

EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE, INCLUANT LA CONTRIBUTION DE L'ECHANTILLONNAGE, DANS LE CADRE DES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE

N. GUIGUES, B. LEPOT

Octobre 2016

Synthèse

En partenariat avec





Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2016, dans le cadre du thème « Améliorer les opérations d'échantillonnage ».

Auteur (s) :

Nathalie Guigues

LNE

Nathalie.guigues@lne.fr

Bénédicte Lepot

INERIS

Benedicte.lepot@ineris.fr

Approbateur (s) :

Sophie Vaslin-Reimann

LNE

Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Fabrizio Botta

INERIS

fabrizio.botta@ineris.fr

Sophie Lardy-Fontan

LNE

sophie.lardy-fontan@lne.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle Barthe-Franquin (isabelle.barthe-franquin@onema.fr)

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

Référence du document : N. Guigues, B. Lepot - EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE, INCLUANT LA CONTRIBUTION DE L'ECHANTILLONNAGE DANS LE CADRE DES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE - Note AQUAREF 2016 - 44 pages.

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

SOMMAIRE

1	INTRODUCTION	8
2	CONCEPTION DE L'ETUDE DE VALIDATION INITIALE (ETAPES 1 A 3)	10
2.1	Exigences sur la qualité des mesures.....	10
2.2	Analyse critique du processus de mesure.....	11
2.3	Conception de l'étude de validation initiale.....	12
2.3.1	Quelle méthodologie ?.....	12
2.3.2	Quels paramètres ?.....	15
2.3.3	Combien et quelles stations ?.....	15
2.3.4	Quelle stratégie pour évaluer la variabilité du milieu ?.....	26
2.3.5	Quels protocoles ?.....	27
2.3.6	Quel processus de validation de la conception de l'étude ?.....	27
3	REALISATION DE LA VALIDATION INITIALE (ETAPE 4)	28
3.1	Mise en oeuvre.....	28
3.1.1	Planification et organisation.....	28
3.1.2	Méthodologie de traitement des données.....	29
3.2	Estimation des incertitudes de mesure.....	30
4	ADEQUATION DES PROTOCOLES D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE (ETAPE 5)	35
5	CONCLUSION	38
6	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	schéma du processus de mesure en 3 étapes depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse.....	11
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.....	13
Figure 3 :	Exemple d'allure de distribution des données observées pour les nitrates, la silice dissoute, le zinc et l'isoproturon).....	17
Figure 4 :	Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d'eaux du bassin Artois Picardie regroupées à partir des résultats de la classification ascendante hiérarchique réalisée avec les moyennes globales 2008-2011 pour les paramètres physico-chimiques sélectionnés.....	20
Figure 5 :	Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d'eaux du bassin Artois Picardie regroupées à partir des résultats de la classification ascendante hiérarchique réalisée avec les moyennes annuelles 2011 pour les substances de l'état chimique et écologique sélectionnées.....	22
Figure 6 :	Exemple de la diversité des stations sélectionnées pour l'étude de validation initiale.....	23
Figure 7 :	Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d'eaux du bassin Artois Picardie sélectionnées pour l'étude de validation initiale, regroupées à partir des résultats de la classification ascendante hiérarchique réalisée avec les moyennes annuelles 2011 pour les substances de l'état chimique et écologique sélectionnées.....	25

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Description des différents plans possibles pour les doubles échantillons, incluant les nombres de prélèvement, conditionnement et analyses supplémentaires générés	13
Tableau 2 : Exemple de résumé statistique pour quelques paramètres physico-chimiques (nitrate et silice dissoute) et quelques substances de l'état chimique et écologique (zinc et isoproturon) : effectif, moyenne, écart type, coefficient de variation, minimum, maximum, percentiles 5%, 50 % et 95%.	17
Tableau 3 : Liste des stations retenues pour la validation initiale pour les paramètres physico-chimiques et les substances de l'état chimique et écologique sélectionnées. Le type de campagne (spatiale et temporelle), le type de plan pour les doubles échantillons (A et B) et le type de prélèvement (à gué, du pont, de la rive) sont renseignés	24
Tableau 4 : Planification de la validation initiale d'octobre 2014 à aout 2015.....	26
Tableau 5 : Nombre d'échantillons supplémentaires et d'analyses supplémentaires généré pour la validation initiale pour les paramètres physico-chimiques et les substances de l'état chimique et écologique sélectionnées	27
Tableau 6 : Rôle de l'Agence de l'Eau Artois Picardie et d'Aquaref lors de la conception de l'étude de validation initiale.....	28
Tableau 7 : Interfaces, échanges entre Aquaref, l'agence de l'eau Artois Picardie et les laboratoires CAR et CARSO.....	29
Tableau 8 : RANOVA de la concentration en ammonium pour l'ensemble des doubles échantillons ayant suivi un plan B intégrant la variabilité spatiale et temporelle des cours d'eau : estimation de la variance milieu, de la variance mesure et de la contribution de l'échantillonnage et de l'analyse à la variance mesure	31
Tableau 9 : Classification des paramètres physico-chimiques selon l'incertitude de mesure relative élargie (k=2). Les gammes d'incertitude de mesure correspondent au minimum et maximum observés en considérant les incertitudes obtenues pour les campagnes spatiales, les campagnes temporelles et l'ensemble des campagnes	32
Tableau 10 : Classification des substances de l'état chimique et de l'état écologique selon l'incertitude de mesure relative élargie (k=2). Les gammes d'incertitude de mesure correspondent au minimum et maximum observés en considérant les incertitudes obtenues pour les campagnes spatiales, les campagnes temporelles et l'ensemble des campagnes.....	33
Tableau 11 : Classification des paramètres physico-chimiques sélectionnés selon l'importance de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure (toutes campagnes confondues)	34
Tableau 12 : Classification des substances de l'état chimique et de l'état écologique sélectionnées selon l'importance relative entre la variance liée à l'analyse et celle liée au prélèvement pour l'ensemble des campagnes.....	35
Tableau 13 : Classification des paramètres selon l'importance relative entre la variance liée à la mesure et la variance globale pour l'ensemble des campagnes de mesure	35
Tableau 14 : Rapport entre la variance mesure et la variance globale à l'échelle de la station pour quelques paramètres physico-chimiques (vert : rapport < 10%, orange : rapport entre 10 % et 20% et rouge : rapport > 20%)	36
Tableau 15 : Rapport entre la variance mesure et la variance globale à l'échelle de la station pour quelques substances de l'état chimique et de l'état écologique (vert : rapport < 10%, orange : rapport entre 10 % et 20% et rouge : rapport > 20%)	37
Tableau 16 : Incertitude relative élargie de mesure, contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure et rapport entre la variance de mesure et la variance globale pour les paramètres physico-chimiques et les substances de l'état chimique et de l'état écologique sélectionnée.	39

TITRE : EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE, INCLUANT LA CONTRIBUTION DE L'ECHANTILLONNAGE, DANS LE CADRE DES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE

AUTEUR(S) : N. GUIGUES, B. LEPOT

RESUME

Cette synthèse s'attache de façon spécifique à la maîtrise des opérations d'échantillonnage. Il s'agit de mettre en évidence les paramètres physico-chimiques et les substances pour lesquelles la variabilité engendrée par les opérations d'échantillonnage est plus forte que celle engendrée par l'analyse en laboratoire afin de leur réserver des actions concrètes, et obtenir un rapport coût QA/QC versus fiabilité de la donnée en adéquation avec les besoins du programme de surveillance.

Cette étude a permis de montrer que les protocoles d'échantillonnage et d'analyse basés sur des références normatives adéquates et tel que recommandé dans les guides Aquaref et mis en œuvre sur le bassin Artois-Picardie sont bien adaptés pour l'ensemble des paramètres sélectionnés, à l'exception du BaP.

