoint de l'hydrologie peut permettre de discerner des pics de turbidité au sein des nombreuses valeurs incertaines (Figure 40).

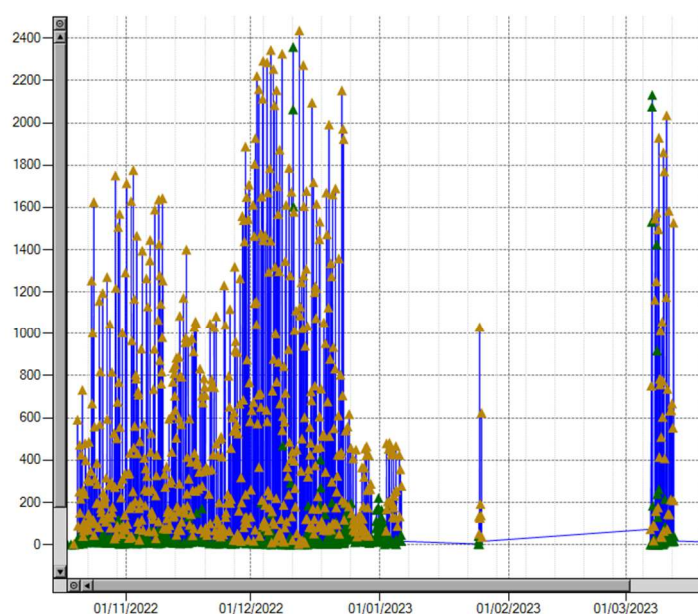


Figure 39 : Exemple de données de turbidité après contrôle automatique

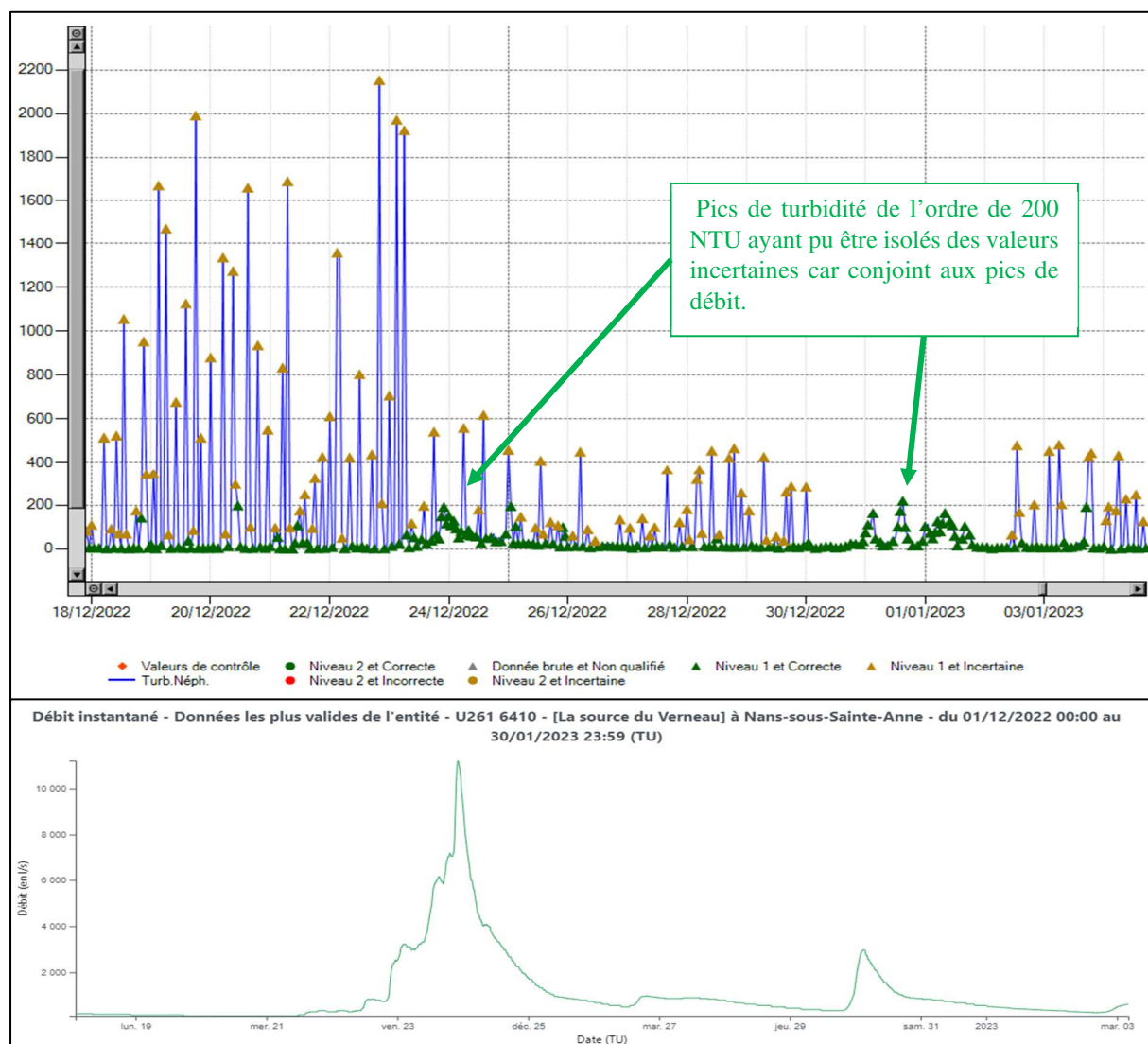
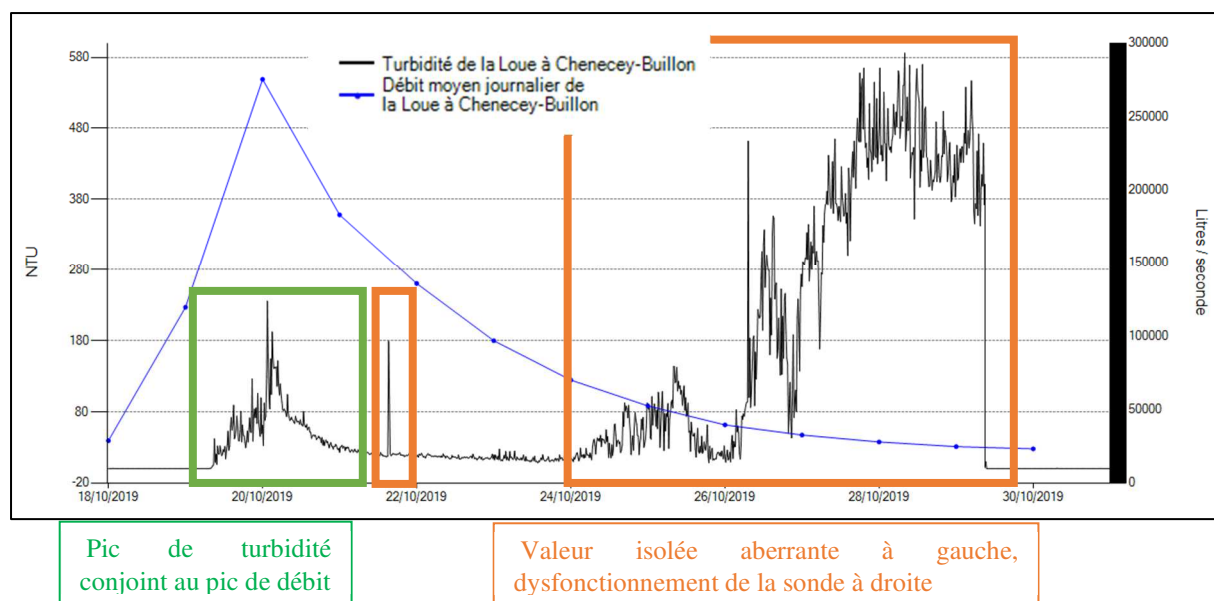


Figure 40 : Deux exemples d'isolation de pics de turbidité parmi des valeurs incertaines

En revanche, dans de nombreuses configurations, et après avoir écarté les valeurs clairement aberrantes, il reste difficile de discriminer les valeurs correctes des valeurs potentiellement biaisées :

- Cas en conditions d'eau moyenne et d'instabilité hydrologique, où des valeurs sensiblement supérieures à la gamme de la variation de fond (fuseau vert de l'exemple Figure 41) sont régulièrement observées. Est-ce des artefacts ou ces valeurs reflètent-elles des augmentations sporadiques et modérées de la turbidité ?

