

# EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE, INCLUANT LA CONTRIBUTION DE L'ECHANTILLONNAGE, SUR LE BASSIN LOIRE BRETAGNE

**N. GUIGUES, B. LEPOT**

Février 2019

**Note de synthèse**

En collaboration avec



Avec le soutien de :  
**AGENCE FRANÇAISE  
POUR LA BIODIVERSITÉ**  
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT





## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activités AQUAREF pour l'année 2018. Il s'agit d'un partenariat AFB - LNE et AFB - INERIS au titre du thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage ».

Auteur (s) :

*Nathalie Guigues*

LNE

[Nathalie.guigues@lne.fr](mailto:Nathalie.guigues@lne.fr)

*Bénédicte Lepot*

INERIS

[Benedicte.lepot@ineris.fr](mailto:Benedicte.lepot@ineris.fr)

---

Vérification du document :

*Jean-Philippe Ghestem*

BRGM

[Jp.ghestem@brgm.fr](mailto:Jp.ghestem@brgm.fr)

*Matthieu Masson*

IRSTEA

[Matthieu.masson@irstea.fr](mailto:Matthieu.masson@irstea.fr)

---

Les correspondants

AFB : Nicolas Gaury ([nicolas.gaury@afbiodiversite.fr](mailto:nicolas.gaury@afbiodiversite.fr))

Etablissement : Sophie Vaslin-Reimann ([sophie.vaslin-reimann@lne.fr](mailto:sophie.vaslin-reimann@lne.fr))

Référence du document : N. GUIGUES, B. LEPOT -EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE, INCLUANT LA CONTRIBUTION DE L'ECHANTILLONNAGE, SUR LE BASSIN LOIRE BRETAGNE - Rapport AQUAREF 2018 - 38 pages.

<b>Droits d'usage :</b>	<i>Accès public</i>
Couverture géographique :	<b><i>National</i></b>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	<b><i>Professionnels, experts</i></b>
Nature de la ressource :	<b><i>Document</i></b>

**SOMMAIRE**

---

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>CONCEPTION DE L'ETUDE DE VALIDATION INITIALE (ETAPES 1 A 3).....</b>	<b>7</b>
2.1	Exigences sur la qualité des mesures.....	7
2.2	Analyse critique du processus de mesure.....	7
2.3	Conception de l'étude de validation initiale.....	8
2.3.1	Quelle méthodologie ?.....	8
2.3.2	Quels protocoles ?.....	10
2.3.3	Quelle stratégie pour évaluer la variabilité du milieu ?.....	11
2.3.4	Quels paramètres ?.....	11
2.3.5	Combien et quelles stations ?.....	12
2.3.6	Quels prestataires ?.....	14
<b>3</b>	<b>RESULTATS DE LA VALIDATION INITIALE (ETAPE 4).....</b>	<b>16</b>
3.1	Méthodologie et traitement des données.....	16
3.2	Effet prestataire.....	17
3.3	Adéquation des protocoles de prélèvement et d'analyses au regard du critère fixé - Variance mesure versus variance globale.....	19
3.3.1	A l'échelle du bassin.....	19
3.3.2	A l'échelle de la station.....	21
3.4	Incertitude de mesure.....	23
3.4.1	A l'échelle du bassin.....	24
3.4.2	A l'échelle de la station.....	26
<b>4</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>28</b>
<b>5</b>	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>30</b>
<b>6</b>	<b>ANNEXE 1 : STATIONS SELECTIONNEES ET CARACTERISTIQUES DES 9 CLASSES DE CAH.....</b>	<b>32</b>
<b>7</b>	<b>ANNEXE 2 : NOMBRE DE STATIONS POUR LESQUELLES LE TAUX DE QUANTIFICATION EST SUPERIEUR A 50 %.....</b>	<b>34</b>
<b>8</b>	<b>ANNEXE 3 : REGLE DE REMPLACEMENT DES DONNEES INFERIEURES A LA LIMITE DE QUANTIFICATION PAR PARAMETRES SUIVI.....</b>	<b>36</b>
<b>9</b>	<b>ANNEXE 4 : BOITE A MOUSTACHES AVEC ENCOCHES.....</b>	<b>38</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma du processus de mesure en 3 étapes depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse .....	8
Figure 2 : Schéma de la méthode empirique des doubles échantillons et doubles analyses ( $s^2$ représente la variance) d'après Eurachem (2007). Exemple pour la variabilité inter-stations.....	9
Figure 3 Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d'eaux du bassin Loire Bretagne sélectionnées pour l'étude de validation initiale, regroupées à partir des résultats de la classification ascendante hiérarchique réalisée avec les moyennes annuelles 2012-2016 pour 265 stations du réseau RCS.....	13
Figure 4 : Sélection de Photos de stations illustrant leur diversité .....	14
Figure 5 : Schéma de l'étude sur l'effet prestataire (prélèvement et analyse) .....	15
Figure 6 : Rapports entre la variance mesure et la variance totale à l'échelle de la station et pour les 11 stations étudiées. Le trait vert représente le critère de 20 % .....	23
Figure 7 : Incertitude de mesure élargie ( $k = 2$ ), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, à l'échelle de la station et pour les 11 stations étudiées, avec les incertitudes analytiques des labos superposées.....	27

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Description des différents plans possibles pour les doubles échantillons, incluant les nombres de prélèvement, conditionnement et analyses supplémentaires générés .....	10
Tableau 2 : Bilan des données manquantes.....	16
Tableau 3 : Synthèse des résultats de l'essai « effet prestataire préleveur » - Aquabio, Carso et Eurofins.....	18
Tableau 4 : Synthèse des résultats de l'essai « effet prestataire d'analyse » - Carso et Eurofins.....	18
Tableau 5 : Code couleur attribué en fonction de la valeur du rapport entre la variance mesure et la variance totale.....	19
Tableau 6 : Rapport entre la variance mesure et la variance totale, variances estimées à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, pour les paramètres majeurs.....	20
Tableau 7 : Rapport entre la variance mesure et la variance totale, variances estimées à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, pour quelques métaux et pesticides .....	21
Tableau 8 : Code couleur attribué en fonction de la valeur de l'incertitude de mesure élargie $U (k=2)$ .....	24
Tableau 9 : Incertitude de mesure élargie $U (k=2)$ , estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, pour les paramètres majeurs.....	25
Tableau 10 : Incertitude de mesure élargie $U (k=2)$ , estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, pour quelques métaux et pesticides .....	26
Tableau 11 : Classement des paramètres en fonction de leur incertitude de mesure élargie $U (k=2)$ .....	27

## 1 INTRODUCTION

Un des principaux objectifs des mesures environnementales réside dans leur comparaison à des seuils réglementaires. Celle-ci dépend fortement de la connaissance de l'incertitude associée aux mesures. Or, les deux contributions principales de l'incertitude de mesure sont principalement l'incertitude résultant de l'échantillonnage et celle issue de l'analyse. Autant les incertitudes analytiques tendent à être bien maîtrisées et renseignées, autant les incertitudes liées à l'échantillonnage sont mal connues, et souvent non décrites et non estimées.

Pour répondre à ce manque sur les incertitudes liées à l'échantillonnage des eaux et des sédiments, des travaux ont été engagés dans le cadre d'Aquaref dès 2008 (par exemple Ghestem, 2008 ; Ghestem et Lachenal, 2008 ; Ghestem, 2009a ; Ghestem, 2009b ; Schiavone et al., 2011 ; Guigues et al, 2011 ; Lionard et al., 2015 ; Guigues et Lepot, 2016).

Le guide Eurachem (2007) propose de réaliser une étude dite de « validation initiale » afin d'estimer les incertitudes de mesures, incluant la contribution liée à l'échantillonnage, et ainsi démontrer ce qui peut être atteint, si cela répond aux objectifs fixés initialement et si les procédures employées sont adaptées.

La validation initiale se déroule selon les 5 étapes suivantes (Eurachem, 2007) :

- Etape 1 : Définition des exigences sur la qualité des mesures  
Cette étape consiste à définir l'incertitude maximale acceptable pour répondre aux exigences de qualité découlant de l'objectif de mesure.
- Etape 2 : Analyse critique du processus de mesure  
Le processus de mesure inclut les étapes d'échantillonnage, de conditionnement, transport et stockage des échantillons et d'analyse.
- Etape 3 : Conception et réalisation de l'étude de validation initiale
- Etape 4 : Estimation de l'incertitude de mesure et de la contribution de l'échantillonnage à cette incertitude
- Etape 5 : Jugement de l'adéquation des protocoles de mesure  
Il s'agit de comparer l'incertitude de mesure estimée à l'incertitude maximale acceptable définie dans l'étape 1.

Une étude de validation initiale a été réalisée à l'échelle d'un bassin hydrographique : le bassin Loire Bretagne. Les objectifs de l'étude étaient :

- D'estimer l'incertitude de mesure, en incluant la contribution de l'échantillonnage sur un bassin présentant des variations importantes en termes de concentrations mesurées dans le temps et l'espace, mais aussi

intégrant plusieurs prestataires impliqués dans les programmes de surveillance de ce bassin ;

- De vérifier que les protocoles mis en œuvre dans le cadre du programme de surveillance DCE de la qualité des cours d'eau (matrice eau) de ce bassin sont adéquats au regard des objectifs de mesure.

Le présent rapport décrit, dans un premier temps, la méthodologie et la conception de l'étude et, dans un deuxième temps, les résultats obtenus.

## **2 CONCEPTION DE L'ETUDE DE VALIDATION INITIALE (ETAPES 1 A 3)**

L'objectif de cette validation initiale était, dans un premier temps, d'estimer l'incertitude de mesure (en incluant l'étape d'échantillonnage) et, dans un deuxième temps, de la comparer à la variabilité de la qualité des cours d'eau, qu'elle soit temporelle ou spatiale à l'échelle du bassin Loire Bretagne.