Les plus fortes incertitudes relatives élargies de mesure sont observées pour le BaP, le fluoranthène, la chlorophylle a et les phéopigments, avec des valeurs supérieures à 40 %. Les incertitudes relatives élargies sont comprises entre 20% et 40 % pour les matières en suspension, la turbidité et le zinc, et entre 10 et 20 % pour la DCO, DBO5 et l'azote Kjeldhal, le cuivre, le naphthalène et les pesticides à l'exception de l'isoproturon. Pour les autres paramètres, l'incertitude relative élargie est inférieure à 10 %.

Ces résultats sur les paramètres physico-chimiques permettent d'émettre des recommandations pour améliorer la maîtrise des sources d'erreur et diminuer l'incertitude de mesure :

- Pour les nitrites, il est recommandé de bien remplir les flacons à ras bord afin de limiter l'oxydation des nitrites pendant le transport.
- Pour le calcium, afin de limiter la précipitation du calcium pendant le conditionnement et le transport, une acidification pourrait être réalisée sur site.
- Pour la turbidité, ce paramètre étant non conservatif, la mesure devrait être réalisée sur site et non au laboratoire.

En ce qui concerne les substances de l'état chimique et de l'état écologique, la contribution de l'échantillonnage est en général dominante pour le fluoranthène et parfois le zinc. Pour les autres substances les contributions de l'échantillonnage et de l'analyse sont en général équilibrées ou avec une dominance analytique.

Cette étude permet d'avoir une vision sur l'ensemble de la chaîne de mesure à l'échelle d'un bassin hydrographique qui présente des variations importantes en termes de concentrations mesurées dans le temps et l'espace. Elle a été réalisée avec un seul prestataire accrédité, celui retenu dans le cadre du programme de surveillance en cours. Dans l'optique d'une transposition à d'autres bassins hydrographiques faisant appel à plusieurs prestataires, il est primordial d'intégrer cette variabilité « prestataire » dans la conception de l'étude afin de la quantifier.

Mots clés (thématique et géographique) :

Echantillonnage, incertitude, surveillance DCE, contrôle qualité

TITLE : EVALUATION OF THE MEASUREMENT UNCERTAINTY, INCLUDING SAMPLING, IN THE CONTEXT OF WATER MONITORING UNDER THE WFD

AUTHOR(S) : N. GUIGUES, B. LEPOT

ABSTRACTS

This synthesis focuses specifically on the control of sampling operations. The aim is to highlight physico-chemical parameters and substances for which the variability generated by the sampling operations is greater than that generated by the laboratory analysis in order to reserve concrete actions and obtain a cost versus data reliability in line with the needs of the monitoring program.

This study made it possible to show that the sampling and analysis protocols based on appropriate normative references, and as recommended in the Aquaref guides, and implemented on the Artois-Picardie basin are well adapted for all the selected parameters, with the exception of Benzo(a)pyrene (BaP).

The highest relative expanded measurement uncertainties are observed for BaP, fluoranthene, chlorophyll a and pheopigments, with values greater than 40%. The relative expanded measurement uncertainties are between 20% and 40% for suspended solids, turbidity and zinc, and between 10 and 20% for COD, BOD5 and Kjeldhal nitrogen, copper, naphthalene and pesticides, with the exception of isoproturon. For the other parameters, the relative expanded measurement uncertainty is less than 10%.

These results on the physico-chemical parameters make it possible to draw recommendations to improve the control of the sources of error and to reduce the uncertainty of measurement:

- For nitrites, it is recommended that the flasks be filled to the brim in order to limit the oxidation of nitrites during transport.
- For calcium, in order to limit the precipitation of calcium during conditioning and transport, acidification could be carried out on site.
- For turbidity, this parameter being non-conservative, the measurement should be carried out on site and not in the laboratory.

For chemical substances, the contribution of sampling is generally dominant for fluoranthene and sometimes for zinc. For other substances, the contributions of sampling and analysis are generally balanced or with analytical dominance.

This study provides a vision of the entire measurement chain at the scale of a watershed that exhibits significant variations in measured concentrations over time and space. It was carried out with only one accredited laboratory, the one chosen as part of the ongoing monitoring program. In order to transpose it to other watersheds with more than one laboratory, it is essential to integrate this "laboratory" variability into the design of the study.

Key words (thematic and geographical area):

Sampling, measurement uncertainty, WFD water monitoring, quality control

1 INTRODUCTION

Afin d'assurer la maîtrise des opérations d'échantillonnage lors des programmes de surveillance de la Directive loi Cadre sur l'Eau (DCE), la mise en œuvre d'un plan d'Assurance Qualité (AQ, en anglais QA) et de Contrôle Qualité (CQ, en anglais QC) pour l'échantillonnage, le conditionnement et le transport des échantillons vers les laboratoires d'analyse est nécessaire. L'objectif d'un tel plan est de disposer d'informations objectives permettant de garantir la qualité des données intégrant la totalité de la chaîne d'acquisition depuis l'échantillonnage jusqu'à l'interprétation de la donnée.

Cette synthèse s'attache de façon spécifique à la maîtrise des opérations d'échantillonnage. Il s'agit de mettre en évidence les paramètres physico-chimiques et les substances pour lesquelles la variabilité engendrée par les opérations d'échantillonnage est plus forte que celle engendrée par l'analyse en laboratoire afin de leur réserver des actions concrètes, et obtenir un rapport coût QA/QC versus fiabilité de la donnée en adéquation avec les besoins du programme de surveillance.

Par ailleurs, les contrôles qualité mis en place apporteront des connaissances supplémentaires sur les incertitudes liées à l'échantillonnage en situation de routine. En effet, le principal objectif des mesures environnementales est de les comparer à des seuils réglementaires. Cette comparaison 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 du protocole analytique. 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 des programmes d'actions Aquaref dès 2008 (par exemple Ghestem, 2008 ; Ghestem et Lachenal, 2008 ; Ghestem, 2009a ; Ghestem, 2009b ; Schiavone et al., 2011 ; Guigues et al, 2011).

Les principaux travaux sont résumés ci-après :

- Etat des lieux de l'assurance qualité sur le prélèvement (Ghestem, 2008). Ce rapport mentionne que l'application des concepts d'assurance qualité pour les étapes d'échantillonnage est peu répandue. Il dresse un état des lieux de l'assurance qualité sur l'échantillonnage en France, ainsi que dans certains pays européens. Il met en évidence que, quel que soit le système d'assurance qualité mis en place, parmi les exigences indispensables à prendre en compte et à renforcer, se trouvent les contrôles qualité sur le terrain (blancs, doubles, dopages). Ceux-ci permettent d'assurer un suivi régulier de la qualité des pratiques sur le terrain.

- Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eau : synthèse bibliographique (Ghestem et Lachenal, 2008). Cette synthèse fait un bilan des études existantes concernant l'évaluation des incertitudes échantillonnage ainsi que des méthodologies employées.
- Contrôles qualités pour les opérations d'échantillonnage des eaux (Ghestem, 2009b) Ce rapport décrit les différents types de contrôle qualité envisageables pour les opérations d'échantillonnage d'eaux. Des propositions sont émises pour leur introduction progressive et ciblée dans les programmes de surveillance DCE.
- Propositions pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité pour la maîtrise des opérations d'échantillonnages dans le cadre des programmes de surveillance DCE (Guigues et al., 2011). Ce rapport propose de mettre en place un plan QA/QC qui repose principalement sur l'utilisation de contrôles qualité tels que les blancs et les doubles échantillons. Le choix et le dimensionnement des contrôles qualité à mettre en œuvre lors de l'étude prospective 2012 à partir des hypothèses retenues sont aussi présentés dans ce rapport.

Une fois l'objectif de la mesure défini, il est important de le traduire en exigences de performances sur le processus de mesure. Ceci peut se faire, par exemple, en définissant le niveau des incertitudes de mesure maximal à ne pas dépasser pour répondre à l'objectif de mesure (Nordtest, 2007).