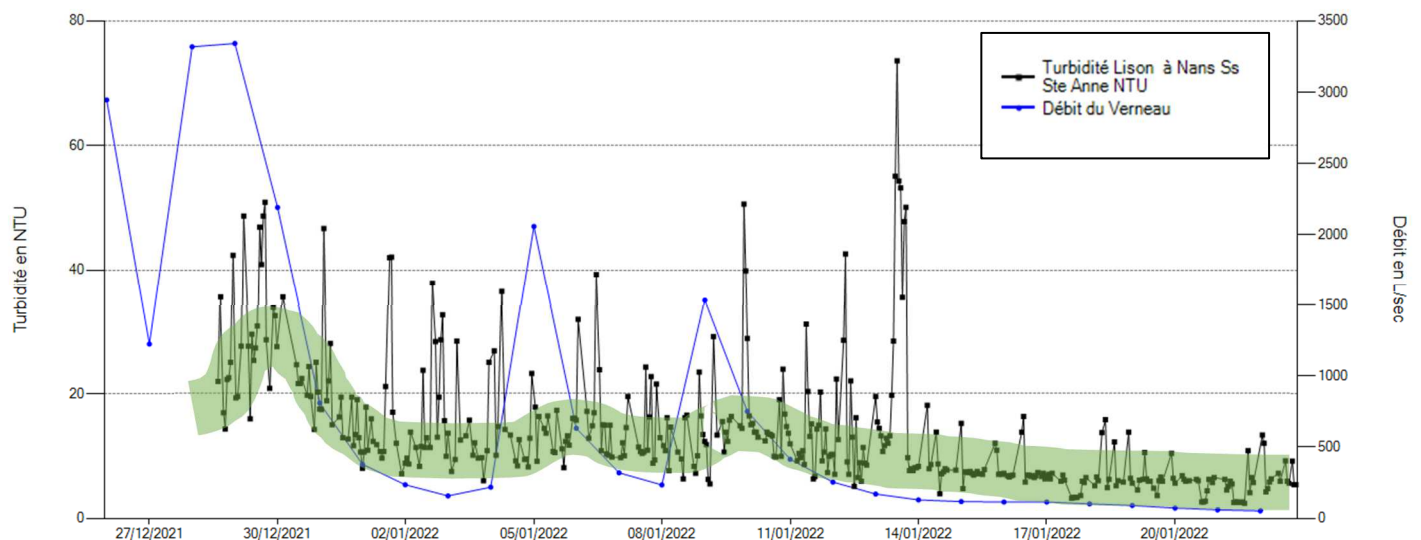
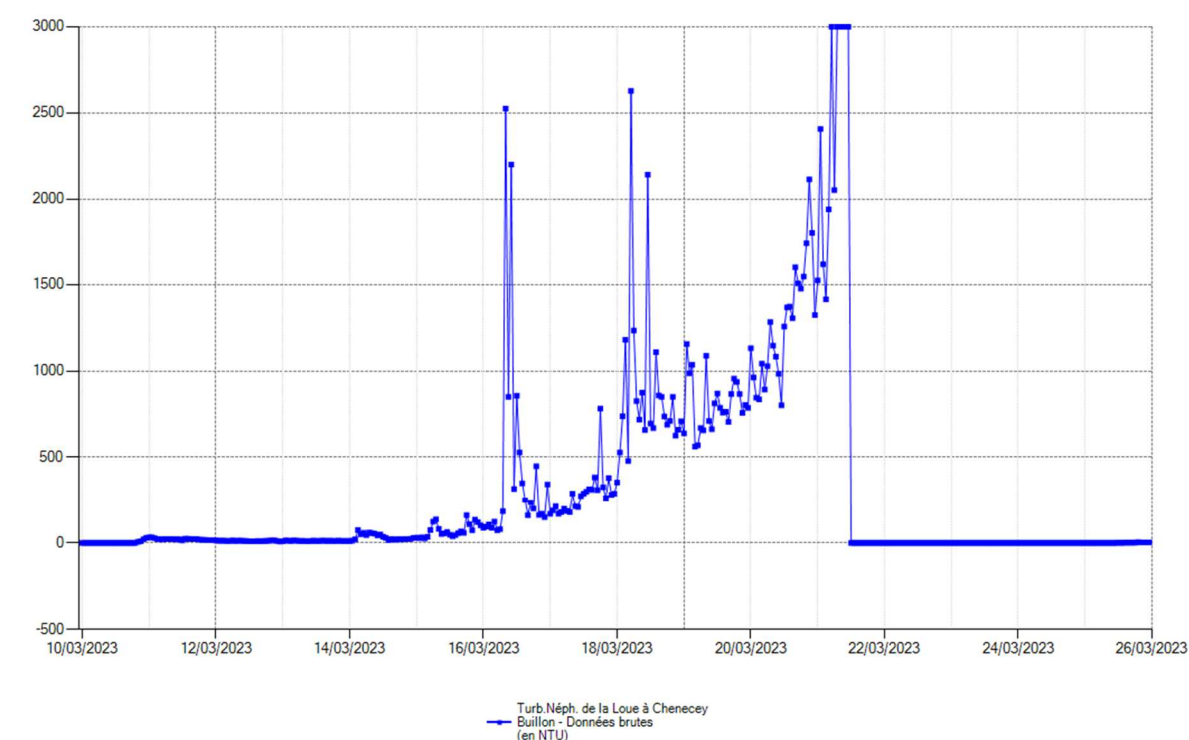


Figure 41 : Exemple de données de turbidité en condition d'eau moyenne

- Cas de l'évolution de la turbidité lors d'un pic de débit dont l'exemple Figure 42 est récurrent : suite à un pic de débit de la Loue proche de la crue annuelle (180 m³/sec), une hausse de la turbidité est logiquement observée. Ceci étant, cette hausse présente plusieurs pics isolés avec des valeurs très élevées, et la hausse générale se poursuit jusqu'à saturation du capteur à 3000 NTU, alors même que le débit présente une baisse rapide. Un retour à une valeur proche de 0 NTU s'opère suite au nettoyage de la sonde par le technicien.

Si l'encrassement de la sonde induit une dérive marquée et rapide avec l'obtention de valeurs aberrantes en fin d'épisode, il est en revanche difficile de discerner à partir de quel moment la hausse de turbidité passe du domaine des valeurs correctes à celui des valeurs incorrectes.

Or la qualification en données correctes influe directement sur la valeur maximale des pics qui seront conservés pour des analyses statistiques ultérieures. Cette qualification intègre un part de subjectivité fonction de l'opérateur, et incite à la prudence quant à l'interprétation des résultats, notamment ceux obtenus lors d'épisodes de hautes eaux.



Débit instantané - Données les plus valides de l'entité - U262 4010 - La Loue à Chenecey-Buillon - du 10/03/2023 00:00 au 25/03/2023 23:59 (TU)

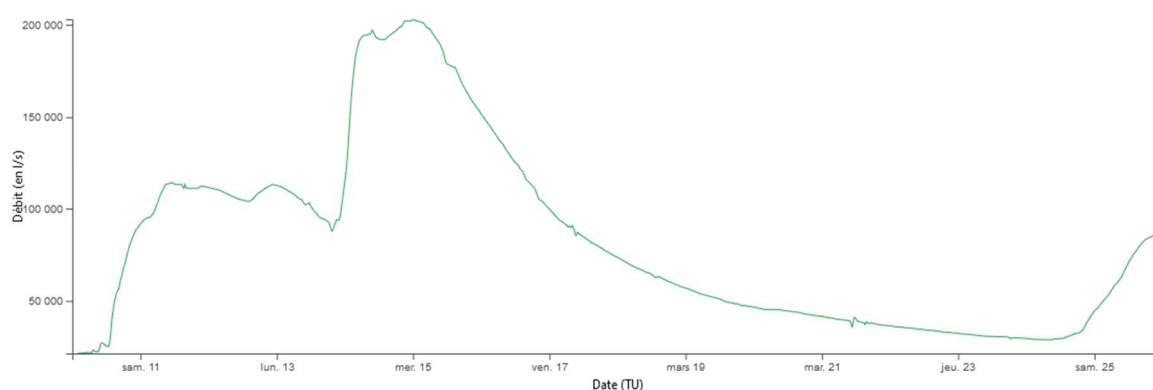


Figure 42 : exemple de données brutes de turbidité lors d'un pic de débit de la Loue

4.4 Bilan des données mobilisables issues des sondes MS5

Le Tableau 9 est issu d'un travail destiné à apprécier la complétude des chroniques de données des paramètres mesurés in-situ par les sondes MS5.

A noter que ce bilan concerne uniquement les données acquises dans le cadre du réseau Quarstic via ces sondes. Un suivi en continu de la thermie étant poursuivi par d'autres opérateurs sur certaines stations, notamment sur la Loue à Chenecey-Buillon par l'EPAGE HDHL.

Tableau 9 : Eléments de synthèse sur la complétude des chroniques des paramètres in-situ

	Température					
	début de chronique correcte	fin de chronique correcte	nombre de données qualifiées de "correctes"	% de données correctes rapporté au nombre de données potentielles*	nombre d'interruptions de la chronique > à 3 jours	plus longue séquence sans données correctes (jours)
ARC_DO	04/12/2015	18/06/2023	132688	77%	26	167
OUH_LO	02/12/2015	30/10/2019	120596	88%	12	31
VUI_LO	02/12/2015	04/12/2019	120048	85%	10	83
CHE_LO	30/11/2015	31/10/2023	148621	85%	20	83
NAN_LI	03/12/2015	04/04/2023	132846	78%	14	251

* : le nombre de données potentielles comprend les données correctes, les données incorrectes ou incertaines, ainsi que le nombre de créneau d'enregistrement prévu et pour lesquels les données sont absentes (pannes...)

	Oxygène dissous / %sat					
	début de chronique correcte	fin de chronique correcte	nombre de données qualifiées de "correctes"	% de données correctes rapporté au nombre de données potentielles*	nombre d'interruptions de la chronique > à 3 jours	plus longue séquence sans données correctes (jours)
ARC_DO	04/12/2015	18/06/2023	110654	64%	30	533
OUH_LO	02/12/2015	30/10/2019	122546	87%	11	31
VUI_LO	02/12/2015	04/12/2019	118169	86%	12	83
CHE_LO	30/11/2015	31/10/2023	143487	82%	20	117
NAN_LI	03/12/2015	04/04/2023	123368	73%	13	538

	pH					
	début de chronique correcte	fin de chronique correcte	nombre de données qualifiées de "correctes"	% de données correctes rapporté au nombre de données potentielles*	nombre d'interruptions de la chronique > à 3 jours	plus longue séquence sans données correctes (jours)
ARC_DO	04/12/2015	18/06/2023	129104	75%	28	174
OUH_LO	02/12/2015	30/10/2019	118802	87%	12	31
VUI_LO	02/12/2015	04/12/2019	89513	64%	14	165
CHE_LO	30/11/2015	31/10/2023	138901	79%	23	83
NAN_LI	03/12/2015	04/04/2023	124763	74%	16	202

	Conductivité					
	début de chronique correcte	fin de chronique correcte	nombre de données qualifiées de "correctes"	% de données correctes rapporté au nombre de données potentielles*	nombre d'interruptions de la chronique > à 3 jours	plus longue séquence sans données correctes (jours)
ARC_DO	04/12/2015	18/06/2023	129134	75%	31	151
OUH_LO	02/12/2015	30/10/2019	113975	83%	13	68
VUI_LO	02/12/2015	04/12/2019	118334	84%	11	83
CHE_LO	30/11/2015	31/10/2023	144871	83%	26	83
NAN_LI	03/12/2015	04/04/2023	132770	78%	15	251

	Turbidité					
	début de chronique correcte	fin de chronique correcte	nombre de données qualifiées de "correctes"	% de données correctes rapporté au nombre de données potentielles*	nombre d'interruptions de la chronique > à 3 jours	plus longue séquence sans données correctes (jours)
ARC_DO	04/12/2015	18/06/2023	119908	70%	34	151
OUH_LO	02/12/2015	30/10/2019	102518	75%	17	153
VUI_LO	02/12/2015	04/12/2019	110820	79%	13	70
CHE_LO	30/11/2015	31/10/2023	148268	85%	22	88
NAN_LI	03/12/2015	31/12/2022	99444	59%	12	202

On rappelle tout d'abord la distinction entre les stations de la Haute Loue (Ouhans et Vuillafans), suivies de fin 2015 à fin 2019, des stations d'Arçon, Chenecey-Buillon et Nans-Ss-Ste-Anne où le suivi s'est prolongé jusqu'en 2023, avec des dates de fin de chronique variables en ce qui concerne les données correctes.