### **2.1 EXIGENCES SUR LA QUALITE DES MESURES**

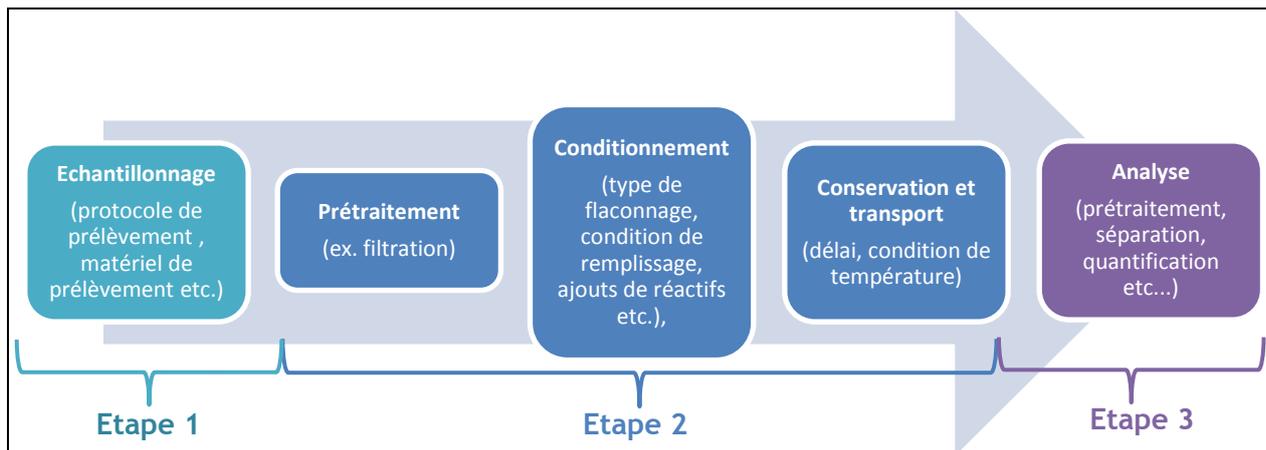
Les exigences sur la mesure ont été fixées de façon à ce que la variabilité de la mesure n'excède pas 20 % de la variabilité globale. Ces exigences s'appuient sur les recommandations de Ramsey et al. (1992), qui à partir de l'expérience issue de plusieurs études en exploration géochimique, ont montré que ce ratio permettait de ne pas impacter de manière significative les données environnementales par le processus de mesure.

### **2.2 ANALYSE CRITIQUE DU PROCESSUS DE MESURE**

Le processus de mesure (Figure 1) peut se décomposer grossièrement en 3 étapes principales :

- l'échantillonnage,
- le prétraitement, le conditionnement, la conservation et le transport des échantillons,
- l'analyse (prétraitement, séparation si nécessaire, quantification)

A chaque étape, il est possible d'identifier les sources d'incertitudes potentielles.



**Figure 1 : Schéma du processus de mesure en 3 étapes depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse**

Des sources d'incertitude potentielles pour les étapes 1 et 2 du processus de mesure sont par exemple :

- Hétérogénéité du milieu ;
- Environnement (température, pression, polluants dans l'air, pluie) ;
- Méthodologie d'échantillonnage (aléatoire, systématique, stratifié, proportionnel, nombre d'échantillon, volume d'échantillon etc.) ;
- Technique de prélèvement (contamination par le matériel, dégradation des composés, prélèvement sélectif des phases (solide, liquide et gazeuse)) ;
- Prétraitement des échantillons (filtration, tamisage etc.) ;
- Conservation (nature et remplissage des flacons, réactifs) et transport (température, obscurité, mélange, chocs, temps) ;
- Homogénéité des échantillons ;
- Qualification du personnel.

## 2.3 CONCEPTION DE L'ETUDE DE VALIDATION INITIALE

La conception de l'étude de validation initiale a consisté à préciser les éléments concernant :

- la méthodologie d'estimation des incertitudes de mesure ;
- les protocoles d'échantillonnage et d'analyse mis en œuvre ;
- la stratégie d'évaluation de la variabilité du milieu ;
- les paramètres ciblés ;
- les stations sélectionnées (nombre et localisation).

Ces différents points sont décrits dans ce paragraphe, d'un point de vue général et avec les choix faits pour l'étude sur le bassin Loire Bretagne.

### 2.3.1 Quelle méthodologie ?

#### Méthodologie d'estimation des contributions à l'incertitude de mesure

Il existe deux types d'approches pour estimer l'incertitude de mesure. Les méthodes empiriques (top-down) basée sur la duplication des mesures et les

méthodes de modélisation (bottom-up) basée sur l'identification et l'estimation des différentes composantes de l'incertitude au travers d'un modèle mathématique (Eurachem, 2007).

L'approche empirique (Figure 2) est la plus couramment citée dans la littérature afin d'estimer la variabilité du milieu et l'incertitude de mesure (prélèvement et analyse) de milieux dynamiques. Cette approche permet d'estimer les différentes sources d'incertitude dans leur ensemble. Elle apparaît comme la mieux adaptée pour estimer l'incertitude liée au prélèvement car elle est relativement simple à mettre en œuvre et son coût associé limité (Eurachem/CITAC, 2007 ; Ghestem et Lachenal, 2008).

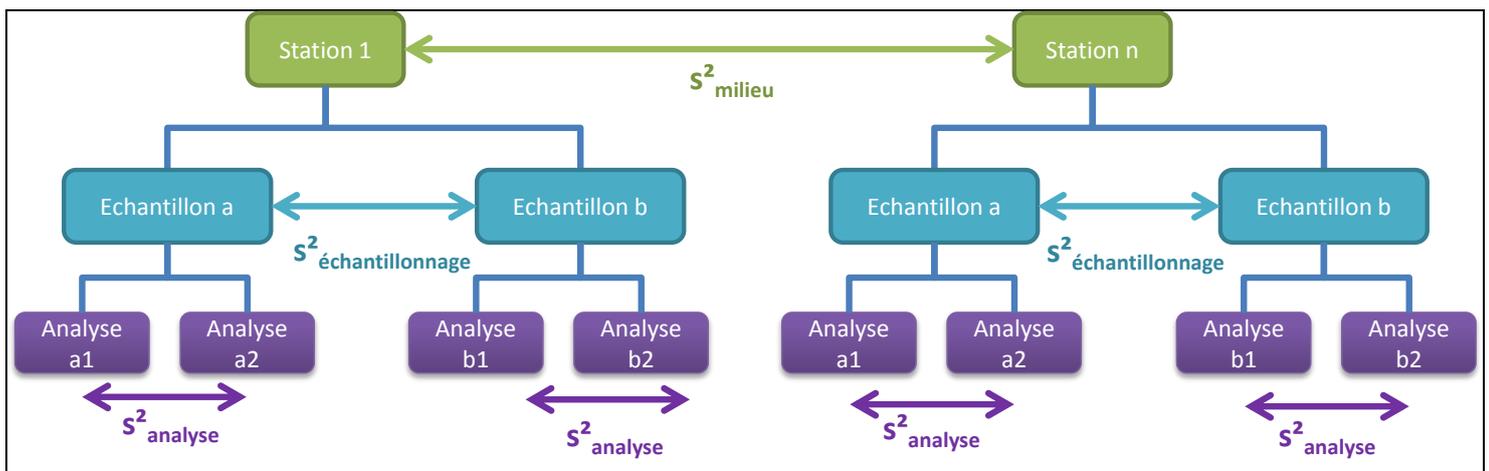
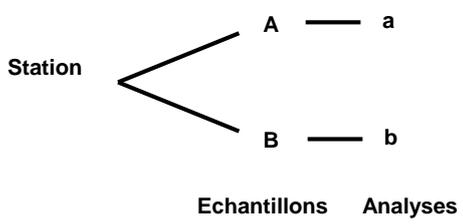
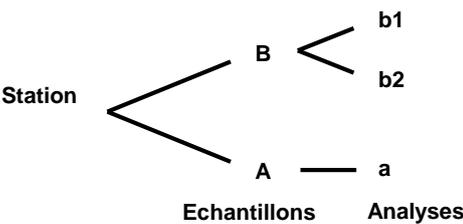


Figure 2 : Schéma de la méthode empirique des doubles échantillons et doubles analyses ( $s^2$  représente la variance) d'après Eurachem (2007). Exemple pour la variabilité inter-stations.

C'est donc la méthode empirique qui a été choisie pour estimer les incertitudes de mesure et la variabilité du milieu. Cette méthode a consisté à réaliser des doubles échantillons (Eurachem, 2007 ; Nordtest 2007) comme décrit dans la Figure 2 et décliné pour le bassin Loire Bretagne dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Description des différents plans possibles pour les doubles échantillons, incluant les nombres de prélèvement, conditionnement et analyses supplémentaires générés**

Type de plan	Schéma de principe	Sur site		Au laboratoire
		Nombre de prélèvements supplémentaires	Nombre de conditionnement supplémentaires	Nombre d'analyses supplémentaires
A	 <p>Station</p> <p>A — a</p> <p>B — b</p> <p>Echantillons    Analyses</p>	1	1	1
B	 <p>Station</p> <p>B — b1</p> <p>          b2</p> <p>A — a</p> <p>Echantillons    Analyses</p>	1	1	2

### 2.3.2 Quels protocoles ?

Les protocoles de réalisation des doubles échantillons indépendants ont suivi les recommandations du fascicule de documentation FD T90-524 (2015).

La procédure de mise en œuvre d'un double-échantillon indépendant a été réalisée de la façon suivante :

- Sur le terrain, il a été réalisé un premier prélèvement d'eau à un endroit défini avec une méthode d'échantillonnage spécifiée. Le premier échantillon est ensuite conditionné, conservé selon le protocole établi.
- Puis, un second prélèvement d'eau indépendant du premier a été réalisé au même endroit, avec la même méthode et dans un très court temps. Le second échantillon a été conditionné et conservé dans les mêmes conditions que le premier. A cette étape, il est possible d'intégrer une micro variabilité spatiale et temporelle. Par exemple, le second prélèvement peut être réalisé à environ 30-50 cm du premier.

Idéalement et comme recommandé dans le guide Eurachem (2007), les deux échantillons indépendants doivent être analysés en conditions de répétabilité dans une même série analytique. Cependant, ceci n'a pas pu être respecté par les deux laboratoires prestataires, en raison des flux journaliers d'échantillons importants et donc de la grande probabilité que des échantillons arrivant le même jour dans des glaciers différentes soient analysés sur des chaînes instrumentales différentes mêmes si équivalentes. La conséquence est qu'il n'a pas été possible de séparer les contributions dues à l'échantillonnage et à l'analyse.

### 2.3.3 Quelle stratégie pour évaluer la variabilité du milieu ?

La variabilité du milieu peut être spatiale et/ou temporelle. Les deux composantes peuvent être séparées et leur contribution respective estimée si le plan d'expérience est répété dans le temps (totalement ou partiellement).

Pour pouvoir comparer la contribution de la chaîne de mesure (variabilité de la mesure) à la variabilité du milieu et la variabilité globale, tout en maîtrisant le coût associé, ont été réalisées :

- 1 campagne spatiale avec un nombre de stations correspondant à 8-12 % de l'ensemble des stations du bassin, comme recommandé par le guide Eurachem (2007) afin d'intégrer la variabilité spatiale de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin Loire Bretagne ;
- 6 campagnes supplémentaires à la précédente, avec un nombre réduit de stations, afin de prendre en compte les variations temporelles de la qualité de l'eau (campagnes temporelles).

Ainsi, la variabilité temporelle de la qualité de l'eau est estimée au moyen de 7 campagnes. Le nombre de campagnes temporelles a été ajusté en tenant compte des fréquences de suivi des substances sur les stations du Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) du bassin Loire Bretagne pour l'année 2017.