Il existe deux approches complémentaires pour répondre à cette question :

- La validation initiale, qui permet d'estimer les incertitudes de mesures, incluant la contribution liée à l'échantillonnage, et ainsi de démontrer ce qui peut être atteint, si cela répond aux objectifs fixés initialement et si les procédures employées sont adaptées.
- Les contrôles qualité qui permettent de s'assurer qu'il n'y aura pas d'augmentation dans le temps de l'incertitude de mesure (échantillonnage et analyse) estimée lors de la validation initiale notamment, et que les sources d'erreurs sont contrôlées dans le temps.

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

- Etape 1 : Définition des exigences sur la qualité des mesures
Il s'agit de déterminer l'incertitude de mesure (échantillonnage et analytique) maximale acceptable par exemple 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

- Il s'agit de définir la méthode d'estimation de l'incertitude de mesure, les protocoles à mettre en oeuvre, les substances sur lesquelles portera la validation, le nombre et la localisation des stations de surveillance, quand et à quelle période l'étude sera réalisée, les opérateurs qui seront impliqués dans l'étude etc.
- 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 aux besoins
Comparaison de l'incertitude de mesure estimée et de l'incertitude maximale acceptable définie dans l'étape 1.

Cette validation initiale permet de s'assurer que les protocoles (échantillonnage et analyses) mis en œuvre sont bien en adéquation avec les objectifs de qualité définis initialement.

Dans le cas où l'incertitude estimée est trop élevée par rapport à l'incertitude maximale acceptable, il est alors nécessaire d'identifier les étapes critiques et d'apporter des améliorations dans le processus d'échantillonnage afin de diminuer leur contribution. Ceci peut être aussi réalisé en dupliquant les échantillons aux étapes clés (par exemple le prélèvement ou la conservation, ou le transport etc.).

La présente synthèse décrit la conception de l'étude de validation initiale réalisée en 2013, sa mise en œuvre en 2014-2015 ainsi que les résultats obtenus sur le bassin Artois-Picardie dans le cadre du programme de surveillance DCE de la qualité des cours d'eau (matrice eau). Cette validation initiale a permis, d'une part, d'estimer les incertitudes liées à l'échantillonnage et à l'analyse et, d'autre part, de valider l'adéquation des protocoles d'échantillonnage mis en œuvre pour la surveillance de la qualité des cours d'eau. Par ailleurs, la connaissance de la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure permet de faire des recommandations pour engager des actions auprès des prestataires pour améliorer les pratiques d'échantillonnage quand cette contribution est majoritaire.

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

L'objectif de cette validation initiale est, 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 spatiale à l'échelle du bassin Artois-Picardie ou temporelle sur une année hydrologique (septembre à août).

2.1 EXIGENCES SUR LA QUALITE DES MESURES

Une fois l'objectif de la mesure défini, il est important de le traduire en exigences de performances sur le processus de mesure. Ceci peut se faire, par exemple, en

définissant le niveau des incertitudes de mesure maximal à ne pas dépasser pour répondre à l'objectif de mesure (Nordtest, 2007).

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.

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 sur site, le conditionnement, la conservation et le transport des échantillons,
- l'analyse (prétraitement, la séparation, la quantification)

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

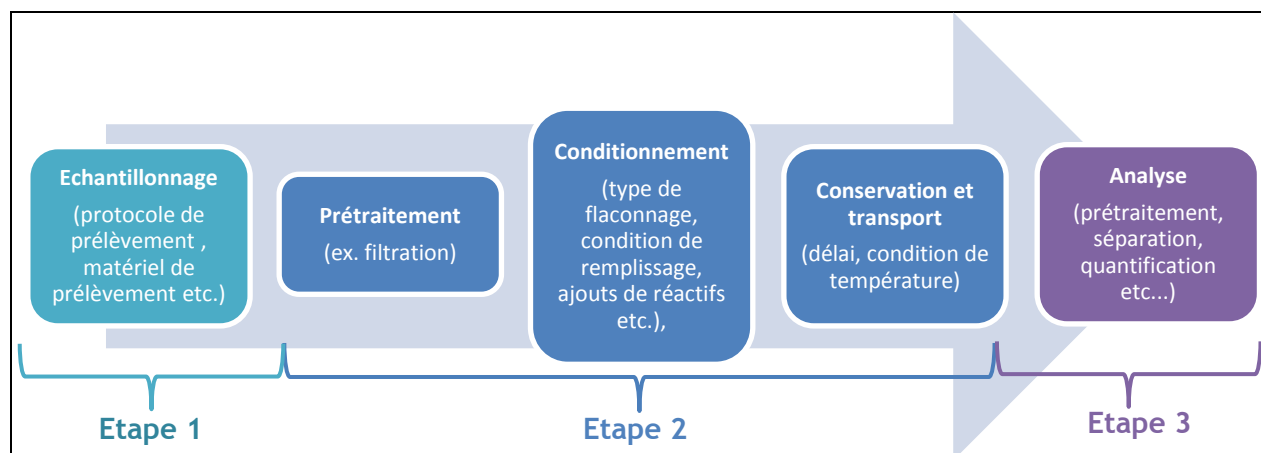


Figure 1 : schéma du processus de mesure en 3 étapes depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse

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

- Hétérogénéité du milieu spatiale et/ou temporelle
- Environnement (température, pression, polluants dans l'air, pluie)
- Méthodologie d'échantillonnage (aléatoire, systématique, stratifié, proportionnel, nombre d'échantillons, 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 sur site (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 consiste à préciser les éléments concernant :

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

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 Artois Picardie.

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 expérimentales (top-down) dans lesquelles les sources d'incertitude sont envisagées dans leur ensemble et ne sont pas détaillées. Ces approches sont souvent basées sur la répétition 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 et utilisant par exemple la théorie sur l'échantillonnage développée par Gy (1998).

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

La méthode empirique choisie pour estimer les incertitudes de mesure et la variabilité du milieu est celle des échantillons doubles (Eurachem, 2007 ; Nordtest 2007) comme décrit dans la Figure 2 et décliné pour le bassin Artois Picardie dans le Tableau 1. Elle repose sur la comparaison des variances entre les différentes étapes du processus de mesure et la variabilité du milieu

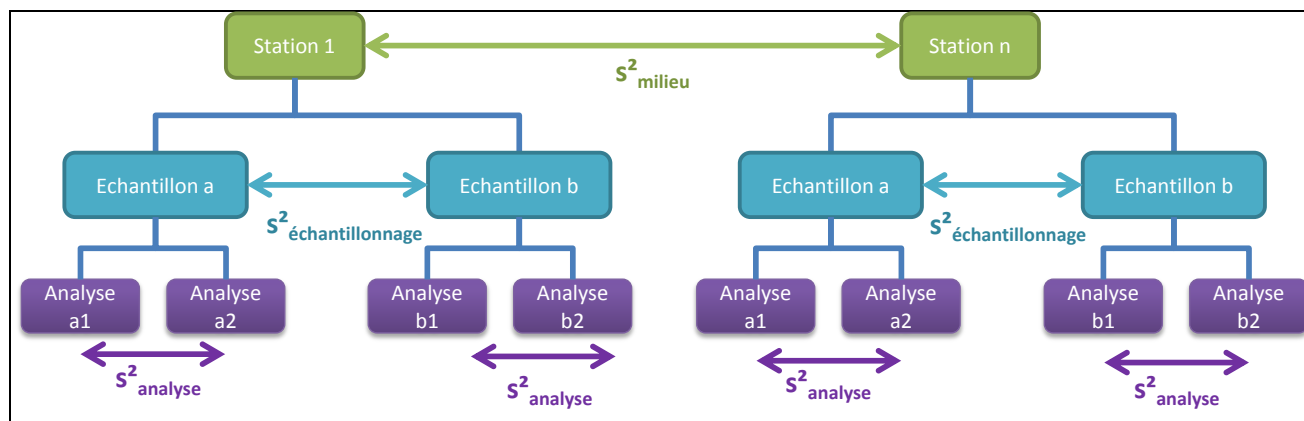


Figure 2 : Schéma de la méthode empirique des doubles échantillons et doubles analyses (s^2 représente la variance) d'après Eurachem (2007). Exemple pour la variabilité inter-stations.