De manière générale, si le volume de données acquises et qualifiées de correctes demeure conséquent, les chroniques présentent des lacunes notables tant en termes de fréquence que de durée d'interruption. Une certaine variabilité est constatée entre les paramètres (davantage de difficultés de fiabilité avec les turbidimètres et oxymètres) mais aussi entre les stations (hormis pour la turbidité, la station d'Ouhans à la source de la Loue présente moins d'interruption, avec une possible moindre exposition aux contraintes environnementales).

Le contrôle des données a par ailleurs montré que si des pannes aléatoires sont survenues, y compris en étiage, une part conséquence des données qualifiées comme incorrectes est liée à des dysfonctionnements qui sont survenus de manière récurrente lors des épisodes de hausse du débit. Le constat d'un retour à des valeurs usuelles lors du nettoyage des sondes par le technicien confirme une forte sensibilité des sondes au colmatage par les matières fines. On rappelle également la difficulté de discerner avec certitudes les valeurs de turbidité les plus élevées atteintes lors des pics de débit.

Or la détection et le suivi d'épisodes extrêmes mais courts de variation des paramètres intervenant lors des pics de débit, est un objectif du suivi en continu mis en place, mais qui peine à être atteint, malgré les moyens humains et financiers alloués à la maintenance des sondes. Il convient d'attirer l'attention sur les moyens humains très conséquents que nécessite sur le long terme ce type de suivi à l'aide de sonde multi-paramètres dont lecteurs optiques, nettement plus vulnérables que les classiques sondes thermiques ou piézométriques.

Ainsi, du fait de ces constats de rupture de la chronique parfois en étiage et plus fréquemment lors des hausses de débit, le jeu de données qualifiées de « correctes » limite :

- La compréhension de l'évolutions de la physico-chimie lors d'événements particuliers tels que les des pics de débit alors même qu'il s'agit d'épisodes propices aux transferts potentiels de polluants. Une étude d'événements pour lesquels les données ont été qualifiées de correctes reste néanmoins réalisable ;
- Le calcul de certaines valeurs statistiques destinées à caractériser les chroniques annuelles, notamment les valeurs mini ou maxi, ou les P10 et P90, qui sont susceptibles d'être influencés par les valeurs extrêmes atteintes lors d'événements particuliers telles les crues ou les étiages. C'est également le cas pour des descripteurs calculés en utilisant les données sur plusieurs jours consécutifs au cours des périodes de forte sensibilité, susceptibles d'être affectés par des lacunes même de durée modeste. Or la poursuite du réseau Quarstic à long terme par le Département était conditionnée à la possibilité de pouvoir calculer de manière fiable ce type de statistiques afin d'apprécier les éventuelles évolutions liées à la gestion des bassins versants et au changement climatique.

5 Retour d'expérience de l'utilisation de la sonde spectrométrique

5.1 Analyse de la fiabilité de la sonde spectrométrique (BRGM)

L'évaluation du suivi hydrochimique à haute fréquence à l'aide d'une sonde spectrométrique fait l'objet d'un chapitre très détaillé dans le rapport produit par le BRGM en fin de première partie du réseau (Charlier et al 2018). Seule une courte synthèse est ici présentée afin de disposer dans le présent rapport d'une vision d'ensemble de l'efficacité des différentes méthodes et protocoles déployés durant la vie du réseau Quarstic.

Pour rappel, le test d'un suivi par sonde automatique de paramètres comme les nutriments répondait initialement à un double besoin : permettre un suivi à pas de temps plus fin qu'avec des analyses classiques en laboratoire, dont le coût et les moyens humains nécessaires aux prélèvements ne peuvent pas permettre un suivi à une résolution infra-journalière et d'apprécier précisément la dynamique temporelle des concentrations.

Une sonde de type spectromètre UV-visible (S::CAN ©) a ainsi été implantée successivement au niveau de la station d'Ouhans (source de la Loue) puis sur la station de la Loue à Chenecey afin de tester la fiabilité de l'outil en milieu karstique, respectivement en contexte d'eau souterraine et d'eau de surface. La sonde a été mise en place durant environ un an sur chaque site.

Pour rappel, l'utilisation d'un spectromètre UV-Visible implique l'établissement au préalable d'une relation robuste entre des concentrations des paramètres cibles dans le milieu et des valeurs d'absorbance mesurées à des longueurs d'onde spécifiques. Cette relation est établie via des modèles de calibration locaux qui visent à coupler les spectres bruts mesurés par la sonde et les résultats d'échantillons de contrôle prélevés au même moment et analysés en laboratoire.

Outre les modèles de calibration d'usine proposés par le fabricant pour NO₃ et COT, des modèles de calibration locaux ont été testés pour les paramètres déjà cités ainsi que pour P_{tot}, PO₄, MES et NKJ.

Pour les différents paramètres du réseau Quarstic, les conclusions synthétiques exposées par le BRGM aux termes des tests figurent dans le tableau suivant :

Paramètre	Capacité prédictive	Opérationnalité - : non opérationnel + : concentrations moyennes ++ : et variations de base +++ : et amplitudes des pics		Fréquence analytique pour la calibration en ESU
		Suivi Infra-journalier à journalier	Suivi Hebdomadaire à mensuel	
NO ₃	ESO : Très bonne ESU : Très bonne	ESO : +++ ESU : +++	ESO : +++ ESU : +++	Mesures de contrôle hebdomadaires à mensuelles
Azote Kjeldahl	ESO : Nulle ESU : Limité	ESO : - ESU : -	ESO : - ESU : -	Non évaluée
PO ₄	ESO : nulle ESU : Bonne	ESO : - ESU : ++	ESO : + ESU : +++	Mesures de contrôle hebdomadaires à mensuelles
Phosphore total	ESO : Moyenne ESU : Bonne	ESO : + ESU : ++	ESO : ++ ESU : +++	Non évalué mais très probablement similaire à PO ₄
COT	ESO : Moyenne ESU : Bonne	ESO : + ESU : ++	ESO : ++ ESU : +++	Mesures de contrôle de 1 à 4 jours sur une période recoupant les basses eaux et hautes eaux puis hebdomadaires à mensuelles
MES	ESO : Bonne ESU : Très bonne	ESO : ++ ESU : +++	ESO : ++ ESU : +++	Non évaluée

Tableau 10 : Synthèse des performances de la sonde spectrométrique sur les bases des données 2016/2018 (CHARLIER et al 2018).

Seul le paramètre NO₃ montre une fiabilité forte que ce soit pour les concentrations moyennes, les variations de base et l'amplitude des pics. Il est précisé que le suivi via la sonde spectrométrique s'avère une méthode de suivi haute-fréquence fiable et pour les eaux souterraines et superficielles en milieu karstique. Son utilisation est pertinente pour un suivi à pas de temps journalier à infra-journalier. Des mesures de contrôle mensuelles à hebdomadaires sont nécessaires

Pour les PO₄, autre nutriment clé dans le fonctionnement de l'écosystème aquatique, la sonde spectrométrique ne semble pas adaptée pour un suivi en eau souterraine dont les concentrations sont modérées. Il semble uniquement pertinent en eau superficiel à l'échelle hebdomadaire à mensuelle, avec une calibration elle aussi hebdomadaire à mensuelle.

Il est également conseillé par le BRGM le remplacement du chemin optique de 5 mm du spectromètre par un 35 mm, susceptible d'améliorer les performances pour les paramètres présentant de faibles concentrations.

5.2 Données mobilisables

A ce jour, les données acquises depuis 2021 dans le cadre du projet Nutrikarst n'ont pas été transmises au Département par le BRGM et un bilan chiffré des données disponible n'est pas présenté dans ce rapport. Les données sont néanmoins valorisées dans le rapport de tranche 3 du programme Nutrikarst dont la diffusion est prévue courant 2025.

Les modalités de poursuite du suivi des concentrations en nitrates au droit de la source principale de la Loue à l'aide de la sonde S :CAN fera l'objet de discussions entre BRGM et Département au premier semestre 2025.

6 Bibliographie

- AGENCE de l'EAU RMC (2024) : Prescriptions techniques de l'Agence de l'eau RMC en matière d'autosurveillance des rejets. 31p
- AQUAREF (2011) : *Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques. Opération d'échantillonnage en cours d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental*. Version 2011. 24p
- AQUAREF (2018) : Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2018
- AQUAREF (2022) : *Opération d'échantillonnage en cours d'eau dans le cadre des programmes DCE- Recommandations techniques*. Edition 2022. 31p
- BANAS D. et LATA J.C., (2006) : Les phosphates. in le livre blanc des polluants de l'habitat. C. Zeilas, 6p
- BURKE P.M., HILL S., IRICANIN N., DOUGLAS C., ESSEX P. and THARIN D (2002): Evaluation of preservation methods for nutrient species collected by automatic samplers *Environmental Monitoring and Assessment* 80: 149–173, 2002.
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2011) : Détermination du phosphore total dans les effluents : digestion à l'autoclave avec persulfate, méthode colorimétrique automatisée, MA. 315 – P 2.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 2011, 11 p.
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2012) : *Modes de conservation pour l'échantillonnage des eaux de surface*, DR-09-10, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 7 p
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2014) : Détermination de l'azote ammoniacal : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium, MA. 300 – N 2.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2014, 14 p
- CHARLIER J.B. ET VALLET A. (2016) : *Projet Quarstic : QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises*. Rapport de fin de 1ère année. BRGM/RP-65874-FR, 24p
- CHARLIER J. B., VALLET A., HEVIN G., MOIROUX F. (2018) : – *Projet QUARSTIC : QUALité des eaux et Réseau de Surveillance des rivières Comtoises*. Rapport final. BRGM/RP-68315-FR, 165p.
- DAUDEY, FISTER & NICOLET (2023) : Bilan du suivi des nitrates sur le bassin de la Loue sur 5 cycles hydrologiques (2016/2021). Rapport Département du Doubs – EPTB Saône & Doubs EPAGE Haut-Doubs Haute-Loue. 27 p (https://doubs-eau.fr/wp-content/uploads/2022/07/QUARSTIC_DdT_MAJ16062023-1.pdf)