### 2.3.4 Quels paramètres ?

La sélection des substances a été réalisée à partir de la liste des paramètres physico-chimiques (ions constitutifs, macropolluants, paramètres in situ) et substances suivis sur le bassin Loire Bretagne dans le cadre du réseau RCS.

Une analyse des données a ainsi été conduite sur les données 2012-2016.

Il a été décidé de retenir pour cette analyse de données, les paramètres physico-chimiques et les substances en fonction du taux de quantification. Ce taux a été arbitrairement fixé à :

- > 50% pour les paramètres physico-chimiques
- > 20% pour les substances

Les paramètres physico-chimiques suivants ont été retenus, après validation avec l'Agence de l'Eau Loire Bretagne :

**In situ** : température, pH, conductivité, oxygène dissous.

**Macropolluants** : turbidité, matières en suspension (MES), demande biologique en oxygène sur 5 jours (DBO5), demande chimique en oxygène (DCO), azote Kjeldahl (NKJ), phosphore total, carbone organique, ammonium, nitrites, nitrates, silice dissoute, orthophosphates.

**Ions** : calcium, magnésium, sodium, potassium, chlorures, sulfates, bicarbonates.

**Chlorophylle** : chlorophylle a, phéopigments.

Les substances suivantes ont été retenues, après validation avec l'Agence de l'Eau Loire Bretagne :

**Métaux** : Ni, As, Cu, Cd, Pb et Zn.

**Pesticides** : AMPA, glyphosate, déséthyl atrazine, métolachlore, diflufénicanil, isoproturon et 2-hydroxy atrazine.

### 2.3.5 Combien et quelles stations ?

Il est recommandé de sélectionner environ 8-12 % de l'ensemble des stations de surveillance pour une étude de validation initiale, avec un minimum de 8 stations (Eurachem, 2007 ; Nordtest, 2007).

La sélection de ces stations peut être réalisée de manière aléatoire ou au contraire de manière déterministe en considérant des critères spécifiques tels que les pressions sur le bassin d'origine agricole, industrielle ou domestique.

Dans le cadre de cette étude, le choix a été fait de grouper les stations en considérant les données historiques de composition chimique afin d'avoir une sélection de stations ayant des caractéristiques différentes.

Dans ce but, des méthodes statistiques descriptives multivariées, telles que la classification ascendante hiérarchique (CAH) et l'analyse en composante principale (ACP) ont été mises en œuvre (Saporta, 2006 ; Volle, 1997).

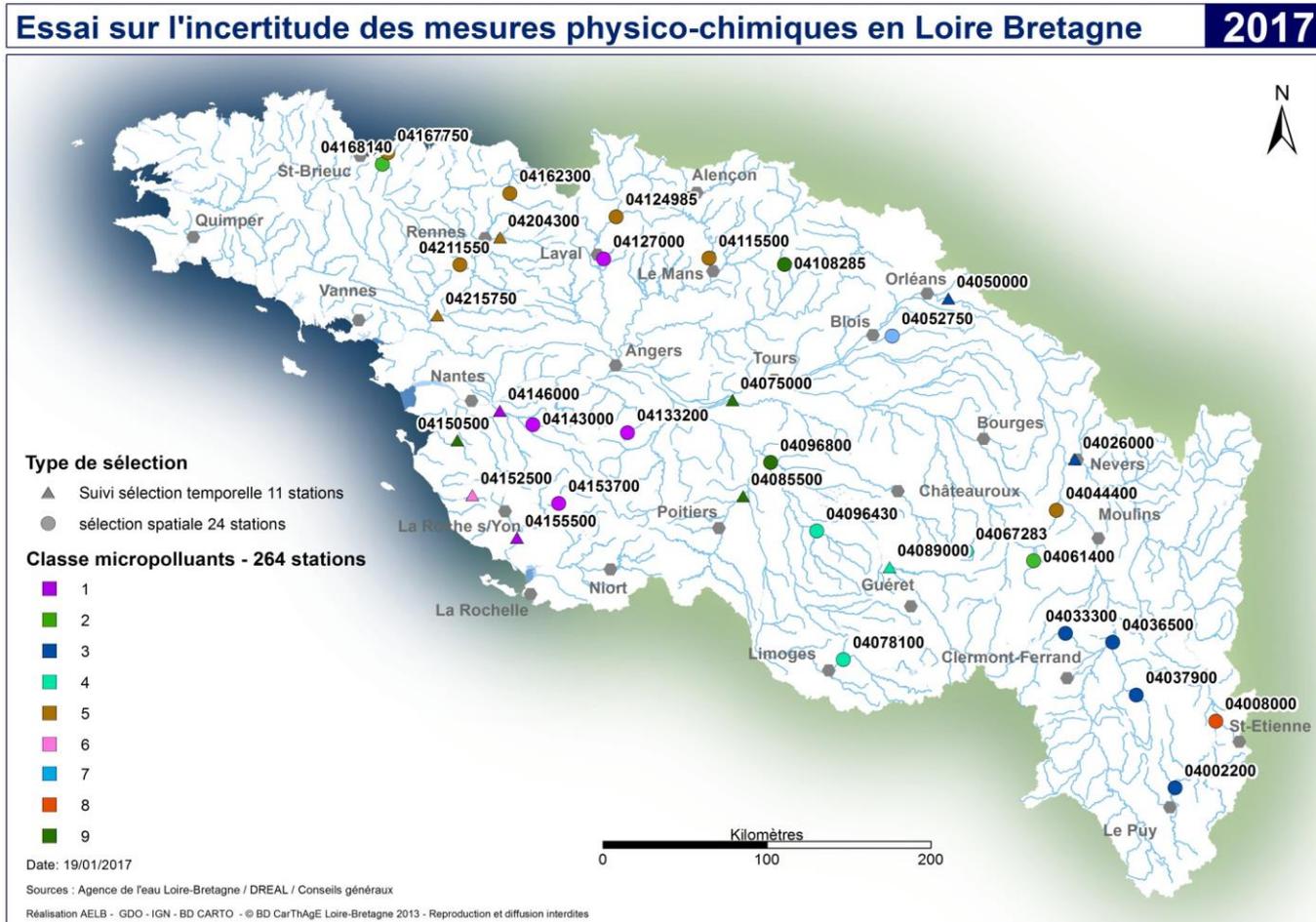
Les données considérées pour l'analyse descriptive multivariée correspondent aux résultats des suivis physico-chimiques et micropolluants (métaux et pesticides) sur 265 stations du réseau de surveillance RCS du bassin Loire Bretagne entre 2012 et 2016. Ainsi, la CAH a permis de définir 9 classes, dont les caractéristiques sont détaillées en Annexe 1.

35 stations (soit 8 % des stations du réseau RCS), dont 11 stations pour les campagnes temporelles, ont été retenues, en concertation avec l'Agence de l'Eau Loire Bretagne (la liste des stations concernées, se trouve en Annexe 1). Les stations sélectionnées sont illustrées sur la Figure 3, avec leur appartenance à la classe de la CAH (code couleur) et leur caractère spatial (rond) ou temporel (triangle). La stratégie d'échantillonnage des différentes stations s'est appuyée sur l'un des plans définis dans le Tableau 1.

Par ailleurs, la répartition des types de prélèvement, évaluée à partir des données 2014-2016 a été prise en considération :

- pour les 11 stations temporelles retenues : 60 % à gué, 20 % du pont, 20 % de la berge.
- pour les 24 stations spatiales retenues : 80 % à gué, 10 % du pont et 10 % de la berge.

Enfin, les 35 stations sont caractérisées par une grande diversité en termes de taille de cours d'eau et de pression anthropique, comme illustré dans la Figure 4.



**Figure 3** Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d’eau du bassin Loire Bretagne sélectionnées pour l’étude de validation initiale, regroupées à partir des résultats de la classification ascendante hiérarchique réalisée avec les moyennes annuelles 2012-2016 pour 265 stations du réseau RCS



Figure 4 : Sélection de Photos de stations illustrant leur diversité

### 2.3.6 Quels prestataires ?

Pour cette étude, les opérations d'échantillonnage et d'analyses ont été réalisées avec les prestataires de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne, à savoir par le laboratoire Eurofins, le laboratoire CARSO et le bureau d'étude Aquabio pour les prélèvements, et par les laboratoires Eurofins et CARSO pour les analyses.

Du fait de la multiplicité des prestataires et afin de vérifier si les données de l'étude pouvaient à terme être agrégées, il a été jugé nécessaire d'intégrer dans l'étude de validation des essais complémentaires pour évaluer l'effet préleveur et l'effet laboratoire.

#### Effet préleveur

Au total, pour cette étude, huit équipes de préleveurs sont intervenues pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et de mesure *in situ* ou sur site. Ces huit équipes de préleveurs appartiennent à trois organismes de prélèvement différents.

Un essai pour estimer l'effet préleveur a été programmé avec 1 équipe par prestataire de prélèvement : 8 prélèvements indépendants ont été réalisés sur un site commun et sur une journée, par chaque équipe de préleveur. Une alternance entre les 3 équipes a permis d'intégrer la variabilité temporelle potentielle sur la journée de manière homogène pour chaque équipe.

Cet essai a généré 24 échantillons à analyser.

Les paramètres ciblés pour cet essai ont été sélectionnés pour être représentatifs des familles de paramètres analysés : les paramètres in situ (pH, conductivité, température, oxygène dissous), l'ammonium, les nitrites, les nitrates, les orthophosphates, les matières en suspension, le carbone organique dissous et le calcium. Les métaux et pesticides n'ont pas été sélectionnés, du fait du coût important engendré par le nombre d'analyses à réaliser.

### Effet laboratoire

La justesse relative et la fidélité des résultats des deux laboratoires ont été évaluées en dupliquant les analyses sur les échantillons prélevés lors de l'essai effet préleveur (Figure 5).

Il s'agissait pour le laboratoire CARSO de dupliquer l'analyse sur les 8 prélèvements réalisés par l'équipe de préleveurs CARSO (soit 16 analyses au total). Pour le laboratoire Eurofins, seulement 4 échantillons de l'équipe de préleveurs Eurofins et 4 échantillons de l'équipe de préleveurs Aquabio ont été dupliqués pour les analyses (soit 16 analyses pour les duplicats et 8 analyses pour les 8 prélèvements restant).

Cet essai a généré au final 40 analyses.