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	% de stations concernées	Sur site		Au laboratoire Nombre d'analyses supplémentaires
			Nombre de prélèvements supplémentaires	Nombre de conditionnement supplémentaires	
A	<p>Prélèvement Analyse</p>	80%	1	1	1
B	<p>Prélèvement Analyse</p>	20%	1	1	2

L'échantillonnage et l'analyse contribuent à la variance de la mesure (s^2_{mesure}). La variance liée à la préparation physique de l'échantillon, à la conservation et au transport peut soit faire partie de l'incertitude de l'échantillonnage ($s^2_{\text{échantillonnage}}$), soit de la variabilité liée à l'analyse (s^2_{analyse}). Il a été fait le choix, pour l'étude sur le bassin Artois Picardie de l'inclure dans 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_{milieu}), ainsi que la part de la variance liée à l'échantillonnage ($s^2_{\text{échantillonnage}}$) dans l'incertitude de mesure :

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

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

Les données issues des plans B (résultats a1, a2 et b) ont été utilisées pour estimer la variance liée à la fidélité de l'échantillonnage et la variance liée à la fidélité des méthodes analytiques

Les données issues des plans A (résultats a et b) et des plans B en considérant un seul résultat analytique (résultats a1 et b) ont été utilisées pour estimer la variance du milieu et la variance de la mesure.

Les plans d'expérience mis en œuvre sur le bassin Artois Picardie et décrits dans le Tableau 1 permettent d'estimer uniquement la composante aléatoire de l'incertitude de mesure, c'est-à-dire la fidélité.

Remarques :

- l'hétérogénéité spatiale locale peut être incluse en effectuant le 2^{ème} prélèvement à 30-50 cm de distance du 1^{er} (de manière aléatoire sur l'ensemble des stations). De même l'hétérogénéité due à une variation temporelle entre les deux prélèvements est incluse
- la campagne d'échantillonnage peut impliquer plusieurs équipes qui se répartissent les prélèvements. Dans ce cas, il peut être nécessaire de tester l'effet préleveur au préalable des campagnes afin de maîtriser les conclusions.
- les analyses au laboratoire doivent être réalisées dans des conditions de répétabilité (même série) et de manière aléatoire (notamment pour la répartition des doubles dans la série).

Analyse statistique des données

Avant tout traitement des données, il est important de réaliser une analyse descriptive, notamment au travers de l'établissement d'histogrammes de distribution afin de mettre en évidence le type de distribution des données. Il est aussi nécessaire de vérifier qu'il n'y a pas de facteurs confondus avec le facteur échantillonnage, comme le facteur préleveur par exemple.

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.

Expression de l'incertitude de mesure

L'incertitude élargie (avec un facteur d'élargissement $k=2$) est calculée comme suit : $U = 2 s$

L'incertitude élargie relative (avec un facteur d'élargissement $k=2$) est calculée comme suit :

$$U (\%) = 100 \times (2 s) / x$$

Avec x étant la valeur du paramètre mesuré.

2.3.2 Quels paramètres ?

La sélection des substances a été réalisée à partir de la liste des substances de l'état chimique et la liste des polluants spécifiques de l'état écologique du bassin Artois Picardie. Elle a aussi porté sur les paramètres supportant la biologie et les paramètres constitutifs (c'est-à-dire les paramètres physico-chimiques).

Une analyse des données a été conduite sur :

- les données 2008 -2011 pour les paramètres physico-chimiques
- les données 2011 pour les substances de l'état chimique et les polluants de l'état écologique.

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

- > 50% pour les paramètres physico-chimiques
- > 20% pour les substances de l'état chimique et écologique

Les paramètres physico-chimiques suivants ont été retenus :

Température, pH, conductivité, oxygène dissous, turbidité, MES, DBO5, DCO, azote Kjeldahl, phosphore total, carbone organique, ammonium, nitrites, nitrates, silice dissoute, orthophosphates, calcium, magnésium, sodium, potassium, chlorures, sulfates, bicarbonates, chlorophylle a, phéopigments.

Les substances de l'état chimique et écologique suivantes ont été retenues:

HAP (benzo(a)pyrène, fluoranthène et naphthalène), métaux (Ni, As, Cu, Cd, Pb et Zn), pesticides (diuron, isoproturon, chlortoluron, 2,4-D et 2,4-MPCA).

2.3.3 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 (Nordtest, 2007).

La sélection de ces stations peut être réalisée de manière aléatoire ou au contraire de manière déterministe en considérant des critères spécifiques telles 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 des paramètres physico-chimiques, d'une part,

et la distribution des substances de l'état chimique et écologique, d'autre part, 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).

L'ACP est une méthode statistique multivariée essentiellement descriptive : son objectif est de présenter sous une forme graphique, le maximum de l'information contenue dans un tableau de multiples variables quantitatives.

Le but des méthodes de classification est de fournir, à partir d'un ensemble d'individus (dont il est possible d'apprécier les proximités ou la dissemblance) une partition en classes, telles que les individus appartenant à une même classe sont proches alors que les individus appartenant à des classes différentes sont éloignés.

Les données considérées pour les paramètres physico-chimiques correspondent aux résultats des suivis entre 2008 et 2011 sur les 203 stations des réseaux de surveillance du bassin Artois Picardie (réseau de contrôle de surveillance RCS, Réseau historique RHAP). En ce qui concerne les substances de l'état chimique et écologique, les données utilisées correspondent aux résultats du suivi de l'année 2011 sur les 83 stations des réseaux de surveillance du bassin Artois Picardie qui sont suivis en micropolluants.

Préparation des données

Une étape préparatoire est indispensable avant de réaliser l'analyse statistique exploratoire des données, car la principale contrainte de ces méthodes réside dans la nécessité de disposer de séries de données complètes.

Ainsi, le remplacement des valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ) est nécessaire afin d'harmoniser les différentes LQ réelles pour chaque paramètre physico-chimique et chaque substance de l'état chimique et écologique retenus. Il a été décidé de les remplacer, d'une manière générale, par la valeur $LQ / 2$.

Regroupement des stations au moyen de l'ACP et de la CAH

La première étape avant toute exploration des données consiste à visualiser les données en utilisant notamment les outils suivants :

- établissement des histogrammes de distribution
- résumé statistique (Tableau 2) pour chaque paramètre physico-chimique et chaque substance de l'état chimique et écologique sélectionnés, incluant le nombre de données, la moyenne générale, l'écart type et le coefficient de variation, les valeurs minimales et maximales, les percentiles (5%, 50% et 95%).

Tableau 2 : Exemple de résumé statistique pour quelques paramètres physico-chimiques (nitrate et silice dissoute) et quelques substances de l'état chimique et écologique (zinc et isoproturon) : effectif, moyenne, écart type, coefficient de variation, minimum, maximum, percentiles 5%, 50 % et 95%.

Paramètre (unité)	Effectif	Moyenne	Ecart type	Coefficient de variation %	Minimum	Maximum	Percentile 5%	Percentile 50% (Médiane)	Percentile 95%
Nitrates (mg(NO ₃)/L)	7070	21,6	13,0	60	0,2	224	3,1	21,8	38,2
Silice dissoute (mg/L)	7053	10,2	4,6	46	0,3	35,4	3,4	9,7	18,9
Isoproturon (µg/L)	939	0,080	0,342	425	0,007	6,42	0,007	0,007	0,340
Zinc (µg/L)	328	5,1	6,9	136	0,45	41,3	0,45	2,6	19,6

Des exemples d'allures de distribution de données sont présentés dans Figure 3.