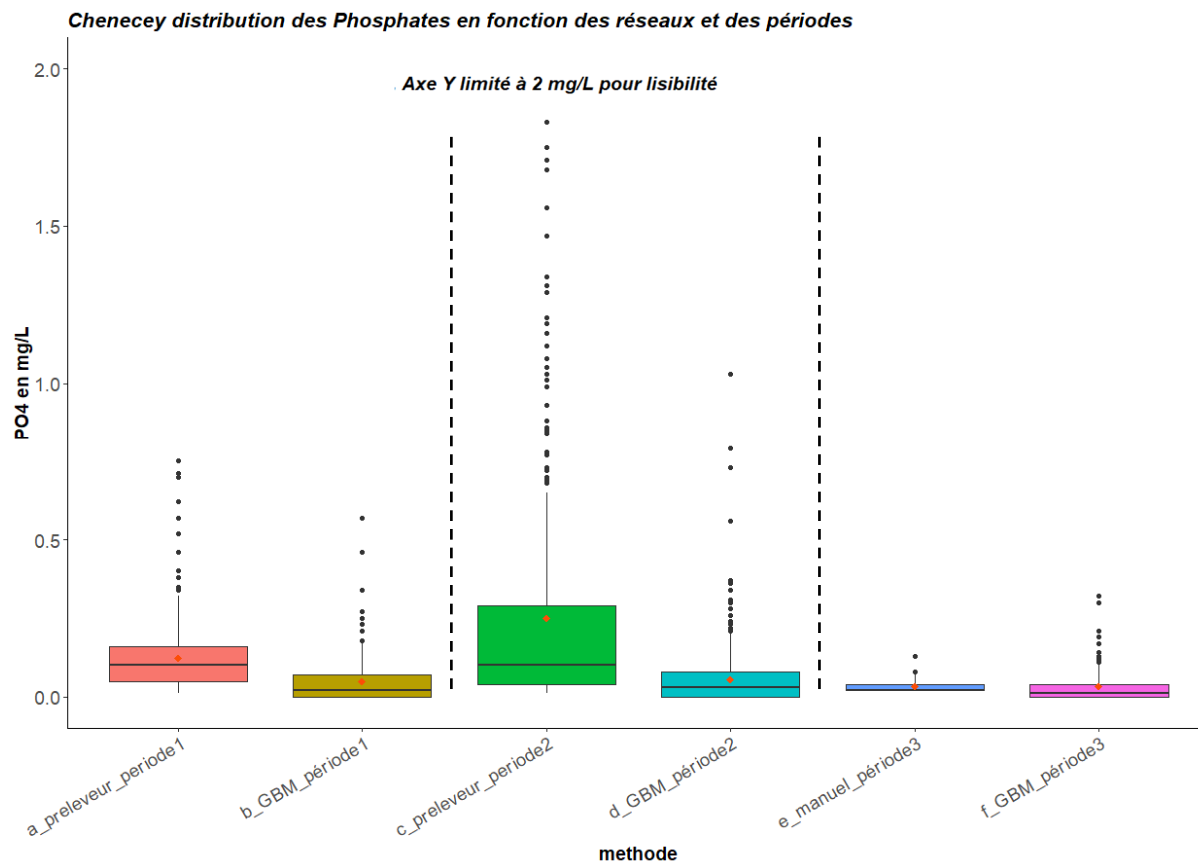
- DORIOZ J.M., TREVIZAN D. (2008) : Le transfert diffus du phosphore dans les bassins agricoles : ordres de grandeur, mécanismes, maîtrise. Ingénieries N° spécial p 27 à 47.
- DREAL BFC (2018) : La crue de la Loue de janvier 2018, fiche de synthèse, DREAL Bourgogne-France-Comté Observatoire de l'Hydrologie de Franche-Comté - Mars 2018
- FISTER V. (2022) : Les débits d'étiage des rivières du massif du Jura : éléments de caractérisation et évolutions temporelles. Pôle Karst – EPTB Saône & Doubs 24p.
- GHESTEM JP, LACHENAL J. (2008) : Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR, 58p.
- GHESTEM JP (2009) : Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p, 13 figures, 10 tableaux, 3 annexes
- GUIGUES N., LEPOT B. (2022) : Bassin Rhône Méditerranée : Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage, et influence de la température et du délai de transport de l'échantillon sur l'incertitude de mesure – Rapport Aquaref 2022 – 61 pages.
- GUIGUES N., LEPOT B. (2016) :évaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE – Note AQUAREF 2016 – 44 pages.
- HAZOURLI A, HAZOURLI S, AURORA-FERNANDEZ M. (2009) : Transport électrocinétique des nitrates dans un sol argileux. Environnement, Ingénierie & Développement, 2009, N°55 - Juillet-Août-Septembre 2009, pp.12-18. 10.4267/dechets-sciences-techniques.1187. hal-03173714
- JARVIE HP, WITHERS P. & NEAL C (2002) : review of robust measurement of phosphorus in river water : sampling, storage, fractionation and sensitivity. Hydrology and Earth System Sciences 6(1), 113-132.
- KNAEBEL B. (2018) : Protocole général de métrologie du projet QUARSTIC – septembre 2018. Rapport EPAGE HAUT-DOUBS HAUTE-LOUE 56p.
- KOTLASH A.R., CHESSMAN B.C. (1998) : Effects of water sample preservation and storage on nitrogen and phosphorus determinations : implication for the use of automated sampling equipment. Wat. Res. Vol. 32, No. 12, pp. 3731±3737, 1998
- LEPOT B., GUIGUES N., RAVENTOS C. (2022) Estimation des incertitudes de mesure lors des opérations d'échantillonnage automatique – Eaux résiduelles – Rapport AQUAREF 2022 – 55 p
- GAY ENVIRONNEMENT (2006) : *Guide technique : le prélèvement d'échantillons en rivière. Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques*. Agence de l'eau Loire-Bretagne. 134p.
- MTES (2018) : Ministère de la transition écologique et solidaire (2018) : Guide pour la demande de prestation d'échantillonnage et d'analyse physico-chimique dans le cadre de la surveillance DCE – cours d'eau, plan d'eau et eaux souterraines - Janvier 2018. 36 p
- MOREAU P., GHESTEM JP., BOTTA F., LEPOT B. (2015) : *Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et*

premières recommandations opérationnelles – Rapport AQUAREF 2015 – BRGM/RP-65507-FR

- PAPIN A. (2010) : Influence des matières en suspension sur le dosage du phosphore dans l'eau naturelle – Rapport AQUAREF 2010 – 19p.
- PEZET F. (2014) : Bilans et transferts de phosphore dans le bassin versant du lac du Bourget : caractérisation, interprétation et modélisation des flux. Thèse de doctorat. Université de Grenoble, 2014.
- PEZET F. Dorioz J.M., Trevisan D., Quétin P., Lafforgue M., Jalinoux R., Girel C. (2010) : Le système de transfert du phosphore à l'échelle bassin versant: conséquences pour des stratégies de suivi et de modélisations d'un territoire en mutation par péri- urbanisation. NOVATECH
- WORSFOLD P., GIMBERT L., MANKASINGH U., OMAKA O.N., HANRAHAN G., GARDOLINSKI P., HAYGARTH P., TURNER B., KEITH-ROACH M., MCKELVIE I. (2005) : Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soils. Talanta 66 (2005) 273–293
- WORSFOLD P., MCKELVIE I., MONBET P. (2016) : Determination of phosphorus in natural waters: A historical review. Analytica Chimica Acta 918 (2016) 8-20

ANNEXE

ANNEXE 1 : Dispersion des données en PO4 pour le réseau Quarstic et pour les analyses GBM à l'usine AEP, en fonction des périodes (et des méthodes associées).



ANNEXE 2 : Protocole détaillé des tests réalisés en 2020

		Protocole de test par prélèvement instantanée issu du preleveur sur la station de Chenecey et sur les semaines 29 à 52 (comprises, soit 24 semaines)											
		Objectif :TEST croisé de l'influence de 6 modalités d'acidification et de trois délai d'analyse sur la conservation des échantillons.											
Sous-Objectif		1: Approche de l'évolution d'un échantillon non fixé	2: Approche de l'influence de la plus forte concentration d'acide. Représentative du comportement du premier prélèvement unitaire sur 24h, avant dilution par le second prélèvement unitaire.	2:Approche du comportement des 2 premiers prélèvements unitaires sur les 24 h suivant le second prélèvement unitaire	2/3:Approche du comportement de l'échantillon composite en situation de basses eaux (7 échantillons de 130 ml)	2/3:Approche du comportement de l'échantillon composite en situation de hautes eaux cas du 1er échantillon hebdomadaire intégrateur de 4 jours (4 prélèvements de 200 ml).	2/3:Approche du comportement de l'échantillon composite en situation de hautes eaux cas du 2 eme échantillon hebdomadaire intégrateur de 3 jours (3 prélèvements de 200 ml). <i>Ce plus faible volume peut également être représentatif de conditions où un volume plus élevé est programmé mais n'est pas atteint</i>						
équivalent Volume echant/ vol acide		non acidifié	200 ml pour 2 ml	400 ml pour 2 ml	910 ml pour 2ml	800 ml pour 2ml	600 ml pour 2 ml						
	chronologie hebdomadaire												
Fréquence de prélèvement	j-6	Fourniture du flaconnage par QUALIO lors de la prise en charge des échantillons de la semaine précédente. Chaque flacon est identifié (F1 à F6), gradué selon le volume d'échantillon d'eau à compléter, et préalablement acidifié avec le volume d'H2SO4 correspondant (4 à 5 flacons selon les campagnes)											
		1 prélèvement toutes campagnes	1 prélèvement toutes campagnes	1 prélèvement toutes campagnes	1 prélèvement en campagne eau basse	2 prélèvements en campagne de hautes eaux							
Prélèvement	j0	Prélèvement effectués le mardi par l'EPAGE en fin d'opération de relevé hebdomadaire habituel via le préleveur pour un prélèvement instantané d'un volume de 6L (6 flacons de 1L standard non acifiés) . Par rapport à un prélèvement manuel, cela permet de se rapprocher d'un prélèvement Quarstic (passage dans la crépine et le tuyau, aspiration d'une eau située à proximité du fond....) . Les 6 prélèvements unitaires sont homogénéisés dans un bidon de 10L (fourni par QUALIO) puis les flacons F sont complétés jusqu'à la graduation.											
Volume		volume 2000 mL	volume 400 ml	volume 400 ml	volume 910 ml	volume 1000 ml	volume 1000 ml						
Flaconnage / Acidification		F1 Flacon non acidifié	F2 Flacon acidifié 4 ml	F3 Flacon acidifié 2 ml	F4 Flacon acidifié 2 ml	F5 Flacon acidifié 2,5 ml	F6 Flacon acidifié 3,33 ml						
conservation des échantillons lors du stockage d'une nuit à l'EPAGE et suite à leur réception au laboratoire		Récupération des échantillons par QUALIO le mercredi matin à Rurey. Transport en contenant isotherme mais non réfrigéré puis conservation flacon ouvert, abrité dans le boitier d'un préleveur (fourni à QUALIO par CD25/EPAGE) implanté à l'ombre, à température extérieure dans la cour intérieure du laboratoire.											
analyse 1	j+1	paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse
Analyse à effectuer 24h après le prélèvement		MES	1	MES	0	MES	0	MES	0	MES	0	MES	0
		pH	1	pH	1	pH	1	pH	1	pH	1	pH	1
		PO4	1	PO4	1	PO4	1	PO4	1	PO4	1	PO4	1
		Pt	1	Pt	1	Pt	1	Pt	1	Pt	1	Pt	1
		COT	1	COT	1	COT	1	COT	1	COT	1	COT	1
		NKJ	1	NKJ	1	NKJ	1	NKJ	1	NKJ	1	NKJ	1
		Température	1	Température	1	Température	1	Température	1	Température	1	Température	1
analyse 2	j+3	paramètre	nbre d'analyse					paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse
correspond au délai passé dans un préleveur par le second échantillon dans le cas d'une campagne de "hautes eaux" (2eme échantillon hebdomadaire).		pH	1					pH	1	pH	1	pH	1
		PO4	1					PO4	1	PO4	1	PO4	1
		Pt	1					Pt	1	Pt	1	Pt	1
		COT	0					COT	0	COT	0	COT	0
		NKJ	0					NKJ	0	NKJ	0	NKJ	0
		Température	1					Température	1	Température	1	Température	1
analyse 3	j+7	paramètre	nbre d'analyse					paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse
correspond au délai passé dans un préleveur par le premier échantillon dans le cas d'une campagne de "hautes eaux" et par l'échantillon dans le cas d'une campagne de "basses eaux".		pH	1					pH	1	pH	1	pH	1
		PO4	1					PO4	1	PO4	1	PO4	1
		Pt	1					Pt	1	Pt	1	Pt	1
		COT	1					COT	1	COT	1	COT	1
		NKJ	1					NKJ	1	NKJ	1	NKJ	1
		Température	1					Température	1	Température	1	Température	1