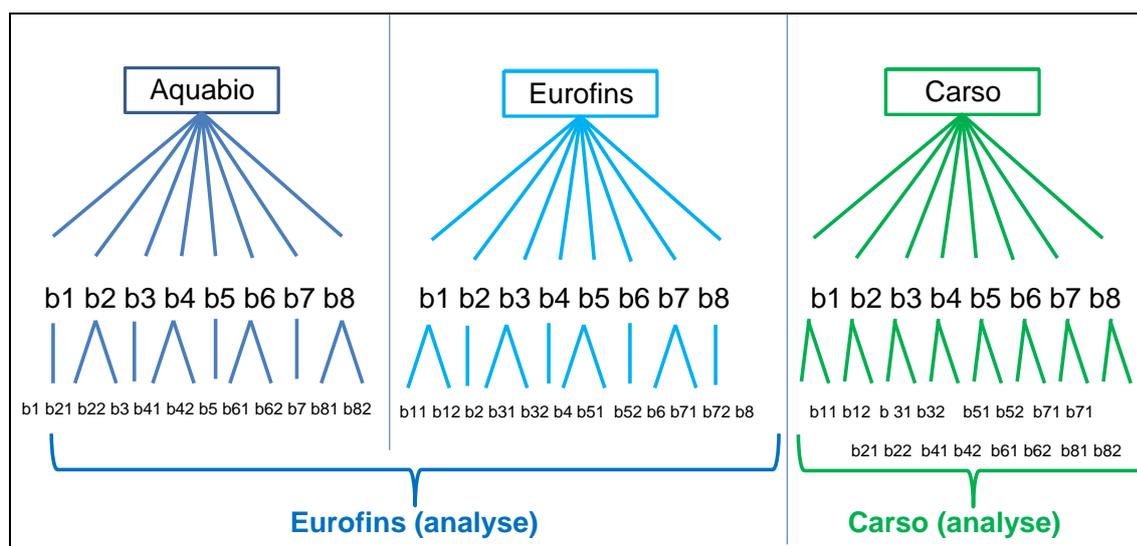


Figure 5 : Schéma de l'étude sur l'effet prestataire (prélèvement et analyse)

Les paramètres ciblés ont été les mêmes que ceux de l'étude sur l'effet préleveur.

### 3 RESULTATS DE LA VALIDATION INITIALE (ETAPE 4)

#### 3.1 METHODOLOGIE ET TRAITEMENT DES DONNEES

L'échantillonnage et l'analyse contribuent à la variance de la mesure ( $s^2_{\text{mesure}}$ ). La variance liée à la préparation physique de l'échantillon, à la conservation et au transport peut soit faire partie du prélèvement ( $s^2_{\text{échantillonnage}}$ ), soit l'analyse ( $s^2_{\text{analyse}}$ ). Il a été fait le choix, pour l'étude sur le bassin Loire Bretagne de les inclure dans la contribution liée à l'échantillonnage.

Les équations suivantes ( $s^2$  étant la variance) permettent de comparer l'importance de la variance de mesure par rapport à la variabilité du milieu ( $s^2_{\text{milieu}}$ ), ainsi que la part de la variance liée à l'échantillonnage ( $s^2_{\text{échantillonnage}}$ ) dans la variance de mesure ( $s_{\text{mesure}}^2$ ):

$$S_{\text{globale}}^2 = S_{\text{mesure}}^2 + S_{\text{milieu}}^2$$

$$\text{avec } S_{\text{mesure}}^2 = S_{\text{échantillonnage}}^2 + S_{\text{analyse}}^2$$

Les données issues des plans A (résultats a et b) et des plans B en considérant un seul résultat analytique (résultats b1 et a) sont utilisées pour estimer la variance du milieu et la variance de la mesure (Tableau 1).

Les données issues des plans B (résultats a, b1 et b2) ont été utilisées pour estimer la variance liée à l'échantillonnage et la variance liée à la fidélité des méthodes analytiques.

Les plans d'expérience mis en œuvre sur le bassin Loire Bretagne (décrits dans le Tableau 1) ont permis d'estimer uniquement la composante aléatoire de l'incertitude de mesure.

#### Prétraitement des données

La première étape a consisté à identifier les données manquantes (Tableau 2).

**Tableau 2 : Bilan des données manquantes**

Paramètre	Nombre de données manquantes / nombre total de données
Chlorophylle a et phéopigments	40 / 274
Macropolluants	1 / 228
Calcium	20 / 274
Métaux (As, Zn, Ni, Cu)	13 / 228

Les données manquantes ont concerné principalement des résultats de chlorophylle a et phéopigments, de métaux (As, Zn, Ni, Cu) et de calcium pour les échantillons prélevés pour AELB (échantillon a). La raison principale venait du fait que, pour ces paramètres, des analyses supplémentaires à la demande habituelle EDILABO pour la surveillance pérenne des masses d'eau, ont été demandées au moyen d'un format simplifié, ce qui a généré quelques dysfonctionnements.

La deuxième étape a concerné la détermination du taux de quantification de chaque substance analysée.

Un taux de quantification supérieur à 50 % a été choisi comme critère pour sélectionner les substances faisant l'objet d'un traitement statistique.

A l'échelle du bassin (compilation des données des 11 stations ou des 35 stations) les taux de quantification ont été les suivants :

- Paramètres physico-chimiques majeurs : entre 68 % et 100 %
- Métaux (As, Zn, Ni, Cu) : entre 86 % et 100 %
- Pesticides (déséthyl atrazine, isoproturon, métolachlore, glyphosate, diflufenicanil, AMPA) : entre 37 % et 98 %. L'isoproturon et le diflufénicanil n'ont pas été sélectionnés à l'échelle du bassin car leur taux de quantification est inférieur à 50 %.

A l'échelle de chacune des 11 stations, le nombre de stations pour lesquelles le taux de quantification est supérieur à 50 % a été déterminé pour chaque substance (Annexe 2).

Pour les substances ayant des taux de quantification compris entre 50 et 100 %, les données inférieures à la limite de quantification ont été remplacées. Dans un souci d'harmonisation, les valeurs de remplacement ont été choisies en fonction de la limite de quantification (LQ) la plus basse et prises égales à la LQ/2 la plus faible (Annexe 3).

#### Analyse statistique des données

Le traitement des données peut être réalisé au moyen d'une analyse de variance, de deux manières différentes :

- classique (ANOVA) sur le facteur cible avec test d'homogénéité des variances (ex. Test de Cochran ou de Levene) et élimination des valeurs aberrantes (ex. Test de Grubbs)
- robuste (RANOVA) qui ne nécessite aucun test statistique et pré-traitement préalable. En effet, l'homogénéité des variances n'est pas indispensable et les données aberrantes sont incluses mais pondérées.

Il a été fait le choix d'utiliser l'analyse RANOVA. Une macro excel, développée spécifiquement pour inclure l'échantillonnage dans l'incertitude de mesure par la Royal Society of Chemistry au Royaume Uni, a été utilisée (<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/RANOVA2.asp> ).

### **3.2 EFFET PRESTATAIRE**

Les essais pour évaluer l'effet prestataire ont eu lieu sur la station du Bourillon à Marcilly en Yvette dans le Loiret (code station 04052650) le 21/09/2017.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3 et le Tableau 4 pour l'effet prestataire préleveur et analyse respectivement.

**Tableau 3 : Synthèse des résultats de l'essai « effet prestataire préleveur » - Aquabio, Carso et Eurofins**

Paramètre	Valeur moyenne globale de l'ensemble des données des 3 prestataires	Ecart entre les moyennes de chaque prestataire	CV <sub>R</sub>
Température (°C)	11.6	0.2	1.8 %
pH	6.6	0.3	2.0%
Conductivité à 25 °C (µS/cm)	139	1.5	0.60%
Oxygène dissous (mg/L)	9.0	0.16	0.95%
Calcium (mg/L)	12.4	0.75	3.5%
MES (mg/L)	4.7	1.2	14%
NO <sub>3</sub> (mg(NO3)/L)	13.5	0.5	3.1%
NH <sub>4</sub> (mg(NH4)/L)	0.038	0.010	15%
NO <sub>2</sub> (mg(NO2)/L)	0.030	0.016	35%
PO <sub>4</sub> (mg(PO4)/L)	0.047	0.034	33%
COD (mg(C)/L)	3.1	0.8	11%
Chl a (µg/L)	2.5	0.9	40%

**Tableau 4 : Synthèse des résultats de l'essai « effet prestataire d'analyse » - Carso et Eurofins**

Paramètre	Valeur moyenne globale de l'ensemble des données des 2 prestataires	Ecart entre les moyennes de chaque prestataire	CV <sub>R</sub>
Calcium (mg/L)	12.5	0.08	3.2%
MES (mg/L)	4.8	0.6	13%
NO <sub>3</sub> (mg(NO3)/L)	13.5	0.03	2.6%
NH <sub>4</sub> (mg(NH4)/L)	0.035	0.011	21%
NO <sub>2</sub> (mg(NO2)/L)	0.033	0.016	30%
PO <sub>4</sub> (mg(PO4)/L)	0.052	0.031	32%
COD (mg(C)/L)	3.0	0.7	12%
Chl a (µg/L)	2.4	0.9	40%

Aucun effet prestataire (préleveur ou laboratoire) n'a été mis en évidence pour la température.

Pour les autres paramètres, un effet prestataire a été mis en évidence au moyen d'une analyse de variance ANOVA. Cependant, pour la majorité des paramètres, cet effet a été jugé non critique et ne remet pas en cause l'agrégation des données au niveau du bassin Loire-Bretagne. Les causes pouvant être à l'origine de cet effet non critique sont : le faible niveau de concentration du paramètre (Chl a, MES, NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>), ou encore un coefficient de variation de reproductibilité faible (pH, Conductivité, Oxygène dissous, NO<sub>3</sub>, Ca).

Seuls les phosphates et le carbone organique dissous présentent un effet prestataire jugé critique. Pour ces deux paramètres, une vigilance sera à apporter lors de l'exploitation des données au niveau spatio-temporelle.

Enfin une résolution (exprimée en termes de nombre de chiffres décimaux sous lequel le résultat analytique est rendu) différente entre les deux laboratoires

(conductivité, oxygène dissous, Calcium, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub> et Chl a) a pu cependant impacter l'analyse des résultats obtenus lors de cet essai.

### 3.3 ADEQUATION DES PROTOCOLES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSES AU REGARD DU CRITERE FIXE - VARIANCE MESURE VERSUS VARIANCE GLOBALE

Les exigences sur la mesure (prélèvement + analyse) ont été fixées de façon à ce que la variabilité de la mesure n'excède pas 20 % de la variabilité globale (voir § 2.1).

Afin de faciliter la lecture des tableaux, un code couleur a été défini pour les différents rapports entre la variance mesure et la variance totale (Tableau 5).

Tableau 5 : Code couleur attribué en fonction de la valeur du rapport entre la variance mesure et la variance totale

Variance mesure / Variance totale
< 1 %
Entre 1% et 5 %
Entre 5% et 10%
Entre 10% et 20%
> 20%

Les résultats sont présentés d'abord à l'échelle du bassin, puis à l'échelle de la station.

#### 3.3.1 A l'échelle du bassin

Les résultats obtenus à l'échelle du bassin en considérant (1) la campagne spatiale réalisée en octobre 2017 et incluant 35 stations de mesure et (2) les 7 campagnes temporelles réalisées entre avril et décembre 2017 pour 11 stations sont présentés dans le Tableau 6 pour les composés majeurs (ions constitutifs, macropolluants et chlorophylle a).