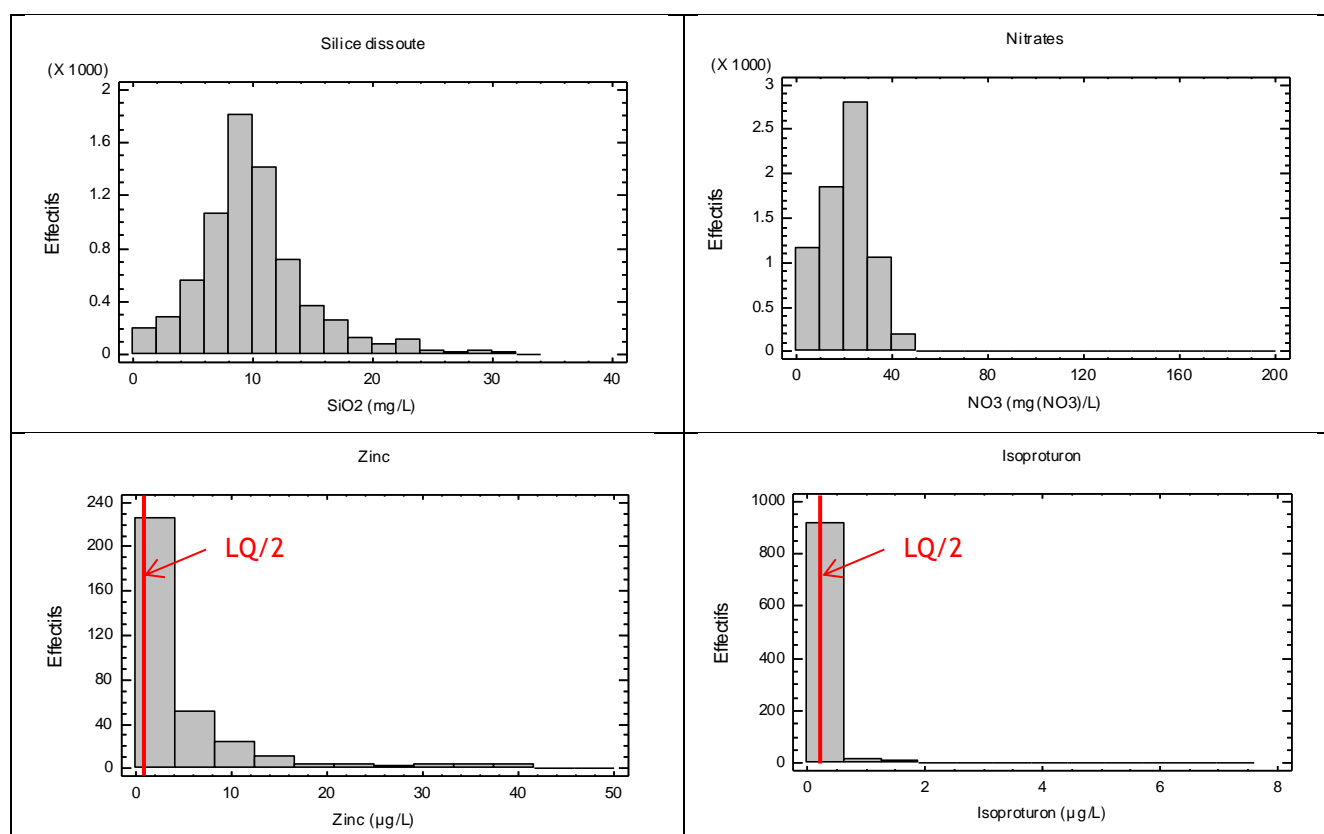


Figure 3 : Exemple d'allure de distribution des données observées pour les nitrates, la silice dissoute, le zinc et l'isoproturon)

L'ACP et la matrice de corrélation des paramètres physico-chimiques montrent qu'il y a une forte relation ($R > 0,9$) entre les chlorures (Cl) et le sodium (Na) qui reflète l'influence maritime dans les apports sur le bassin, le phosphore total (P_{tot}) et les orthophosphates (PO_4), et enfin entre l'ammonium (NH_4) et l'azote Kjeldahl (N_{kj}).

Des corrélations ou anti-corrélations plus faibles ($0,7 < R < 0,9$) existent par ailleurs entre :

- La turbidité (Turb) et les matières en suspension (MES)
- La DBO5 et la DCO, P_{tot} , PO_4 , NKJD et le carbone organique total (COT)
- Le calcium (Ca) et les bicarbonates (HCO_3)
- Les sulfates (SO_4) et les alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Mg), PO_4 , P_{tot}
- L'ammonium (NH_4) et les nitrites (NO_2)

L'ACP et la matrice de corrélation pour les substances de l'état chimique et de l'état écologique montrent qu'il y a une forte relation ($R > 0,8$) entre le diuron et le 2,4-MCPA.

Des corrélations ou anti-corrélations plus faibles ($0,6 < R < 0,8$) existent par ailleurs entre :

- Le benzo(a)pyrène (BaP) et le fluoranthène,
- Le fluoranthène et le zinc (Zn),
- Le nickel (Ni) et le cuivre (Cu),
- L'isoproturon et le chlortoluron,
- L'arsenic (As) et le diuron,
- Le 2,4-D et le 2,4-MCPA.

La CAH des paramètres physico-chimiques a permis de définir 6 classes principales et 15 classes secondaires (sous-classes) qui sont visualisées sur la carte du bassin Artois Picardie (Figure 4) :

- La classe 1 regroupe les stations ayant une composition moyenne pour l'ensemble des paramètres, avec cependant un léger enrichissement en turbidité et matières en suspension. Les secteurs concernés sont principalement les milieux canalisés et certains de leurs affluents (Escaut, Scarpe, Deule, Lys canalisés), les waterings (delta de l'Aa) et enfin les cours d'eau côtiers du Boulonnais.
- La classe 2 correspond aux stations ayant les teneurs les plus faibles en bicarbonates et calcium. Les stations sont situées dans l'Avesnois, secteur du bassin n'appartenant pas à la typologie des tables calcaires mais à celle des Ardennes.
- La classe 3 regroupe les stations très peu impactées par les macropolluants (azote, phosphore et matière organique) et ayant les concentrations en éléments constitutifs les plus faibles. Ces zones les moins impactées du bassin sont la Somme, le canal du Nord et le canal de Saint-Quentin, ainsi que les cours d'eau côtiers Canche et Authie.
- Les classes 4 à 6 correspondent aux stations impactées significativement par un ou plusieurs macropolluants.
- La classe 4 regroupe les stations ayant des concentrations en macropolluants (azote, phosphore et matière organique) significatives tout en restant plus

faibles que celles des stations des classes 5 et 6. Il s'agit des canaux dans leur partie aval (Lys et Deule).

- La classe 5 est caractérisée par des concentrations en éléments constitutifs (Na, Cl, SO₄, Mg, K,...) les plus fortes, correspondant aux stations impactées par des apports d'eaux salées. Les stations de cette classe présentent aussi des teneurs en DCO, DBO et COT importantes.
- La classe 6, regroupe les 2 stations ayant des concentrations en éléments azotés (Nkj, NH₄, NO₂ et NO₃) et matières organiques (DCO, DBO, COT) les plus fortes.
- Les stations des classes 5 et 6 sont situées dans des secteurs atypiques du bassin, tel que le Surgeon (très contaminé et alimenté par une nappe également polluée) et les secteurs proches des ports de Calais et Dunkerque.