Protocole de test par prélèvement manuel sur la station de Chenecey et sur les semaines 28 à 52 (24 semaines)				
Test sur des prélèvements manuels instantanés standards				
Sous-Objectif	4: Test de l'influence du prélèvement par preleveur par rapport à un prélèvement standard en rivière		5: Comparatif par rapport à un prélèvement et une analyse type réseau RCS Agence de l'Eau	
	non acidifié			
Flaconnage	fourniture du flaconnage par Qualio lors de la prise en charge des échantillons de la semaine précédente		fourniture de flaconnage CARSO par l'Agence de l'Eau RMC	
	1 prélèvement manuel, déjà prévu toutes campagnes		1 prélèvement manuel toutes campagnes	
prélèvement et transmission	prélèvement manuel effectué en fin d'opération de relevé hebdomadaire habituel par le technicien EPAGE. Prélèvement standard en rivière(cf guide Aquaref 2017)			
Volume	volume 2000 mL		ensemble des flacons fournis	
Flaconnage / Acidification	M1 Flaconnage standard QUALIO		Flaconnage standard CARSO	
conservation des échantillons lors du stockage d'une nuit à l'EPAGE durant le transport au labo	transport et stockage classique en glacière réfrigérée			
analyse 1bis	paramètre	nbre d'analyse	paramètre	nbre d'analyse
correspond à une analyse standard avec délai de prise en charge par le labo en 24h	MES	déjà réalisé sur les analyses manuelles classiques	MES	1
	NH4		NH4	1
	pH		pH	1
	PO4		PO4	1
	Pt		Pt	1
	COT		COT	1
	NKJ		NKJ	1
	Température		Température	1

Sous-Objectif 1 : Evolution d'un échantillon non fixé

Test : comparaison prélèvements F1 à J1, J3, J7, et influence des facteurs MES, Q, T° sur les écarts éventuels

Paramètres concernés : PO4,Pt NKJ,COT. (pas de J3 pour ces deux derniers)

Sous-Objectif 2 : influence des différentes concentrations d'acide sur une analyse réalisée en délai standard (prise en charge 24h).

Test : comparaison F1,F2,F3,F4 à J1 (config étiage) ou F1,F2,F3,F5,F6 à J1 (config eau forte).

Paramètres concernés : PO4,Pt NKJ,COT.

Sous-Objectif 3 : comportement des échantillons acidifiés dans le temps.

Test : Evolution des flacons F4,F5,F6 à entre J1, J3, J7. Comparaison à J7 aux références F1J1 et M1

Paramètres concernés : PO4,Pt NKJ,COT. (pas de J3 pour ces deux derniers)

Sous-Objectif 4 : influence du prélèvement par préleveur (en bordure, proche du fond) par rapport au prélèvement manuel (dans le flux, à mi-profondeur...)

Test : comparaison prélèvements M1/ prélèvements F1J1

Paramètres concernés : MES, PO4,Pt NKJ,COT

Sous-Objectif 5 : *comparaison inter-laboratoires*

Test : comparaison prélèvements M1 et prélèvements CARSO. (en attente résultats Agence)

Paramètres concernés : MES, PO4,Pt NKJ,COT, NO3, NH4

Sous-Objectif 6: comparaison d'un prélèvement composite intégrateur et d'un prélèvement instantané réalisé en fin de période d'intégration

Test : comparaison F1J1 et P1 ou P2 selon config étiage ou hautes eaux.

Paramètres concernés : PO4,Pt NKJ,COT

ANNEXE 3 : problématique de présence sporadique de Coléoptères *Elmidae* dans les échantillons en 2022 à Chenecey-Buillon

Fin juillet et début août 2022, de fortes valeurs sont constatées lors de la transmission des rapports d'essai pour plusieurs paramètres analysés sur échantillons issus des préleveurs automatiques : COT, NKJ, Ptot et PO4. Un nouveau pic est identifié fin août 2022, de moindre ampleur – Figure a.

Evolution des résultats bruts de PO4 et COT à Chenecey-Buillon du 15/06/2022 au 15/09/2022

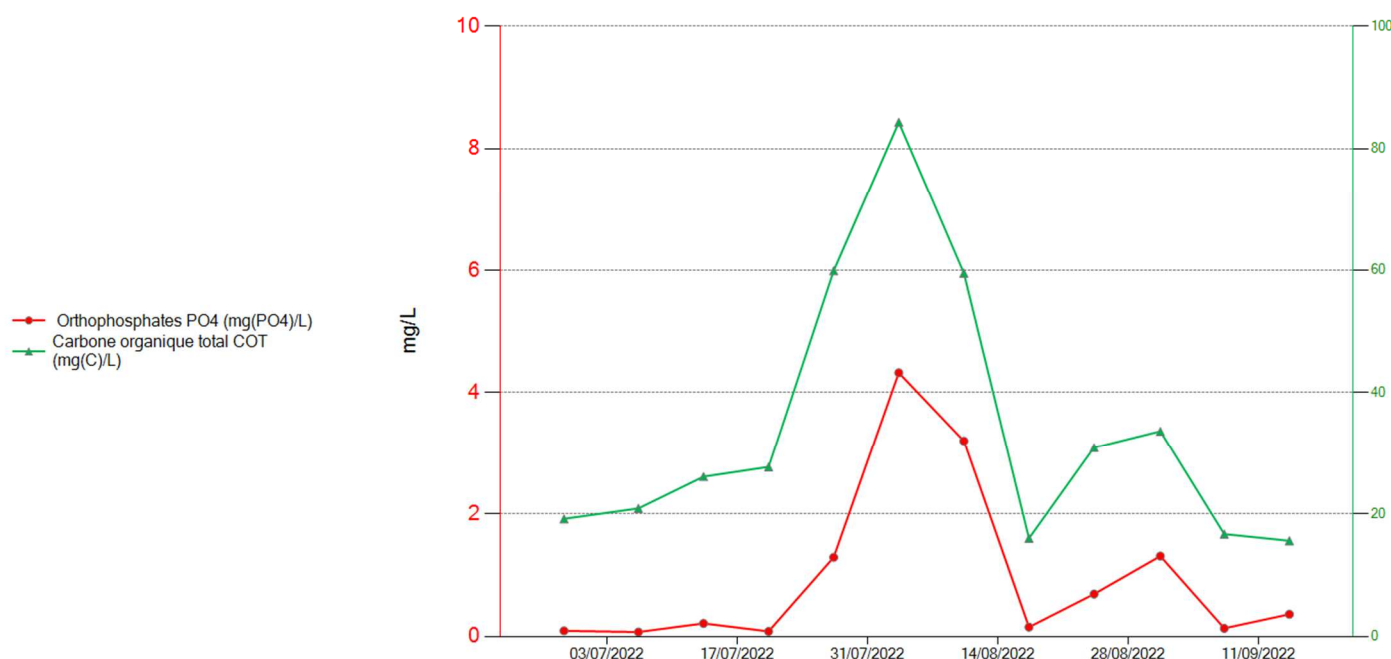


Figure a : Concentrations en orthophosphates et carbone organique total à Chenecey-Buillon en milieu d'été 2022. Seuls les paramètres PO4 et COT sont présentés pour des raisons de lisibilité, NKJ et Ptot suivant une évolution similaire

Le laboratoire QUALIO, contacté pour une confirmation des résultats d'analyse, indique la présence dans les échantillons de coléoptères. Il s'agit de coléoptères aquatiques de la famille des *Elmidae* (taille de l'ordre de 2 à 3 mm), vraisemblablement aspirés par le préleveur en lien avec une forte présence au droit du site de prélèvement. Cette problématique, difficilement détectable sur le terrain n'a été constatée que lors de l'été 2022, en période de faible débit et forte chaleur.

Afin de faire le lien avec les pics des paramètres listés ci-avant, il faut rappeler que l'échantillon en période de basses eaux est intégrateur de prélèvements unitaires sur 7 jours, conservés dans le préleveur pendant cette durée à température ambiante. Il est ainsi probable que la décomposition des *Elmidae* conduisent à enrichir l'échantillon avec des composés organiques et conduisent in-fine à une hausse de certains paramètres physico-chimiques.



Elmidae dans l'échantillon prélevé du 02/08/22 au 09/08/22. Crédit photo UALIO)

En conséquence, les résultats des 5 prélèvements concernés par les pics, pour les paramètres COT, NKJ, Ptot et PO4, se sont vu attribués une qualification « incorrecte ». Cette qualification serait in fine également intervenue via le processus de qualification plus global de ces paramètres évoquée dans le corps du document.

Néanmoins, ce constat mérite d'être mentionné dans le retour d'expérience pour une réflexion en amont dans le cas de mise en œuvre de tels dispositifs de prélèvements. Dans le présent cas, la situation étant revenue à la normale, avec l'absence de Coléoptères dans les échantillons dès la première hausse de débit fin aout.