Quant au Tableau 7, il présente les résultats, concernant quelques métaux et pesticides, obtenus sur les 7 campagnes de mesures temporelles.

Le critère de 20 % est respecté pour l'ensemble des paramètres présentés. Cependant, le rapport entre la variance mesure et la variance totale est quelque peu important (entre 7 et 15 %) pour trois paramètres : la DBO<sub>5</sub>, NKJ et la turbidité. Ces paramètres sont caractérisés par des niveaux de concentration faibles sur l'ensemble des stations.

Pour les paramètres majeurs (macropolluants, calcium, chlorophylle a), il existe une très bonne cohérence des rapports entre la variance mesure et la variance totale entre la campagne spatiale et les campagnes temporelles.

**Tableau 6 : Rapport entre la variance mesure et la variance totale, variances estimées à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, pour les paramètres majeurs**

Paramètres	Campagne spatiale (35 stations - octobre 2017)		Campagnes temporelles (11 stations - 7 campagnes)	
	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale
HCO3	20 - 330 mg(HCO3)/L	0.05 %		
Cl	5.5 - 339 mg(Cl)/L	0.00 %		
SO4	2.5 - 731 mg(SO4)/L	0.01 %		
K	1.5 - 32 mg(K)/L	0.09 %		
Mg	1.4 - 21 mg(Mg)/L	0.06 %		
Ca	4 - 130 mg(Ca)/L	0.03 %	7 - 110 mg(Ca)/L	0.05 %
Na	5.3 - 472 mg(Na)/L	0.02 %		
NO3	0.1 - 28 mg(NO3)/L	0.01 %	0.1 - 34 mg(NO3)/L	0.02 %
NH4	0.002 - 0.65 mg(NH4)/L	3.6 %	0.002 - 2 mg (NH4)/L	1.6 %
NO2	0.005 - 0.47 mg(NO2)/L	1.4 %	0.005 - 0.77 mg(NO2)/L	3.4 %
NKJ	0.25 - 2.1 mg(N)/L	10 %	0.25 - 2.5 mg(N)/L	15 %
PO4	0.024 - 2.5 mg(PO4)/L	0.15 %	0.008 - 2.5 mg(PO4)/L	0.15 %
P total	0.02 - 1.5 mg(P)/L	1.3 %	0.005 - 1.5 mg(P)/L	1.1 %
C Orga	1 - 17 mg/L	0.6 %	1 - 25 mg/L	0.9 %
DBO5	0.25 - 5.8 mg(O2)/L	15 %	0.25 - 5.8 mg(O2)/L	15 %
MES	1 - 21 mg/L	3.1 %	1 - 95 mg/L	2.0 %
Turbidité	0.5 - 18 NFU	7.0 %	1 - 95 NFU	12.5 %
SiO3	4.1 - 36 mg(SiO3)/L	0.4 %	2.1 - 40 mg(SiO3)/L	1.0 %
Chl a	0.05 - 33 µg/L	1.2 %	0.05 - 43 µg/L	1.8 %
Phéopig.	0.1 - 15 µg/L	6.4 %	0.05 - 20.1 µg/L	4.9 %

Tableau 7 : Rapport entre la variance mesure et la variance totale, variances estimées à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, pour quelques métaux et pesticides

Paramètres	Campagnes temporelles (11 stations - 7 campagnes)	
	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale
As	0.7 - 16.9 µg/L	0.24 %
Cu	0.08 - 6.2 µg/L	2.6 %
Ni	0.1 - 8.0 µg/L	0.20 %
Zn	0.4 - 169 µg/L	1.6 %
Al	0.3 - 358 µg/L	1.6 %
Fe	2.4 - 672 µg/L	0.5 %
Mn	0.02 - 3860 µg/L	1.1 %
Cr	0.0018 - 5.3 µg/L	3.9 %
AMPA	0.01 - 3 µg/L	0.69 %
Glyphosate	0.01 - 1.1 µg/L	2.0 %
Métolachlore	0.002 - 0.415 µg/L	2.6 %
DEA	0.001 - 0.073 µg/L	4.2 %
Atrazine	0.001 - 0.034 µg/L	3.1 %
Bentazone	0.001 - 0.921 µg/L	5.1 %
Mecoprop	0.001 - 0.083 µg/L	3.2 %
Propiconazole	0.001 - 0.028 µg/L	2.8 %
Boscalid	0.001 - 0.274 µg/L	2.3 %
Benzotriaz	0.05 - 1.94 µg/L	0.9 %
MetolCL OXA	0.002 - 0.357 µg/L	0.9 %
MetolCL ESA	0.001 - 0.857 µg/L	1.1 %

Cette analyse à l'échelle du bassin montre que les protocoles de prélèvement et d'analyses, mis en place pour les paramètres étudiés par les prestataires opérant pour la surveillance des cours d'eau en Loire Bretagne, sont adaptés. Ces protocoles respectent le critère fixé de 20 %, c'est-à-dire que la variabilité du processus de mesure n'impacte pas la variabilité du milieu.

### 3.3.2 A l'échelle de la station

Les résultats obtenus à l'échelle de la station sont présentés sous forme de boîte à moustaches afin de visualiser la dispersion entre les 11 stations considérées (Figure 6). Le critère de 20% est matérialisé sur la Figure 6 par une ligne verte.

Pour les macropolluants, les rapports entre la variance mesure et la variance totale sont généralement inférieurs à 20 %, sauf pour :

- DBO5 : la concentration moyenne est très faible (< 6 mg(O<sub>2</sub>)/L) et la variabilité temporelle est faible pour 6 stations sur 11

- NKJ : la concentration moyenne est très faible ( $< 2,5 \text{ mg(N)/L}$ ) et la variabilité temporelle est faible pour 6 stations sur 9
- Phéopig. : la concentration moyenne est faible ( $< 6 \text{ } \mu\text{g/L}$ ) et la variabilité temporelle est faible pour 4 stations sur 11. Par ailleurs, il y a quelques données manquantes
- Turbidité : le niveau moyen est faible ( $< 10 \text{ NTU}$ ) et la variabilité temporelle est faible pour 5 stations sur 11

Pour les métaux, les rapports entre la variance mesure et la variance totale sont généralement inférieurs à 20 %, sauf pour :

- Cu : la concentration moyenne est faible ( $< 4 \text{ } \mu\text{g/L}$ ) et il a été observé quelques points aberrants entre a, b1 et b2
- Zn : quelques points aberrants entre a, b1 et b2 ont été observés engendrant une forte dispersion des données pour 3 stations, peut être en lien avec un problème de pollution lors de l'échantillonnage ou de l'analyse

Pour les pesticides, les rapports entre la variance mesure et la variance totale sont généralement inférieurs à 20 %, sauf pour :

- Diflufenicanil : seules 4 stations ont un taux de quantification  $> 50 \%$  et la concentration moyenne est faible ( $< 0,013 \text{ } \mu\text{g/L}$ ). Enfin pour la station de la Loire à Nevers, la variabilité temporelle est très faible.
- Atrazine : la concentration moyenne est faible ( $< 0,034 \text{ } \mu\text{g/L}$ ) pour les 5 stations concernées
- Bentazone : la concentration moyenne est très faible pour 4 stations sur 9 ( $< 0,006$ ), avec cependant 1 point très haut exceptionnel ( $0,9 \text{ } \mu\text{g/L}$ )
- AlaClhore ESA (AlaCl ESA) : les valeurs entre a, b1, b2 sont très dispersées
- Diméthénamide (Dmetanmi OXA) : la concentration moyenne est faible pour les 3 stations concernées
- Métazachlore OXA (MetazCl OXA) : la variabilité temporelle est faible pour 3 stations sur 6
- NOA 413173 : la concentration moyenne est faible et la variabilité temporelle est aussi faible pour 4 stations sur 6

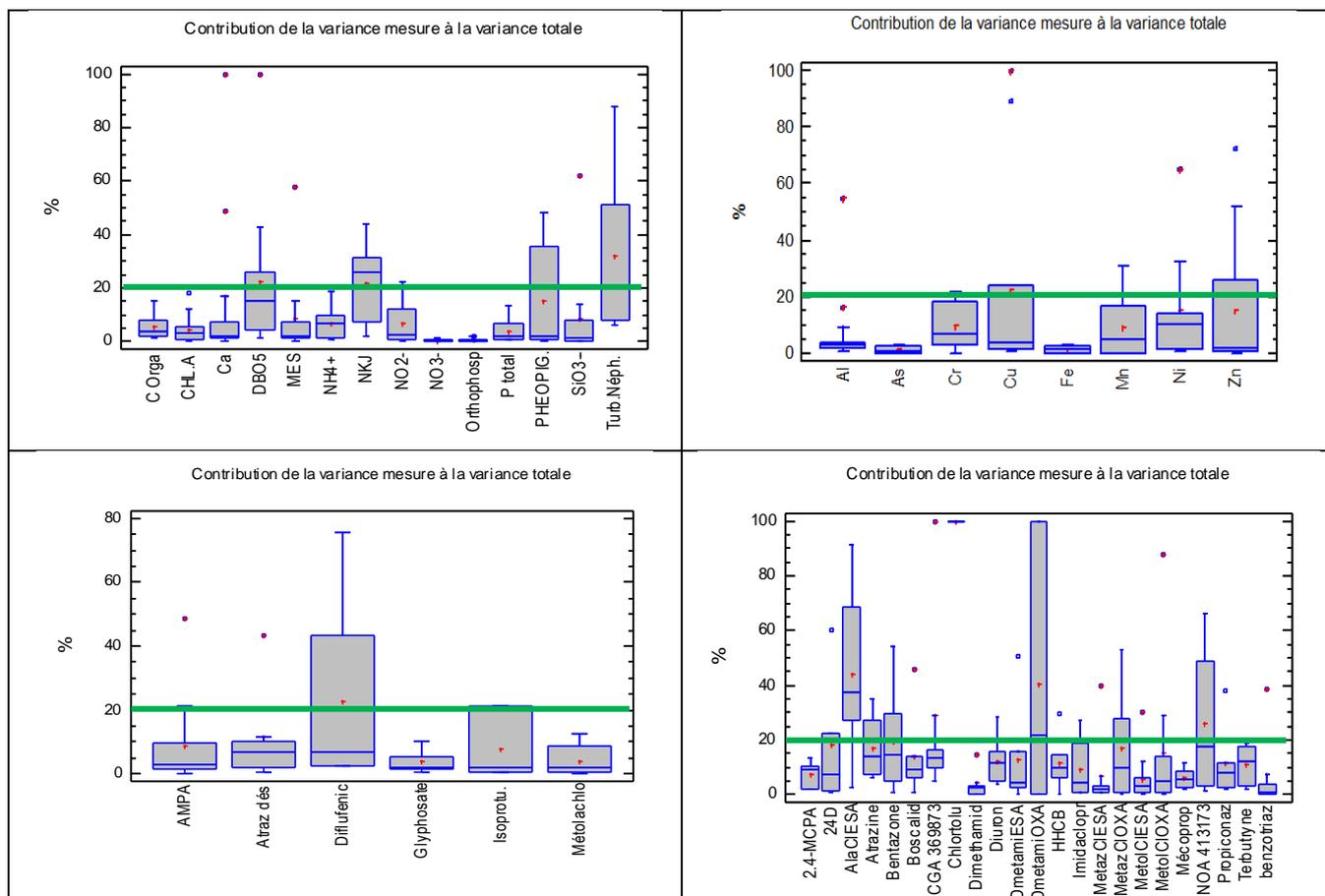


Figure 6 : Rapports entre la variance mesure et la variance totale à l'échelle de la station et pour les 11 stations étudiées. Le trait vert représente le critère de 20 %

En conclusion, la variance de mesures est généralement inférieure à 20 % de la variance totale pour la majorité des paramètres.