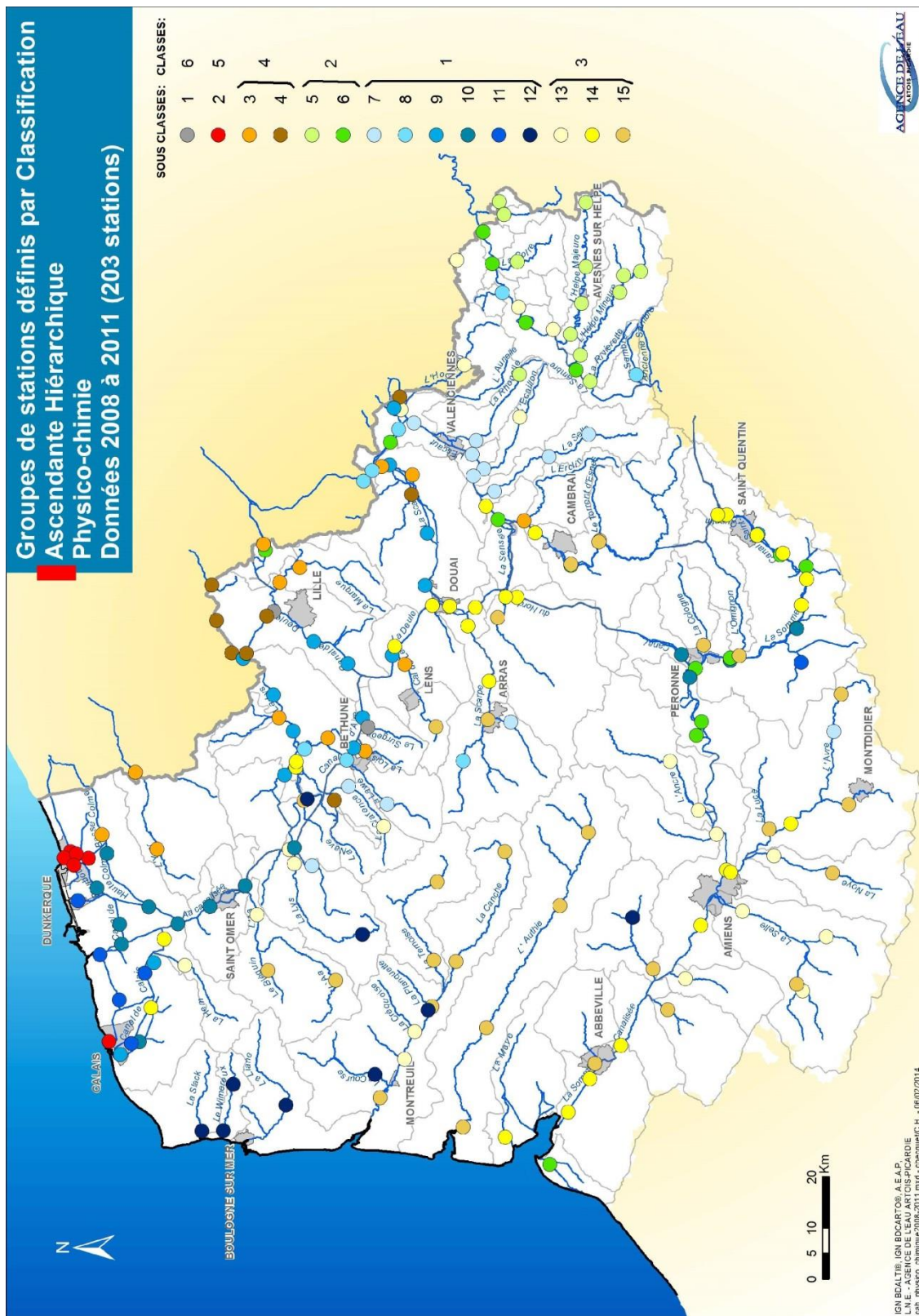


Figure 4 : Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d’eau du bassin Artois Picardie regroupées à partir des résultats de la classification ascendante hiérarchique réalisée avec les moyennes globales 2008-2011 pour les paramètres physico-chimiques sélectionnés.

La CAH pour les substances de l'état chimique et de l'état écologique a permis de définir 7 classes principales qui sont visualisées sur la carte du bassin Artois Picardie (Figure 5) :

- La classe 1 regroupe les 2 stations ayant des teneurs particulièrement fortes en chlortoluron et isoproturon. Il s'agit du Wimereux et de l'Erclin, deux cours d'eau très sensibles et vulnérables aux pressions diffuses.
- La classe 2 correspond aux stations ayant des teneurs importantes en métaux ainsi qu'en diuron et les plus faibles en 2,4 MCPA. Il s'agit essentiellement des canaux, situés en aval des principales agglomérations du bassin.
- La classe 3 regroupe les stations ayant des concentrations en cuivre et 2,4-D légèrement supérieures à la moyenne.
- La classe 4 correspond aux stations ayant des concentrations importantes en benzo(a)pyrène et fluoranthène.
- La classe 5, qui ne comprend qu'une seule station, est particulièrement enrichie en pesticides et arsenic. Elle est située sur l'Yser.
- La classe 6 regroupe les stations ayant les concentrations en substances les plus faibles. Cette classe représente les stations les moins contaminées.
- La classe 7 est caractérisée par des teneurs fortes en fluoranthène et naphthalène, en nickel et zinc principalement. Il s'agit de canaux très impactés par des pollutions historiques en métaux.

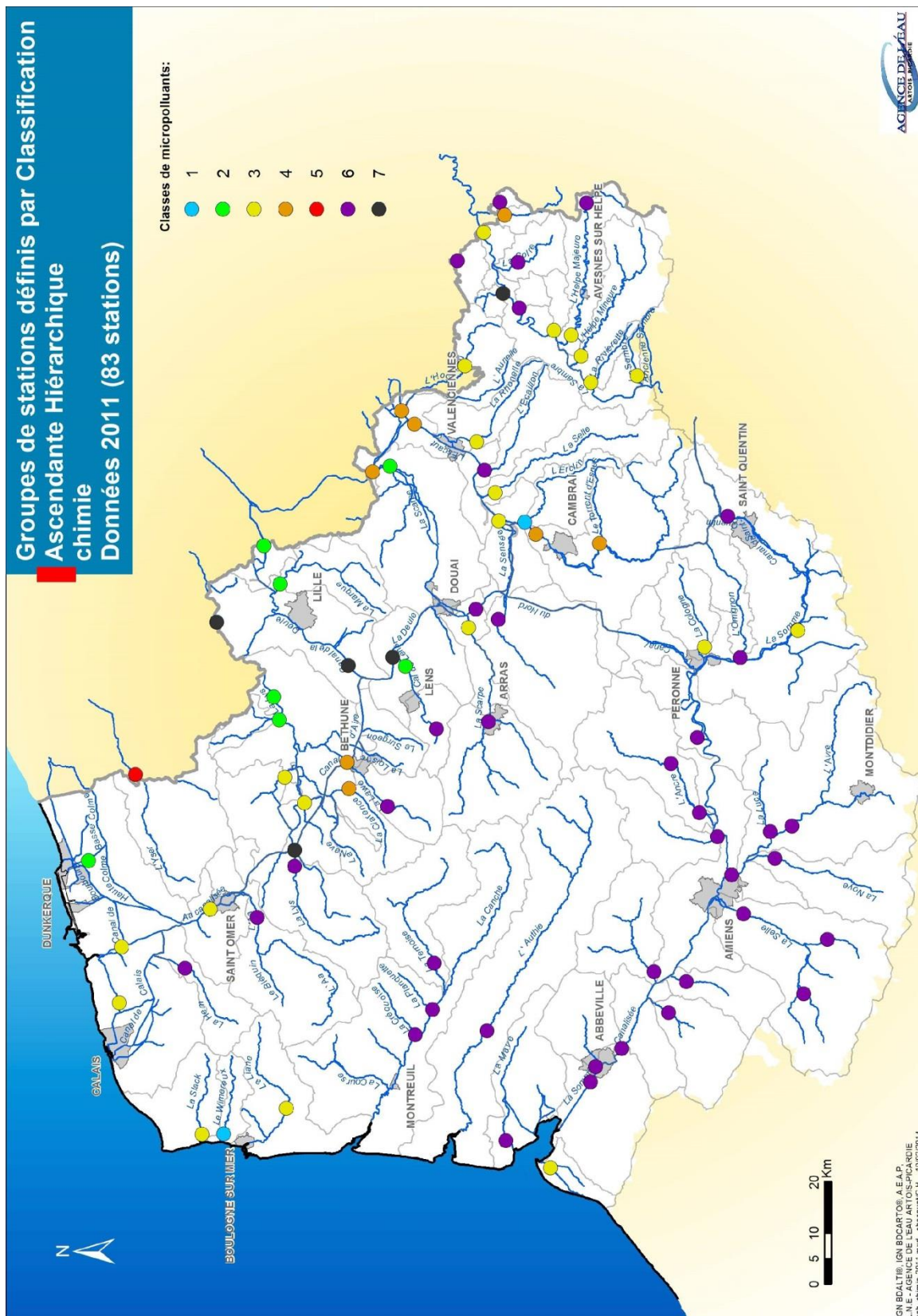


Figure 5 : Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d’eau du bassin Artois Picardie regroupées à partir des résultats de la classification ascendante hiérarchique réalisée avec les moyennes annuelles 2011 pour les substances de l’état chimique et écologique sélectionnées.