D'autre part, il convient également d'analyser l'impact de cette contamination sur les résultats du 5^{ème} paramètre analysé sur ces échantillons, les nitrates, de manière à déterminer la qualification des résultats. Il s'avère que les nitrates sont demeurés dans la gamme de valeurs habituelles sur la station, avec une évolution indépendante de celle des 4 autres paramètres et plus classiquement liée à l'évolution du débit (Figure b). En conséquence, le choix a été fait d'attribuer une qualification « correcte » permettant de conserver une chronique de concentrations en nitrates aussi complète que possible sur la station.

Evolution des résultats bruts de NO₃ à Chenecey-Buillon du 15/06/2022 au 15/09/2022

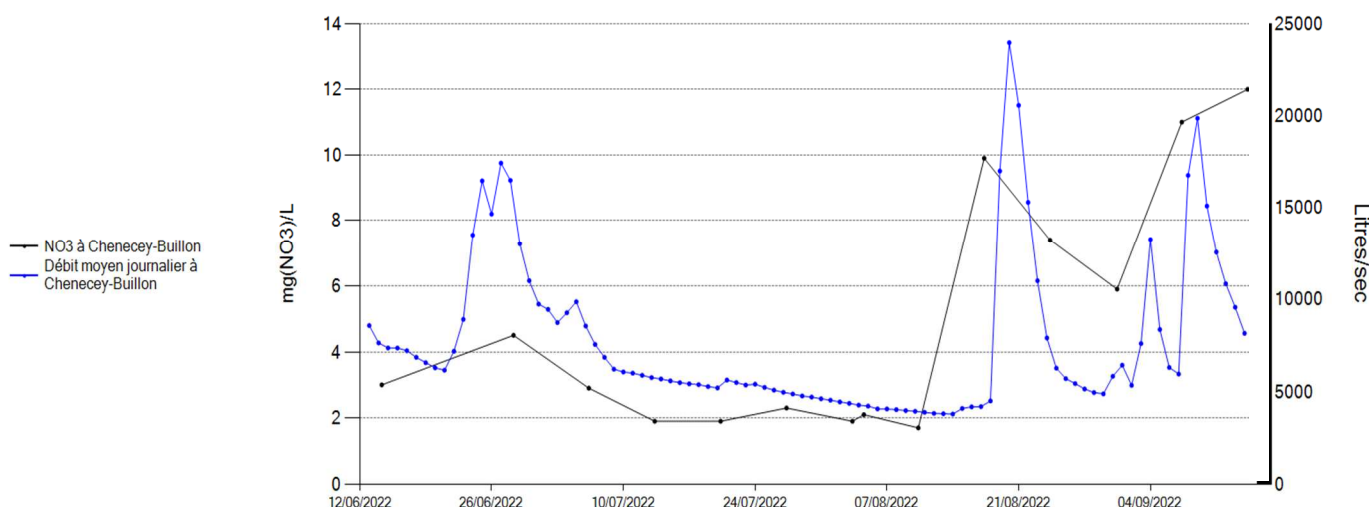


Figure b: Concentrations en nitrates et débit moyen journalier à Chenecey-Buillon en milieu d'été 2022

ANNEXE 4 : Compte rendu des échanges relatifs à la cohérence des résultats Quarstic du 09/11/2022

DEPARTEMENT DU DOUBS : Direction du Développement et de l'Equilibre des Territoires (DDET) SERVICE : Environnement et espace rural (SEER) REDACTEUR : Thomas DAUDEY VISA : Stéphane PARRA	DATE : 9 novembre 2022 LIEU : Visio-conférence																																															
OBJET : Compte rendu des échanges relatifs à la cohérence des résultats Quarstic																																																
INITIATIVE : Conseil Départemental - SEER - Pôle Eau & Milieux aquatiques.																																																
PARTICIPANTS : <table border="1" style="margin: 10px auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr style="background-color: #d9ead3;"> <th style="padding: 5px;">Organisme</th> <th style="padding: 5px;">Représenté par</th> <th style="padding: 5px;">Diffusion CR</th> <th style="padding: 5px;">Présent</th> <th style="padding: 5px;">Excusé</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 5px;">AERMC</td> <td style="padding: 5px;">PAUL Valérie</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">QUALIO</td> <td style="padding: 5px;">DRUART Coline</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Pole Karst</td> <td style="padding: 5px;">FISTER Vincent</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td rowspan="2" style="padding: 5px;">BRGM</td> <td style="padding: 5px;">CHARLIER Jean-Baptiste</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">VALLET Aurélien</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> <td style="padding: 5px;">X</td> </tr> <tr> <td rowspan="2" style="padding: 5px;">EPAGE HDHL</td> <td style="padding: 5px;">THEVENET Cyril</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">NICOLET Jérémy</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td rowspan="2" style="padding: 5px;">CD25</td> <td style="padding: 5px;">PARRA Stéphane</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">DAUDEY Thomas</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> </tbody> </table> Présentation par T. DAUDEY des comparaisons effectuées à différentes échelles entre les résultats du réseau Quarstic et les résultats des réseaux de mesure classiques et prélèvements de contrôle. Le faisceau d'indices issus de ces comparaisons et tests converge vers une fiabilité des résultats en nitrates, essentiellement présents sous forme dissoute. Pour les paramètres davantage liés à la fraction particulaire, notamment les matières phosphorées (PO4), mais aussi pour l'azote Kjeldahl (NTK) et le Carbone organique (COT), les résultats des comparaisons tendent à indiquer une surestimation des concentrations du flux principal pour ce qui concerne les résultats issus des préleveurs automatiques et des échantillons composites.		Organisme	Représenté par	Diffusion CR	Présent	Excusé	AERMC	PAUL Valérie	X	X		QUALIO	DRUART Coline	X	X		Pole Karst	FISTER Vincent	X	X		BRGM	CHARLIER Jean-Baptiste	X	X		VALLET Aurélien	X		X	EPAGE HDHL	THEVENET Cyril	X	X		NICOLET Jérémy	X	X		CD25	PARRA Stéphane	X	X		DAUDEY Thomas	X	X	
Organisme	Représenté par	Diffusion CR	Présent	Excusé																																												
AERMC	PAUL Valérie	X	X																																													
QUALIO	DRUART Coline	X	X																																													
Pole Karst	FISTER Vincent	X	X																																													
BRGM	CHARLIER Jean-Baptiste	X	X																																													
	VALLET Aurélien	X		X																																												
EPAGE HDHL	THEVENET Cyril	X	X																																													
	NICOLET Jérémy	X	X																																													
CD25	PARRA Stéphane	X	X																																													
	DAUDEY Thomas	X	X																																													

Plusieurs pistes explicatives non exclusives sont évoquées :

- impact de la pré-acidification,
- influence des conditions locales au droit du préleveur qui pourraient conduire à une non-représentativité des conditions physico-chimiques dans le flux principal : dépôt sédimentaire pouvant favoriser la remobilisation et l'aspiration de matières en suspension, colmatage algal, ...

Discussions :

Deux axes de discussions émergent, selon les nécessités soulignées par **V. PAUL** et **S. PARRA** :

► Pouvoir acquérir les connaissances permettant de **confirmer les tendances observées et d'expliquer les mécanismes à l'origine des surestimations constatées pour certains paramètres** notamment en vue d'expliquer les difficultés rencontrées aux élus et de disposer d'un RETEX sur ce type de suivi.

► Pouvoir **statuer sur les données acquises jusqu'à présent**, y compris sur la première période de 2016 à mi-2018 sous l'égide du BRGM. Doivent-elles être validées ou invalidées ? Totalement ou partiellement ?

Sur les pistes explicatives des fortes concentrations constatées, notamment sur les matières phosphorées :

- Constats et hypothèses

C. DRUART rappelle que les échantillons issus des préleveurs sont régulièrement plus chargés en matières en suspension (MES) que les prélèvements manuels (sur la base d'une observation visuelle), ce phénomène semblant s'amplifier au fil des années. D'autre part elle mentionne que les protocoles standards de conservation sont basés sur une acidification post-filtration. Dans le cas du réseau Quarstic avec dispositifs de prélèvement automatique et relevé hebdomadaire, ce phasage ne peut pas être respecté, et la filtration intervient après l'acidification, sur un échantillon homogénéisé (remise en suspension du dépôt qui s'est formé dans le flacon).

J. NICOLET confirme que les échantillons issus des préleveurs peuvent être chargés en MES. Il indique qu'un « nettoyage » du substrat à proximité de la prise d'eau est effectué à chaque passage, mais que les dépôts de sédiments et le colmatage algal se reforment rapidement.

→ Au vu de ces échanges et du retour de **M. STEINMANN** (en annexe au présent CR), la principale hypothèse quant à l'origine des surestimations viendrait d'une conjonction entre :

- a) Des échantillons vraisemblablement plus chargés en MES que l'écoulement principal en lien avec une aspiration de sédiments, algues ou débris, inhérente à l'implantation d'une prise d'eau à proximité du fond (seule implantation permettant d'avoir une hauteur d'eau suffisante pour le fonctionnement de la pompe en eau basse, notamment à Arçon).
- et

- b) L'utilisation de flacons pré-acidifiés avant filtration, avec un délai de mise en analyse de plusieurs jours, qui conduisent d'une part à récolter davantage de phosphore (voire autres paramètres hors nitrates) sous forme particulaire que ce qui est présent dans le flux principal, et d'autre part à remettre en solution ce phosphore particulaire.

- Echange sur les tests et les perspectives d'optimisation

Concernant l'acidification **C. DRUART** précise qu'elle s'effectue désormais à concentration constante, le volume d'acide étant adapté au volume attendu de l'échantillon selon les différents types de prélèvement (échantillons composites intégrateurs de 3, 4 ou 7 jours).

C. DRUART indique que **QUALIO** avait réalisé en 2020, suite aux échanges avec le Département, un premier test de l'impact de l'acidification et comparant l'évolution dans le temps des concentrations mesurées sur des prélèvements acidifiés et non acidifiés. Pour le COT et PO4, avec les réserves liées au faible nombre de réplicats, une tendance à l'augmentation des concentrations dans les échantillons acidifiés se dessinait (voir PJ « 200515_QUALIO-Comparaison_échantillons_acidifié_ou_non.xlsx »).

T. DAUDEY rappelle que par la suite, le Département a lancé un protocole de test systématique sur les échantillons manuels hebdomadaires de Chenecey pendant près de 6 mois pour évaluer l'impact de la pré-acidification. En l'absence de pics de matières phosphorées sur la période, il n'a hélas pas pu être tiré de conclusions tranchées quant à l'effet de l'acidification. En revanche, des écarts ont pu être mis en évidence quant au mode de prélèvement, en comparant des échantillons non acidifiés prélevés manuellement et via le préleveur.