Deux raisons principales peuvent expliquer des variances de mesures parfois supérieures à 20 % de la variance totale :

- Un niveau de concentration faible et/ou une variabilité temporelle faible (DBO5, NKJ, pheopig., turbidité, Diflufenicanil, atrazine, bentazone, Dmetanmi OXA, MetazCl OXA et NOA 413173)
- Une dispersion entre les résultats analytiques a, b1, b2 importante (Cu, Zn, AlaCl ESA). Il serait pertinent de rechercher les causes de cette dispersion analytique (contamination, instabilité instrumentale, etc.).

### 3.4 INCERTITUDE DE MESURE

L'incertitude relative élargie (k = 2) de mesure a été estimée à partir de l'écart type robuste et de la moyenne robuste estimée par le logiciel RANOVA2. Afin de faciliter la lecture des tableaux, un code couleur a été défini pour l'incertitude de mesure élargie (k=2) (Tableau 5).

Du fait des conditions dans lesquelles les analyses ont été effectuées, il n'a pas été possible de séparer les contributions de l'échantillonnage et de l'analyse dans l'incertitude de mesure (voir § 3.1).

**Tableau 8 : Code couleur attribué en fonction de la valeur de l'incertitude de mesure élargie U (k=2)**

Incertitude de mesure élargie U (k=2)
< 5 %
Entre 5% et 10 %
Entre 10% et 20%
Entre 20% et 50%
> 50%

Les résultats sont présentés d'abord à l'échelle du bassin, puis à l'échelle de la station.

### 3.4.1 A l'échelle du bassin

A l'échelle du bassin, les incertitudes de mesure élargies (k=2) intégrant la contribution de l'échantillonnage ont été évaluées avec les données (1) de la campagne spatiale (35 stations) puis avec les données (2) des 7 campagnes temporelles (11 stations) et sont reportées dans le Tableau 9 et le Tableau 10 pour les composés majeurs (ions constitutifs, macropolluants et chlorophylle) et les quelques métaux et pesticides respectivement.

Les incertitudes de mesure élargies (k=2) sont généralement faibles pour les ions constitutifs, et comprises entre 2 et 49 % pour les autres paramètres majeurs (Tableau 9). Pour les métaux et pesticides, au vu des niveaux de concentrations mesurées, les incertitudes de mesure élargies, intégrant la contribution de l'échantillonnage, sont relativement moyennes et sont comprises entre 7 et 42 % (Tableau 10).

Tableau 9 : Incertitude de mesure élargie U (k=2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, pour les paramètres majeurs

Paramètres	Campagne spatiale (35 stations - octobre 2017)		Campagnes temporelles (11 stations - 7 campagnes)	
	Domaine concentration	Incertitude de mesure élargie U (k=2)	Domaine concentration	Incertitude de mesure élargie U (k=2)
HCO3	20 - 330 mg(HCO3)/L	2.7 %		
Cl	5.5 - 339 mg(Cl)/L	0.77 %		
SO4	2.5 - 731 mg(SO4)/L	1.3 %		
K	1.5 - 32 mg(K)/L	4.0 %		
Mg	1.4 - 21 mg(Mg)/L	2.7 %		
Ca	4 - 130 mg(Ca)/L	2.4 %	7 - 110 mg(Ca)/L	2.9 %
Na	5.3 - 472 mg(Na)/L	1.9 %		
NO3	0.1 - 28 mg(NO3)/L	1.6 %	0.1 - 34 mg(NO3)/L	2.9 %
NH4	0.002 - 0.65 mg(NH4)/L	35 %	0.002 - 2 mg (NH4)/L	21 %
NO2	0.005 - 0.47 mg(NO2)/L	22 %	0.005 - 0.77 mg(NO2)/L	25 %
NKJ	0.25 - 2.1 mg(N)/L	34 %	0.25 - 2.5 mg(N)/L	44 %
PO4	0.024 - 2.5 mg(PO4)/L	6.9 %	0.008 - 2.5 mg(PO4)/L	5.5 %
P total	0.02 - 1.5 mg(P)/L	17 %	0.005 - 1.5 mg(P)/L	13 %
C Orga	1 - 17 mg/L	6.5 %	1 - 25 mg/L	7.7 %
DBO5	0.25 - 5.8 mg(O2)/L	45 %	0.25 - 5.8 mg(O2)/L	35 %
MES	1 - 21 mg/L	25 %	1 - 95 mg/L	18 %
Turbidité	0.5 - 18 NFU	32 %	1 - 95 NFU	49 %
SiO3	4.1 - 36 mg(SiO3)/L	6.8 %	2.1 - 40 mg(SiO3)/L	9.5 %
Chl a	0.05 - 33 µg/L	25 %	0.05 - 43 µg/L	24 %
Phéopig.	0.1 - 15 µg/L	35 %	0.05 - 20.1 µg/L	30 %

Pour les paramètres majeurs (macropolluants, calcium, chlorophylle a), il existe par ailleurs une très bonne cohérence des incertitudes de mesure élargies (k=2) entre la campagne spatiale et les campagnes temporelles. Les écarts observés entre les deux types de campagnes pour quelques paramètres (par exemple NH<sub>4</sub>) peuvent être attribués à la différence d'étendues de mesures, souvent plus large lors des campagnes temporelles.

Tableau 10 : Incertitude de mesure élargie U (k=2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, pour quelques métaux et pesticides

Paramètres	Campagnes temporelles (11 stations - 7 campagnes)	
	Domaine concentration	Incertitude de mesure élargie U (k=2)
As	0.7 - 16.9 µg/L	7.0%
Cu	0.08 - 6.2 µg/L	21 %
Ni	0.1 - 8.0 µg/L	7.3 %
Zn	0.4 - 169 µg/L	19 %
Al	0.3 - 358 µg/L	26 %
Fe	2.4 - 672 µg/L	16 %
Mn	0.02 - 3860 µg/L	27 %
Cr	0.0018 - 5.3 µg/L	32 %
AMPA	0.01 - 3 µg/L	14%
Glyphosate	0.01 - 1.1 µg/L	26 %
Métolachlore	0.002 - 0.415 µg/L	35 %
DEA	0.001 -0.073 µg/L	42 %
Atrazine	0.001 - 0.034 µg/L	31 %
Bentazone	0.001 - 0.921 µg/L	32 %
Mecoprop	0.001 - 0.083 µg/L	33 %
Propiconazole	0.001 - 0.028 µg/L	28 %
Boscalid	0.001 - 0.274 µg/L	29 %
Benzotriaz	0.05 - 1.94 µg/L	18 %
MetolCL OXA	0.002 - 0.357 µg/L	17 %
MetolCL ESA	0.001 - 0.857 µg/L	14 %

Dans l'ensemble les incertitudes de mesure élargies (k=2) sont du même ordre de grandeur, voire plus faibles (pour les paramètres constitutifs, l'arsenic et le nickel et l'AMPA), que les incertitudes analytiques fournies par les laboratoires agréés aux niveaux de concentration mesurés sur le bassin.

#### 3.4.2 A l'échelle de la station

Les résultats obtenus à l'échelle de la station sont présentés sous forme de boîte à moustaches afin de visualiser la dispersion entre les 11 stations considérées (Figure 7) et sous forme synthétique pour identifier les paramètres en fonction de l'incertitude de mesure élargie (k=2) (Tableau 11).

Les différentes incertitudes de mesures élargies U (k=2) sont comparées sur les graphiques :

- U Aquaref : Incertitude de mesure élargie estimée dans le cadre de cette étude en conditions de fidélité intermédiaire et incluant l'échantillonnage
- U labo A et U labo B : Incertitude analytique déclarée par le laboratoire, incluant la justesse et la fidélité intermédiaire.