Afin de simplifier l'organisation, la logistique et la réalisation de la validation initiale, il a été proposé que (1) les stations sélectionnées pour les paramètres physico-chimiques et les substances de l'état chimique et écologique soient les mêmes et (2) l'ensemble des micropolluants soit analysé pour chaque station. Un nombre de 25 stations a ainsi été retenu, en concertation avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Ces stations sont réparties dans l'ensemble des 7 classes de substances de l'état chimique et écologique et complétées par des stations ayant des concentrations contrastées en nutriments (classes 4 à 6 de la CAH des paramètres physico-chimiques).

Par ailleurs, la répartition des types de prélèvement (à gué, du pont, de la berge) et des types de cours d'eau parmi les 25 stations (soit 12 % des 203 stations des réseaux de surveillance du bassin Artois Picardie) retenues est représentative des stations et des pratiques mises en œuvre sur le bassin Artois Picardie (Figure 6).



Figure 6 : Exemple de la diversité des stations sélectionnées pour l'étude de validation initiale

La liste des stations concernées, ainsi que les caractéristiques telles que le type de prélèvement (à gué, du pont, de la berge) et le type de plan pour les doubles échantillons (A ou B), se trouvent dans le Tableau 3. Les stations sélectionnées sont aussi illustrées sur la Figure 7.

L'estimation de l'incertitude inclut ainsi la variabilité liée au type de prélèvement réalisé sur l'ensemble des stations sélectionnées.

Tableau 3 : Liste des stations retenues pour la validation initiale pour les paramètres physico-chimiques et les substances de l'état chimique et écologique sélectionnées. Le type de campagne (spatiale et temporelle), le type de plan pour les doubles échantillons (A et B) et le type de prélèvement (à gué, du pont, de la rive) sont renseignés

Code WISE / SANDRE station	Cours d'eau et commune	Physico-chimiques et polluants		Type de plan	Type de prélèvement
		Spatial	Temporel		
FRB2R01002100	LA FLAMENNE À MAUBEUGE (59)	x	x	A	pont
FRB2R01009700	LA THURE À BERSILLIES L'ABBAYE (BELGIQUE)	x		A	à gué
FRAR01010000	L'ESCAUT RIVIÈRE À CRÉVECOEUR SUR ESCAUT (59)	x		A	à gué
FRAR01012000	L'ESCAUT CANALISÉ À ESWARS (59)	x		A	pont
FRAR01016000	L'ESCAUT CANALISÉ À FRESNES SUR ESCAUT (59)	x	x	B	rive
FRAR01023000	L'ERCLIN À IWUY (59)	x		B	à gué
FRAR01029000	LA RHONELLE À FAMARS (59)	x		A	à gué
FRAR01032000	L'HOGNEAU À THIVENCELLES (59)	x		B	pont
FRAR01041000	LA SCARPE CANALISÉE À NIVELLES (59)	x		A	rive
FRAR01051000	L'ESPIERRE À WATTRELOS (59)	x	x	A	pont
FRAR01056000	LA LYS CANALISÉE À ERQUINGHEM/LYS (59)	x		A	rive
FRAR01059000	LA LYS CANALISÉE À WERWICQ (59)	x	x	A	pont
FRAR01063900	LE CANAL D AIRE A LA BASSÉE À AIRE SUR LA LYS (62)	x	x	A	rive
FRAR01064000	LE SURGEON À CAMBRIN (62)	x	x	A	pont
FRAR01069000	LA CLARENCE À CHOCQUES (62)	x		A	pont
FRAR01072000	LA LAWE À ESSARS (62)	x		A	pont
FRAR01075000	LA BECQUE DE STEENWERCK À STEENWERCK (59)	x		B	pont
FRAR01078000	LA DEULE CANAL À COURRIÈRES (62)	x	x	A	rive
FRAR01079000	LA DEULE CANAL À DON (59)	x		B	rive
FRAR01083000	LE CANAL DE LENS À HARNES (62)	x	x	A	pont
FRAR01089000	L'YSER À BAMBECQUE (59)	x	x	B	pont
FRAR01091000	LE WIMEREUX À WIMILLE (62)	x	x	B	à gué
FRAR01108000	LE CANAL DE BERGUES À CAPPELLE LA GRANDE (59)	x		A	pont
FRAR01119000	LA SOMME RIVIÈRE À OFFOY (80)	x	x	B	pont
FRAR01140900	LE CANAL DE CAYEUX À CAYEUX SUR MER (80)	x	x	A	pont