Pour s'affranchir de la variabilité de survenue des pics de concentrations en milieu naturel, **J.B. CHARLIER** propose de réaliser un **test avec des échantillons fortement chargés en matières phosphorées et en matières en suspension sur la base d'un prélèvement réalisé en entrée de station d'épuration et dilué avec des eaux naturelles**. Un premier essai est en cours au laboratoire QUALIO.

Sur la qualification des données acquises jusqu'à présent :

- Echanges sur les comparaisons aux autres réseaux de mesure pouvant étayer les discussions sur la validation des données précédentes

V. FISTER rappelle que dès 2019, **le Pôle-Karst avait initié ce type de comparaisons de résultats entre réseaux de mesure classiques et réseau Quarstic**, dans l'objectif de déterminer la pertinence d'utiliser les mesures Quarstic pour rendre compte de la variabilité des concentrations et de pouvoir réaliser le calcul d'état écologique via le percentile 90. Dans le cadre de ces premières comparaisons, bien que les pics aient été moins conséquents, **des écarts entre les indicateurs issus des préleveurs Quarstic avaient déjà été constatés**.

J.B. CHARLIER précise que le rapport final restitué par le BRGM suite aux deux premiers cycles hydrologiques intègre des calculs d'incertitude quant à l'estimation des flux annuels pour différents pas de temps d'échantillonnage. Une différence était constatée en nitrates et phosphates : pour une erreur inférieure à 5% un suivi au pas de temps de 7 jours est requis pour les NO3 et un suivi journalier ou tous les 2 jours est requis pour les phosphates. Il propose de retirer de la comparaison les résultats issus des prélèvements composites en eau basse, intégrateurs sur 7 jours.

T. DAUDEY confirme que c'est sur la base de ces recommandations que le protocole de poursuite du réseau a été dimensionné avec le maintien de l'analyse de 2 échantillons composites par semaine en conditions de « hautes eaux » (6 mois/an environ), et d'un échantillon par semaine en eau basse. **La comparaison sera retravaillée en isolant les prélèvements Quarstic effectués en hautes eaux et ceux en basses eaux.**

J.B. CHARLIER interroge sur la disponibilité des résultats des **analyses effectuées par GBM** dans le cadre du contrôle de l'usine AEP de Chenecey-Buillon, et notamment sur l'éventuelle valeur atteinte par les pics de matières phosphorées

V. FISTER indique que les données GBM, lors des tests de comparaison effectués en 2019, avaient confirmé la cohérence des résultats Quarstic quant aux nitrates.

Pour les matières phosphorées, **T. DAUDEY** indique que les analyses sont réalisées par GBM après le processus de potabilisation, entraînant un abattement des concentrations. Contact sera pris auprès de GBM pour obtenir leurs données d'analyses récentes et **mettre à jour la comparaison effectuée par le Pôle Karst en 2019. Les données du programme atelier Loue, si elles coïncident avec des lieux et date de prélèvement Quarstic, seront également intégrées.**

- Echanges sur la valorisation et la communication autour des résultats

S. PARRA pose la question de la communication autour des difficultés rencontrées et notamment de la possible validation des résultats obtenus hors pics de concentrations.

V. FISTER indique qu'il serait nécessaire de disposer de critères fiables pour valider les données obtenues en eau basse. De la même manière, segmenter la chronique entre période de validation et d'invalidation nécessiterait des indicateurs fiables.

V. PAUL soulève les risques liés à la validation des données en eau basse et à l'invalidation des données en eau forte, qui pourrait être assimilé à une volonté de gommer volontairement les pics de concentration. Elle suggère que ces réflexions mènent, en cas d'invalidation des données récentes, à se poser la question de la validation des données de la première période du réseau (2016-2018 sous pilotage BRGM).

V. FISTER abonde en indiquant que si les écarts étaient moins prononcés, des doutes avaient déjà été émis sur cette première séquence.

J.B. CHARLIER rappelle que les données de la première phase (2016-mi 2018) ont déjà fait l'objet d'un processus de validation. Pour la période postérieure à juillet 2018, la valorisation des données nitrates est en cours de finalisation dans le cadre projet Nutrikarst, et celle concernant les matières phosphorées débutera au premier trimestre 2023, nécessitant en amont de statuer sur la qualification des données récentes.

C. THEVENET interroge sur la possibilité de travailler de manière relative sur les variations de concentrations de manière à pouvoir tout de même utiliser les résultats dans le cadre de comparaisons spatiales ou temporelles.

Pour rappel : les données du réseau Quarstic ont vocation à être utilisées dans le cadre du programme Nutrikarst (AERMC/BRGM/CIA) en cours mais également de l'étude flux admissibles portée par l'EPAGE.

J.B. CHARLIER évoque la possibilité de pouvoir valider les résultats obtenus en première phase, lors de période où le protocole reposait sur la constitution d'échantillons composites

journaliers, en conservant les échantillons obtenus avec une faible durée de stockage (24 ou 48h) avant le relevé par le technicien.

C. DRUART indique que la surestimation pourrait n'être pas uniquement dépendante du délai de stockage, mais aussi de la quantité de MES présente dans l'échantillon. Or, la quantité de MES dans les échantillons n'est pas connue (analyse impossible sur échantillons acidifiés).

Suites à donner :

- **T. DAUDEY** centralise les données de GBM et du programme Atelier de la Loue pour mettre à jour les tests de comparaisons entre réseaux. Ces données seront également diffusées au BRGM.
- **C. DRUART** met en place un premier test sur des eaux en entrée de STEP chargées en MES et Phosphore
- Réunion d'un groupe de travail en janvier 2023 en vue d'obtenir un positionnement sur la validation des données existantes. **T. DAUDEY** proposera un créneau pour cet échange
- Dans l'attente de ce positionnement voire de trouver, si cela reste possible, une solution technique en termes de méthode de prélèvement et de conservation, les analyses des paramètres hors nitrates seront réalisées via le prélèvement manuel hebdomadaire.

ANNEXE 5 : Compte rendu des échanges relatifs à la cohérence des résultats Quarstic du 23/01/2023

DEPARTEMENT DU DOUBS : Direction du Développement et de l'Équilibre des Territoires (DDET) SERVICE : Environnement et espace rural (SEER) REDACTEUR : Thomas DAUDEY VISA : Stéphane PARRA	DATE : 23 janvier 2023 LIEU : Visio-conférence																																																										
OBJET : 2 ^{ème} réunion d'échanges relatifs à la cohérence des résultats Quarstic : Compte rendu																																																											
INITIATIVE : Conseil Départemental - SEER - Pôle Eau & Milieux aquatiques.																																																											
PARTICIPANTS : <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr style="background-color: #d9ead3;"> <th style="width: 15%;">Organisme</th> <th style="width: 35%;">Représenté par</th> <th style="width: 10%;">Diffusion CR</th> <th style="width: 10%;">Présent</th> <th style="width: 10%;">Excusé</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>AERMC</td> <td>PAUL Valérie</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Pole Karst</td> <td>FISTER Vincent</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> </tr> <tr> <td rowspan="3" style="text-align: center; vertical-align: middle;">BRGM</td> <td>CHARLIER Jean-Baptiste</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> </tr> <tr> <td>VALLET Aurélien</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> <td style="text-align: center;">X</td> </tr> <tr> <td>LADOUCHE Bernard</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> </tr> <tr> <td rowspan="2" style="text-align: center; vertical-align: middle;">EPAGE HDHL</td> <td>THEVENET Cyril</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> </tr> <tr> <td>NICOLET Jérémy</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> <td style="text-align: center;">X</td> </tr> <tr> <td rowspan="5" style="text-align: center; vertical-align: middle;">CD25</td> <td>FAIVRET Eric</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>JACQUIN Jean-Christophe</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>VERNIER Benoit</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>PARRA Stéphane</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> </tr> <tr> <td>DAUDEY Thomas</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td style="text-align: center;">X</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Organisme	Représenté par	Diffusion CR	Présent	Excusé	AERMC	PAUL Valérie	X	X		Pole Karst	FISTER Vincent	X	X		BRGM	CHARLIER Jean-Baptiste	X	X		VALLET Aurélien	X		X	LADOUCHE Bernard	X	X		EPAGE HDHL	THEVENET Cyril	X	X		NICOLET Jérémy	X		X	CD25	FAIVRET Eric	X			JACQUIN Jean-Christophe	X			VERNIER Benoit	X			PARRA Stéphane	X	X		DAUDEY Thomas	X	X	
Organisme	Représenté par	Diffusion CR	Présent	Excusé																																																							
AERMC	PAUL Valérie	X	X																																																								
Pole Karst	FISTER Vincent	X	X																																																								
BRGM	CHARLIER Jean-Baptiste	X	X																																																								
	VALLET Aurélien	X		X																																																							
	LADOUCHE Bernard	X	X																																																								
EPAGE HDHL	THEVENET Cyril	X	X																																																								
	NICOLET Jérémy	X		X																																																							
CD25	FAIVRET Eric	X																																																									
	JACQUIN Jean-Christophe	X																																																									
	VERNIER Benoit	X																																																									
	PARRA Stéphane	X	X																																																								
	DAUDEY Thomas	X	X																																																								
OBJECTIFS DE LA REUNION : Sur la base d'éléments complémentaires, poursuivre la réflexion quant aux deux nécessités soulevées lors de l'échange précédent du 09/11/22, à savoir :																																																											

- **confirmer les tendances observées et tenter d'expliquer les mécanismes à l'origine des surestimations constatées pour certains paramètres** notamment en vue d'expliquer les difficultés rencontrées aux élus et de disposer d'un RETEX sur ce type de suivi.
- **statuer sur les données acquises jusqu'à présent**, y compris sur la première période de 2016 à mi-2018 sous l'égide du BRGM. Doivent-elles être validées ou invalidées ? Totalement ou partiellement ?

PRESENTATION (EN PJ) :

Présentation par **T. DAUDEY** des comparaisons effectuées à différentes échelles entre les résultats du réseau Quarstic et :

- les résultats des réseaux de mesure classiques du CD25 (Chenecey) et de l'Agence de l'eau (Arçon, Nans-sous-Sainte-Anne)
- les données transmises par GBM issues du suivi au droit de l'usine d'eau potable de Chenecey-Buillon
- les prélèvements de contrôle et de tests effectués par le CD25 en septembre 2022 et janvier 2023.

Le faisceau d'indice issu de ces comparaisons et tests converge vers une **fiabilité des résultats relatifs aux nitrates, essentiellement présents sous forme dissoute**.