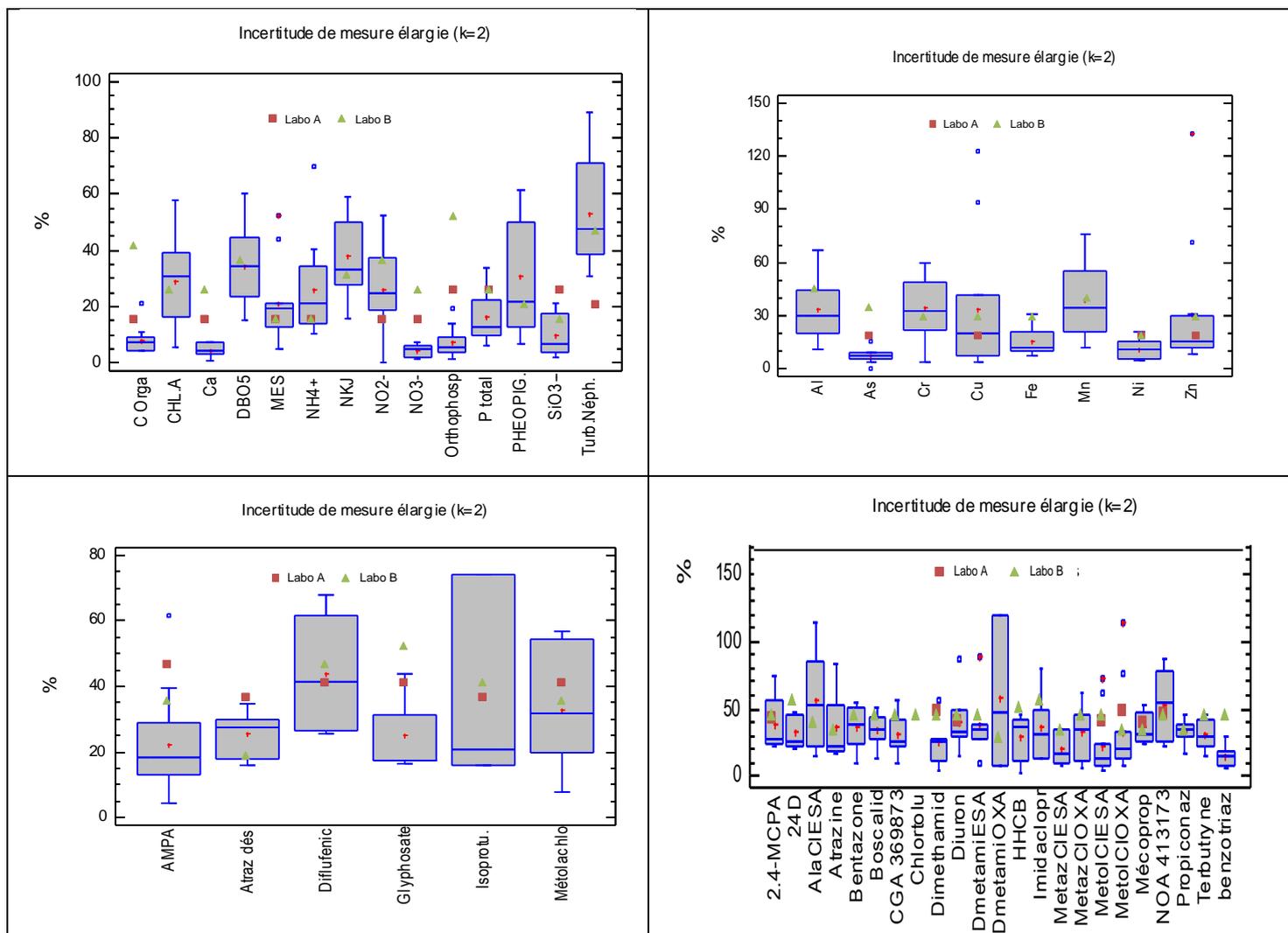


Figure 7 : Incertitude de mesure élargie (k = 2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA2, à l'échelle de la station et pour les 11 stations étudiées, avec les incertitudes analytiques des labos superposées

Tableau 11 : Classement des paramètres en fonction de leur incertitude de mesure élargie U (k=2)

$U_{Aquaref} < 10 \%$	$5\% < U_{Aquaref} < 30 \%$	$5\% < U_{Aquaref} < 70 \%$	$30\% < U_{Aquaref} < 90 \%$
Ca, NO3,	C orga, PO4, SiO3, Ptotal, MES	Chl a, DBO5, NKJ, NO2, NH4,	Turbidité
As	Ni, Fe, Zn	Cu, Al, Cr, Mn	
	AMPA, DEA, Glyphosate, Benzotriaz, metolCIESA	Diflufénic, Isop., MétolaCl, 2,4 MCPA, 24D, Atrazine, Bentazone, Boscalid, CGA 369873, Dimethamid, Diuron, DmetamiESA, HHCb, Imidaclopr, MetazCIESA, MetazCLOXA, MetolCLOXA, Mécoprop, Propiconaz, Terbutryne	AlaCIESA, DmetamiOXA, NOA 413173

Pour les paramètres qui présentent une incertitude de mesure élargie ( $k=2$ ) généralement inférieure à 10% (Ca,  $\text{NO}_3$ , As), les incertitudes analytiques fournies par les deux laboratoires sont largement surestimées.

Pour les paramètres ayant une incertitude de mesure élargie comprise entre 5% et 20%, les incertitudes analytiques fournies par les deux laboratoires sont soit largement surestimées (C Orga,  $\text{PO}_4$ , Ptotal, Benzotriaz, metolCIESA), soit légèrement surestimées (Fe, AMPA, Glyphosate) ou proches de la médiane des incertitudes de mesure pour les 11 stations ( $\text{SiO}_3$ , MES, Ni, Zn, DEA).

Pour les paramètres caractérisés par une incertitude de mesure élargie comprise entre 5% et 70%, ou entre 30 et 90%, les incertitudes analytiques fournies par les deux laboratoires sont proches de la médiane des incertitudes de mesure pour les 11 stations.

En résumé, les incertitudes de mesure élargies ( $k=2$ ) évaluées dans le cadre de cette étude sont proches des incertitudes analytiques élargies fournies par les laboratoires prestataires de cette étude, à l'exception de quelques substances pour lesquelles une surestimation de l'incertitude analytique élargie est observée (Calcium, nitrates, Corga,  $\text{PO}_4$  et Ptotal, Arsenic, Benzotriaz, metolCIESA).

## 4 CONCLUSION

L'objectif était de disposer d'informations objectives permettant d'évaluer la qualité des données intégrant la totalité de la chaîne d'acquisition depuis l'échantillonnage jusqu'à la restitution de la donnée issue du résultat d'analyse pour la surveillance de la qualité des cours d'eau sur le bassin Loire Bretagne.

Une étude spécifique de validation initiale (Eurachem, 2007), a été conçue et mise en œuvre sur le bassin Loire Bretagne afin d'estimer les incertitudes de mesure, incluant la contribution liée à l'échantillonnage et, ainsi de démontrer que les protocoles mis en place répondent aux objectifs fixés de surveillance.

Cette étude est la deuxième réalisée à l'échelle d'un bassin hydrographique (la première ayant été effectuée en 2013-2015 sur le bassin Artois Picardie). Elle a permis d'estimer l'incertitude de mesure sur un bassin présentant des variations importantes en termes de concentrations mesurées dans le temps et l'espace.

Une restitution publique de cette étude a été réalisée en novembre 2018 (les présentations sont disponibles sur le site Aquaref :

<https://www.aquaref.fr/restitution-etude-evaluation-incertitude-mesure-incluant-contribution-echantillonnage-bassin-loire-b>).

Cette étude a été réalisée dans des conditions de routine avec les prestataires retenus dans le cadre du programme de surveillance en 2017. Une très bonne implication des équipes de préleveurs et des échanges fructueux et constructifs ont fait de cette étude une réussite.

A l'échelle du bassin, cette étude a montré que :

- les protocoles de prélèvement et d'analyses, mis en place pour les paramètres étudiés par les prestataires opérant pour la surveillance des cours d'eau en Loire Bretagne, sont adaptés. Ces protocoles respectent le critère fixé de 20 %, c'est-à-dire que la variabilité du processus de mesure n'impacte pas la variabilité du milieu.
- les incertitudes de mesure élargies ( $k=2$ ) sont du même ordre de grandeur, voire plus faibles (pour les paramètres constitutifs, l'arsenic et le nickel et l'AMPA), que les incertitudes analytiques fournies par les laboratoires agréés aux niveaux de concentration mesurés sur le bassin.

La détermination de la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure n'a pas pu être réalisée car les analyses n'ont pas pu être effectuées dans des conditions de répétabilité en routine, mais plutôt de fidélité intermédiaire. Ceci a certainement engendré une surestimation de la contribution de l'échantillonnage, qui n'a pu de ce fait être exploitée.

## **5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

FD T90-524 (2015) Contrôle qualité – Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux

EURACHEM/CITAC (2007) Measurement uncertainty arising from sampling.

Ghestem J.P. (2009a), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p

Ghestem J.P. (2009b) - Contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - Note de synthèse et propositions, BRGM-RP-58167-FR, 31 pages

Ghestem J.P. et Lachenal J. (2008) Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR, 58p.

Ghestem J.P, avec la collaboration de Lachenal J. (2008) L'assurance qualité pour les prélèvements dans les milieux aquatiques en vue d'analyses physico chimiques : état des lieux 2008, BRGM/RP-56859-FR, 63p

Guigues N., Lepot B., Ghestem J.P. (2011) - Propositions pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité pour la maîtrise des opérations de prélèvements dans le cadre des programmes de surveillance DCE, Rapport Aquaref, 29 p.

Guigues N., Lepot B. (2016) - Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE, Rapport Aquaref, 44 p.

Gy P.M. (1998) Sampling for analytical purposes, Wiley, Chichester

ISO 5667-14 (1998) Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 14 : Lignes directrices pour le contrôle de la qualité dans l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales

Lionard E., Dabrin A., Coquery M., Ghestem J-P., Botta F., Larrose A., Masson M. - Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière - Rapport AQUAREF 2015 - 142 p.

Nordtest (2007) Uncertainty from sampling - A Nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation. TR-604

Ramsey M.H., Thomson M., Hale M (1992) Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. Journal of Geochemical Exploration, 44, 23-36.

Ramsey M.H., Thomson M. (2007) Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose, Accred. Qual. Assur., 12, 503-513

Rostron P.D. et Ramsey M.H. (2012) Cost effective, robust estimation of measurement uncertainty from sampling using unbalanced ANOVA, *Accred Qual Assur*, 17, 7-14

Saporta G. (2006) Probabilités, analyse des données et statistiques. Edition Technip, 622 p.

Schiavone S., Ghestem J.-P., Coquery M. (2011). Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemple d'estimation pour la mesure des micropolluants dans les sédiments. Cemagref, 88 p

Volle M. (1997) Analyse des données. Edition Economica, 324 p.

## 6 ANNEXE 1 : STATIONS SELECTIONNEES ET CARACTERISTIQUES DES 9 CLASSES DE CAH

Caractéristiques, effectif et nombre de stations sélectionnées pour l'étude de validation pour les 9 classes secondaires obtenues par CAH sur les 265 stations et intégrant les paramètres physico-chimiques et quelques substances (métaux et pesticides)

N° de la classe CAH	Caractéristiques de la classe CAH	Effectif de la classe CAH	Nombre de stations sélectionnées par classe
1	regroupe les stations ayant les teneurs les plus fortes en chlorophylle a et phéopigments principalement, mais aussi présentant un enrichissement important en isoproturon, azote Kjeldhal, DBO5 et manganèse et dans une moindre mesure en phosphore total, carbone organique dissous, turbidité et cuivre	29	6
2	regroupe les stations particulièrement enrichies en ions (Cl, Na, K, SO4) et présentant des concentrations importantes en orthophosphates, phosphore total, AMPA et glyphosate	14	3
3	regroupe les stations ayant une composition moyenne pour l'ensemble des paramètres, avec cependant un enrichissement en As	50	6
4	regroupe les stations présentant les concentrations les plus faibles pour l'ensemble des paramètres, avec cependant des valeurs plus élevées en oxygène dissous (stations considérées de référence)	79	4
5	regroupe les stations des concentrations élevées en nickel et métolachlore, mais aussi dans une moindre mesure en matières en suspension, turbidité, nitrates, magnésium et glyphosate	42	8
6	regroupe la station qui présente des teneurs particulièrement élevées en cadmium, zinc et silice dissoute	1	1
7	regroupe les stations présentant des teneurs importantes en carbone organique dissous, matières en suspension, aluminium, fer et plomb	3	1
8	regroupe la station qui présente les teneurs les plus importantes en ammonium, nitrites, mais aussi dans une moindre mesure en orthophosphates et AMPA	1	1
9	regroupe les stations à dominante carbonates calcaïques, avec des teneurs en désethyl atrazine et nitrates particulièrement importantes	46	5

Liste des stations retenues pour la validation initiale pour les paramètres physico-chimiques et les substances sélectionnées. Le type de campagne (spatial et temporel), ainsi que le niveau Ecorégions (HER) sont renseignés.

Code Station	Cours d'eau et localisation	HER niveau 1	Département	Campagnes temporelles	Campagne spatiale
4146000	Sèvre nantaise à Vertou	armoricain	44	X	X
4155500	Lay à La Claye	tables calcaires	85	X	X
4150500	Falleron à Machecoul	armoricain	44	X	X
4050000	Loire à Jargeau	dépôts argilosableux	45	X	X
4026000	Loire à Nevers	cotes calcaires est	58	X	X
4089000	Creuse à Fresselines	massif central nord	23	X	X
4215750	Vilaine à Sainte-Marie	armoricain	35	X	X
4204300	Vilaine à Cesson-Sévigné	armoricain	35	X	X
4152500	Jaunay à Martinet	armoricain	85	X	X
4085500	Clain à Naintré	tables calcaires	86	X	X
4075000	Indre à Lignières-de-Touraine	tables calcaires	37	X	X
4153700	Loing à Chantonay	armoricain	85		X
4133200	Layon à Clère-sur-Layon	armoricain	49		X
4143000	Moine à Gétigne	armoricain	44		X
4127000	Jouanne à Force	armoricain	53		X
4061400	Oeil à Villefranche-d'Allier	massif central nord	3		X
4168140	Gouessant à Coetmieux	armoricain	22		X
4037900	Dore à Olliergues	massif central	63		X
4033300	Morge à Montcel	massif central nord	63		X
4036500	Allier à Limons	dépressions sédimentaires	63		X
4002200	Loire à Saint-Vincent	massif central	43		X
4078100	Vienne à Le Palais-sur-Vienne	massif central nord	87		X
4096430	Anglin à Mauvrières	tables calcaires	36		X
4067283	Joyeuse à Preveranges	massif central nord	18		X
4044400	Bieudre ou Rau de Goutat à Pouzy-Mesangy	massif central nord	3		X
4115500	Rau de l'Antonniere à Saint-Saturnin	tables calcaires	72		X
4124985	Aron à Moulay	armoricain	53		X
4162300	Couesnon à Romazy	armoricain	35		X
4211550	Canut (nord) à Lassy	armoricain	35		X
4167750	Flora à Saint-Alban	armoricain	22		X
4052750	Cosson à la Ferte-Saint-Cyr	dépôts argilosableux	41		X
4008000	Furan à Andrezieux-Boutheon	dépressions sédimentaires	42		X
4096800	Claise à Abilly	tables calcaires	37		X
4108285	Braye à Vibraye	tables calcaires	72		X
4112200	Sarthe à Moulins-le-Carbonnel	armoricain	72		X

**7 ANNEXE 2 : NOMBRE DE STATIONS POUR LESQUELLES LE TAUX DE QUANTIFICATION EST SUPERIEUR A 50 %**

Code Sandre	Paramètre (majeurs)	Nombre de stations telles que taux de quantification est > 50 %
1841	C Orga	11
1439	CHL.A	11
1374	Ca	10
1313	DBO5	11
1305	MES	11
1335	NH4+	11
1319	NKJ	9
1339	NO2-	11
1340	NO3-	11
1433	Orthophosp	11
1350	P total	11
1436	PHEOPIG.	11
1342	SiO3--	11
1295	Turb.Néph.	11

Code Sandre	Paramètre (métaux)	Nombre de stations telles que taux de quantification est > 50 %
1370	Al	10
1369	As	11
1389	Cr	9
1392	Cu	11
1393	Fe	10
1394	Mn	10
1386	Ni	11
1383	Zn	11

Dossier P154990 -Document DMSI/2 - page 35/38

Code Sandre	Paramètre (pesticides)	Nombre de stations telles que taux de quantification est > 50 %
1907	AMPA	11
1108	Atraz dés	6
1814	Diflufenic	4
1506	Glyphosate	5
1208	Isoprotu.	3
1221	Métolachlo	7
1212	2.4-MCPA	6
1141	24D	5
6800	AlaCIESA	6
1107	Atrazine	4
1113	Bentazone	9
7543	Benzotriaz	6
5526	Boscalid	6
7727	CGA 369873	5
1678	Dimethamid	5
1177	Diuron	7
6865	DmetamiESA	6
7735	DmetamiOXA	3
6618	HHCB	6
1877	Imidaclopr	6
6895	MetazCIESA	8
6894	MetazCLOXA	6
6854	MetolCIESA	11
6853	MetolCLOXA	10
1214	Mécoprop	7
7729	NOA 413173	6
1257	Propiconaz	6
1269	Terbutryne	6

## 8 ANNEXE 3 : REGLE DE REMPLACEMENT DES DONNEES INFERIEURES A LA LIMITE DE QUANTIFICATION PAR PARAMETRES SUIVI

Code paramètre	paramètre	unité	LQ Carso	U Carso	LQ Eurofins	U Eurofins	LQ remplacement
1107	Atrazine	µg/L			0.002	30%	0.001
1108	Atraz dés	µg/L	0.005	36%	0.002	20%	0.001
1113	Bentazone	µg/L			0.002	40%	0.001
1136	Chlortolu	µg/L	0.02	43%	0.002	40%	0.001
1141	24D	µg/L			0.002	50%	0.001
1177	Diuron	µg/L			0.002	40%	0.001
1208	Isoprotu.	µg/L	0.02	36%	0.002	40%	0.001
1212	2.4-MCPA	µg/L	0.02	38%	0.002	40%	0.001
1214	Mécoprop	µg/L			0.002	40%	0.001
1221	Métolachlo	µg/L	0.005	40%	0.005	35%	0.002
1257	Propiconaz	µg/L			0.002	40%	0.001
1269	Terbutryne	µg/L			0.002	40%	0.001
1295	Turb.Néph.	NFU	0.1	25%	0.1	50%	0.05
1301	Temp. eau	°C	0	15%	0	5%	-
1302	pH	unité pH	1	5%	2	5%	-
1303	Conductiv.	µS/cm	10	10%	5	5%	-
1305	MES	mg/L	2	20%	2	20%	1
1311	O2 dissous	mg(O2)/L	0.1	20%	0.5	10%	-
1312	SATUR.O2	%	1	37%		10%	-
1313	DBO5	mg(O2)/L	0.5		0.5	40%	0.25
1319	NKJ	mg(N)/L	0.5		0.5	35%	0.25
1327	HCO3-	mg(HCO3)/L	5		5	5%	2
1335	NH4+	mg(NH4)/L	0.01	20%	0.004	20%	0.002
1337	Cl-	mg(Cl)/L	0.5	20%	0.1	30%	0.05
1338	SO4--	mg(SO4)/L	0.5	20%	0.2	20%	0.1
1339	NO2-	mg(NO2)/L	0.01	20%	0.01	40%	0.005
1340	NO3-	mg(NO3)/L	0.1	20%	0.5	30%	0.1
1342	SiO3--	mg(SiO2)/L	0.05	30%	0.03	20%	0.02
1345	Dureté	°f	0.5		0.5	35%	0.2
1347	TAC	°f	0.5	20%	0.5	5%	0.2
1350	P total	mg(P)/L	0.01	30%	0.01	30%	0.005
1361	U	µg/L			0.08	40%	0.04
1364	Li	µg/L			1	20%	0.5
1367	K	mg(K)/L	0.5	30%	0.5	30%	0.2
1369	As	µg(As)/L	0.25	20%	0.01	35%	0.005
1370	Al	µg(Al)/L			1	45%	0.5
1372	Mg	mg(Mg)/L	0.5	20%	0.1	25%	0.05

Dossier P154990 -Document DMSI/2 - page 37/38

Code paramètre	paramètre	unité	LQ Carso	U Carso	LQ Eurofins	U Eurofins	LQ remplacement
1373	Ti	µg(Ti)/L			0.21	35%	0.1
1374	Ca	mg(Ca)/L	0.5	20%	1	30%	0.5
1375	Na	mg(Na)/L	0.5	20%	1	40%	0.2
1376	Sb	µg(Sb)/L			0.07	30%	0.03
1379	Co	µg(Co)/L			0.06	25%	0.03
1382	Pb	µg(Pb)/L			0.1	20%	0.05
1383	Zn	µg(Zn)/L	1	20%	0.9	30%	0.5
1384	V	µg(V)/L			0.1	30%	0.05
1386	Ni	µg(Ni)/L	0.2	20%	0.2	20%	0.1
1389	Cr	µg(Cr)/L			0.05	30%	0.02
1392	Cu	µg(Cu)/L	0.1	20%	0.15	30%	0.08
1393	Fe	µg(Fe)/L			2.44	30%	1
1394	Mn	µg(Mn)/L			0.05	40%	0.02
1395	Mo	µg(Mo)/L			0.1	25%	0.05
1396	Ba	µg/L			0.1	50%	0.05
1433	Orthophosp	mg(PO4)/L	0.01	30%	0.015	55%	0.008
1436	PHEOPIG.	µg/L	1		0.1	25%	0.05
1439	CHL.A	µg/L	1		0.1	30%	0.05
1506	Glyphosate	µg/L	0.03	40%	0.02	50%	0.01
1678	Dimethamid	µg/L	0.005	36%	0.002	40%	0.001
1814	Diflufenic	µg/L	0.001	40%	0.002	45%	0.0005
1832	2OHAtrazi	µg/L	0.02	41%			0.01
1841	C Orga	mg(C)/L	0.2	20%	0.1	45%	0.05
1877	Imidaclopr	µg/L			0.005	30%	0.002
1907	AMPA	µg/L	0.03	45%	0.02	35%	0.01
5526	Boscalid	µg/L			0.002	40%	0.001
6618	HHCB	µg/L			0.02	50%	0.01
6800	AlaCIESA	µg/L			0.02	35%	0.01
6853	MetolCLOXA	µg/L	0.01	41%	0.005	40%	0.002
6854	MetolCIESA	µg/L	0.01	35%	0.01	30%	0.005
6865	DmetamiESA	µg/L			0.005	25%	0.002
6894	MetazCLOXA	µg/L	0.01	43%	0.01	30%	0.005
6895	MetazCIESA	µg/L	0.01	36%	0.01	40%	0.005
7543	benzotriaz	µg/L			0.1	40%	0.05
7727	CGA 369873	µg/L			0.01	40%	0.005
7729	NOA 413173	µg/L			0.02	30%	0.01
7735	DmetamiOXA	µg/L			0.005	45%	0.002

## 9 ANNEXE 4 : BOITE A MOUSTACHES AVEC ENCOCHES