Pour les paramètres davantage liés à la fraction particulaire, comme les matières phosphorées (PO₄, P_{tot}), mais aussi l'azote Kjeldahl (NTK) et le carbone organique total (COT), les résultats des comparaisons tendent à indiquer une **surestimation des concentrations du flux principal** pour ce qui concerne les résultats issus des préleveurs automatiques et des échantillons composites.

Suite aux tests effectués en janvier 2023 en eau fortes, quelques précisions sur les pistes explicatives, non exclusives, sont précisées :

- Surreprésentation des matières en suspension (MES), sables et débris organiques dans les échantillons issus des préleveurs, dont la crépine est placée à proximité du fond, par rapport à des échantillons manuels de sub-surface. Influence des conditions locales au droit du préleveur qui pourraient conduire à une non-représentativité des conditions physico-chimiques dans le flux principal : dépôt sédimentaire pouvant favoriser la remobilisation et l'aspiration de MES (Chenecey), colmatage algal (Arçon), ...
- Impact supplémentaire de la pré-acidification, notamment sur les phosphates, indépendamment de la durée de conservation, par minéralisation de la matière organique présente dans les MES ou autre débris aspirés par le préleveur.

DISCUSSIONS :

Pistes explicatives des fortes concentrations constatées, notamment sur les matières phosphorées, le COT et le NTK :

- **sur la charge en MES et plus largement la méthode de prélèvement :**

V. PAUL demande confirmation de l'influence de la surcharge des échantillons en MES et dépôts.

T. DAUDEY confirme que cette surcharge conduit à l'obtention directe de fortes concentrations en COT et phosphore total, et à l'obtention indirecte de fortes concentrations en phosphates, car l'acidification

conduirait à la minéralisation sous forme de phosphates du phosphore organique contenu ou adsorbé sur les MES.

S. PARRA pose la question de l'hétérogénéité des concentrations au sein d'une section de rivière, notamment entre la zone centrale et les bordures et entre la surface et la proximité du substrat. Les participants n'ont pas connaissance de publications relatives à de tels tests.

B LADOUCHE confirme que plus la crépine du préleveur est située à proximité du fond, plus le risque de présence de matériaux fins dans l'échantillon est élevé.

JB. CHARLIER précise qu'il pourrait être en partie naturel que l'eau aspirée par les préleveurs soit plus chargée en MES qu'une eau de sub-surface d'un prélèvement manuel : à l'échelle d'un tronçon de cours d'eau, au vu de la variabilité des vitesses d'écoulement, il est possible que la charge en MES soit plus importante dans les zones les moins courantes, notamment en bordure et à proximité du fond.

Cela renvoie à la question de la variabilité des concentrations des paramètres à l'échelle locale, et **S. PARRA** s'interroge sur les difficultés à caractériser l'état réel d'un cours d'eau, dans le cas où les concentrations à proximité du fond seraient plus importantes, et dans le cas de polluants préférentiellement adsorbés sur les MES.

JB. CHARLIER suggère que des changements locaux de morphologie du lit au droit de certaines stations ont pu intervenir à la suite de crues, notamment la crue décennale à vicennale de janvier 2018. Il relève en effet qu'à Chenecey-Buillon, les écarts concernant les phosphates entre chronique Quarstic et chronique GBM s'accroissent très fortement à partir de 2018. Sur la première partie de la chronique, les écarts semblent, selon lui, acceptables et pourraient en partie résulter d'effets de site entre la station de mesure Quarstic et celle de GBM (rive différente, prélèvement GBM situé 2km en aval, etc.). Il rappelle par ailleurs que dans le cadre de toute mesure, quel que soit le réseau, la méthode et le producteur intègrent une part d'incertitude.

Concernant un effet éventuel du matériel de prélèvement, il pourrait être contrôlé si de moindres écarts sont constatés suite à la maintenance du préleveur, notamment le changement des tuyaux. **T. DAUDEY** recherchera les dates de remplacement.

T. DAUDEY indique qu'au vu des observations effectuées lors des derniers tests de janvier 2023, l'intervalle de temps entre les prises d'échantillons unitaires pourrait aussi influencer le degré de surcharge des échantillons en MES et débris divers. Les prélèvements Quarstic classiques P1 et P2, avec espacement de 24h entre les prises, sont apparus nettement plus chargés que les prélèvements de test avec aspiration programmée toutes les 3 min. Il est possible que l'allongement de la durée entre les prises favorise la formation d'un dépôt à proximité de la crépine, qui est ensuite aspiré.

Pour rappel, en hautes eaux, le changement de protocole intervenu mi-2018 et séparant les deux périodes du suivi, a vu le prélèvement unitaire passer d'un intervalle de 4h à un intervalle de 24h.

- **sur la pré-acidification et plus largement la méthode de conservation des échantillons :**

V. FISTER s'interroge sur l'impact de l'acidification sur les phosphates et sur sa prise en compte au lancement du réseau.

V. PAUL rappelle que des écarts étaient suspectés dès la première période du réseau (2016-mi-2018)

V. FISTER ajoute que le Pôle Karst avait alors effectué une comparaison entre réseaux soulevant l'hypothèse des difficultés relatives à la mesure des matières phosphorées.

JB. CHARLIER note qu'hormis un pic à 0,8 mg/L à Chenecey-Buillon lors des premiers mois du réseau (début 2016), aucune valeur extrême n'a été mesurée lors de la période sous pilotage BRGM, ne permettant pas d'identifier ce phénomène

V. PAUL interroge le BRGM sur le fait que les préleveurs utilisés sur les pertes du Verneau dans le cadre du programme Nutrikarst ne font pas l'objet d'une pré-acidification des flacons.

Selon **JB. CHARLIER**, le délai de récupération des échantillons est assez court pour justifier cette option.

Qualification des données acquises via Quarstic jusqu'à présent :

- sur la période de 2016 à mi-2018 :

V. FISTER soulève la difficulté de définir des critères objectifs pour statuer sur les données de matières phosphorées à conserver (qualification « correcte »). La question d'une qualification différenciée des données (entre basses et hautes eaux) est évoquée, mais se heurte à la difficulté de déterminer comment fixer le seuil au-dessus duquel un résultat serait qualifié comme non correct.

JB. CHARLIER, au vu des arguments présentés auparavant, plaide en faveur d'un maintien de la qualification attribuée suite à la phase de validation du BRGM, exception faite du pic à 0.8 mg/L à Chenecey-Buillon qui pourrait être requalifié comme incorrect.

S. PARRA est favorable à cette proposition du BRGM indiquant qu'il est difficile aujourd'hui de trouver des éléments permettant d'invalidier avec certitude les résultats de la première phase et que les rapports associés ont dans tous les cas déjà été diffusés.

S. PARRA s'interroge néanmoins sur le fait que les spécificités du prélèvement Quarstic ne conduisent pas à une qualification incertaine des données d'emblée, au vu notamment du délai de stockage dans le préleveur à température ambiante ne respectant pas les normes relatives à certains paramètres.

V. PAUL indique que le protocole avait initialement été dimensionné pour permettre de qualifier les données comme potentiellement correctes

Selon **V. PAUL**, les éléments disponibles sur la première période ne permettent pas de trancher la question de la validité des données. La qualification correcte ne serait pas appropriée au vu des doutes subsistants. Elle avance la possibilité de qualifier ces données comme « incertaines ». Le service gestionnaire des données de l'Agence de l'eau sera consulté pour avis quant à leur utilisation des statuts de qualification des données et notamment du statut incertain.

V. FISTER partage le positionnement de l'Agence de l'eau.

Il est rappelé que la qualification des données relève de leur producteur Il convient ici donc de déterminer qui est au sens strict producteur, ou coproducteur des données de la première période. Au vu de la convention de recherche et de développement partagés, signée en 2015, il apparaît que le BRGM et le Département sont co-titulaires des droits patrimoniaux.

C. THEVENET précise que ces résultats sont voués à être utilisés dans le cadre de futures études, notamment l'étude sur les flux admissibles portée par l'EPAGE. Il évoque notamment les résultats obtenus en première phase sur le Lison, avec des valeurs élevées récurrentes en matières phosphorées d'origine inexplicable qui seront écartées. Une qualification incertaine pourrait ainsi permettre une utilisation par les

techniciens des données relatives aux paramètres douteux de la 1^{ère} période de Quarstic au cas par cas, en connaissance de cause, mais pose question en cas de réutilisation par des personnes non informées.

Dans l'attente d'informations de l'Agence de l'eau quant à son utilisation du statut incertain des données, au vu des définitions des différents statuts de qualifications (voir annexe), le statut « non définissable » pourrait également être utilisé, car plus neutre. Par ailleurs, le statut « non définissable » permettrait de conserver le statut « incertain » déjà attribué par le BRGM sur certains résultats de COT et matières phosphorées notamment.

- sur la période de mi-2018 à 2022 :

Au vu des écarts avec les prélèvements manuels tests et des comparaisons avec les autres réseaux de mesure, **T. DAUDEY** indique que la qualification incorrecte sera attribuée pour les résultats issus des préleveurs, hors nitrates, durant cette période. Ces résultats ne seront pas intégrés aux traitements et valorisations des données Quarstic prévus en 2023. La qualification sera modifiée en ce sens dans la BDD du CD25.

Retour d'expérience :

V. PAUL et **V. FISTER** soulignent l'importance de réaliser un RETEX concernant la gestion de ce réseau.

C THEVENET abonde sur l'intérêt d'identifier les difficultés rencontrées pour d'autres producteurs de données qui souhaiteraient mettre en place ce type de réseau haute-fréquence.

T. DAUDEY indique que cette tâche est prévue à son plan de charge 2023, en complément de la valorisation des données qualifiées de correctes (NO₃, NH₄, MES, etc.)

Perspectives de suivi en 2023 :

T. DAUDEY indique qu'au vu de la relative cohérence des résultats concernant les nitrates, l'analyse de ce paramètre sera poursuivie en 2023 sur échantillons composites issus des préleveurs. Cela permettra de poursuivre la chronique selon les mêmes protocoles et de mettre à jour les supports de valorisation au terme du cycle hydrologique 2022-23.

En revanche, les autres paramètres seront suivis uniquement via des prélèvements manuels instantanés afin de disposer de données fiables sur un cycle hydrologique complet :

- de façon hebdomadaire via un prélèvement du technicien EPAGE lors du relevé du préleveur,
- via des prélèvements ponctuels en vue d'obtenir plusieurs données hebdomadaires lors des périodes de fortes vulnérabilités (hausses de débits). 10 campagnes sont prévues à cet effet dans le cadre du marché du CD25 relatif au suivi des cours d'eau qui sera attribué mi-février à un prestataire.