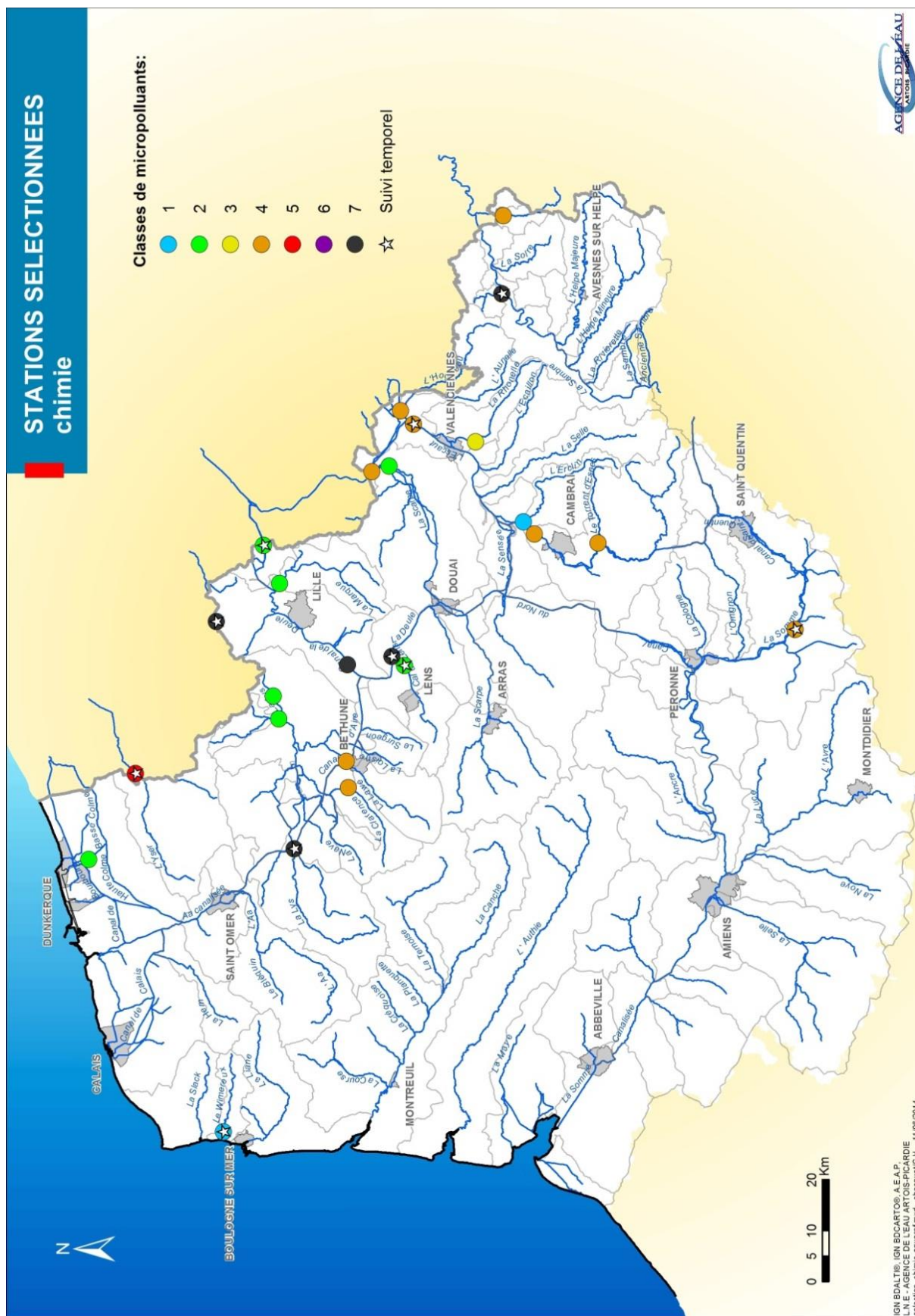


Figure 7 Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d’eau du bassin Artois Picardie sélectionnées pour l’étude de validation initiale, regroupées à partir des résultats de la classification ascendante hiérarchique réalisée avec les moyennes annuelles 2011 pour les substances de l’état chimie et écologique sélectionnées

2.3.4 Quelle stratégie pour évaluer la variabilité du milieu ?

La variabilité du milieu peut être spatiale et/ou temporelle. Les 2 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 les contributions de la chaîne de mesure (variabilité de la mesure) et du milieu et la variabilité globale, tout en maîtrisant le coût associé, il a été proposé de réaliser :

- 2 campagnes avec 25 stations correspondant à 8-12 % de l'ensemble des stations du bassin, comme recommandé par le guide Nordtest (2007) afin d'intégrer la variabilité spatiale de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin Artois-Picardie dans 2 conditions hydrologiques différentes (campagnes spatiales) ;
- 3 campagnes supplémentaires aux précédentes, avec un nombre réduit de 12 stations, afin de prendre en compte les variations temporelles de la qualité de l'eau (campagnes temporelles). Les 12 stations des campagnes temporelles ont été sélectionnées parmi les 25 stations des campagnes spatiales. Ainsi, la variabilité temporelle de la qualité de l'eau a été estimée au moyen de 5 campagnes.

Les plannings des campagnes temporelles et spatiales ont été établis en répartissant au mieux la charge de travail supplémentaire générée par les doubles :

- étalement sur 2 mois pour chaque campagne
- 1, et au maximum 2, doubles échantillons par jour et par équipe de préleveurs

Dans le Tableau 4 est résumée la planification de la validation initiale sur une année hydrologique, de septembre 2014 à août 2015.

Tableau 4 : Planification de la validation initiale d'octobre 2014 à aout 2015

Mois / année	Type de campagne	Nombre de stations concernées
Septembre / Octobre 2014	Temporel	12
Novembre / Décembre 2014	Temporel	12
Avril / Mai 2015	Spatial	25
Juin 2015	Temporel	12
Juillet / Aout 2015	Spatial	25

Le nombre d'échantillons et d'analyses supplémentaires générés par l'étude de validation initiale est résumé dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Nombre d'échantillons supplémentaires et d'analyses supplémentaires générés pour la validation initiale pour les paramètres physico-chimiques et les substances de l'état chimique et écologique sélectionnées

Ensemble des paramètres sélectionnés	Campagnes spatiales	Campagnes temporelles
Nombre de stations	25	12
Fréquence de suivi (nombre de campagnes par an)	2	3
Nombre de stations / plan A	17	8
<i>Nombre d'échantillons supplémentaires</i>	34	24
<i>Nombre d'analyses supplémentaires</i>	34	24
Nombre de stations / plan B	8	4
<i>Nombre d'échantillons supplémentaires</i>	16	12
<i>Nombre d'analyses supplémentaires</i>	32	24
Nombre total d'échantillons supplémentaires	50	36
Nombre total d'analyses supplémentaires	66	48

2.3.5 Quels protocoles ?

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

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

- Sur le terrain, réaliser 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, réaliser un second prélèvement d'eau indépendant du premier au même endroit, avec la même méthode et dans un très court temps. Le second échantillon est ensuite 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 50 cm du premier.

Les deux échantillons indépendants sont transportés et analysés dans les mêmes conditions.

2.3.6 Quel processus de validation de la conception de l'étude ?

La conception de l'étude de validation initiale a été réalisée en concertation avec l'Agence de l'Eau Artois Picardie par le biais de réunions et échanges. Le rôle de l'Agence de l'Eau et d'Aquaref est détaillé dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Rôle de l'Agence de l'Eau Artois Picardie et d'Aquaref lors de la conception de l'étude de validation initiale

Agence de l'eau Artois Picardie	AQUAREF
Transmission des données historiques	Analyse des données et proposition d'une liste de paramètres et de substances
Validation de la liste de paramètres et de substances	Proposition d'un regroupement de stations
Sélection des stations	
Transmission des plannings mensuels des campagnes	Proposition d'un planning intégrant les contraintes logistiques et pratiques et des protocoles des doubles échantillons indépendants
Validation de la démarche et des plannings	
Définition du format d'échange des données et nomenclatures associées	

3 REALISATION DE LA VALIDATION INITIALE (ETAPE 4)

3.1 MISE EN OEUVRE

3.1.1 Planification et organisation

La surveillance des masses d'eau actuelle pour l'ensemble du bassin Artois-Picardie est réalisée par le laboratoire CAR accrédité pour les prélèvements, et par les laboratoires CAR et CARSO accrédités pour les analyses. Les laboratoires CAR et CARSO disposent d'une accréditation et d'un agrément du Ministère de l'Environnement pour les paramètres sélectionnés.

Deux équipes de préleveurs sont en charge des opérations d'échantillonnage et de mesures *in situ* ou sur site. Exceptionnellement, une équipe supplémentaire peut intervenir.

Une réunion a été organisée par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et Aquaref avec les équipes de préleveurs du laboratoire CAR et les responsables d'analyses des laboratoires CAR et CARSO, pour présenter l'étude et organiser son déroulement de septembre 2014 à août 2015.

Un accompagnement des opérateurs de prélèvement par Aquaref a été réalisé sur chaque station afin de vérifier la bonne mise en œuvre de la réalisation des doubles échantillons et par la même occasion, faire une reconnaissance par Aquaref des stations.

Un support plastifié décrivant le protocole à mettre en œuvre pour réaliser les doubles échantillons a été fourni à chaque équipe de préleveurs.

Lors des visites d'accompagnement et de reconnaissance d'Aquaref sur le terrain, une bonne intégration des consignes spécifiques à cette étude de la part des préleveurs a été observée. Des pratiques très variables ont été cependant mises en évidence entre les opérations d'échantillonnage mises en œuvre dans le cadre de

la surveillance des masses d'eau par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (réseaux RCS, RCO ou RHAP), et dans le cadre de cette étude Aquaref, notamment sur la méthodologie d'acidification du flacon destiné à l'analyse de l'azote kjeldahl (Nkj) et la demande chimique en oxygène (DCO).

Un bilan et un retour d'expérience après les deux premières campagnes temporelles ont été réalisés avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, Aquaref, les équipes de préleveurs du laboratoire CAR et du laboratoire CARSO afin de pointer les différences observées et de demander au laboratoire de mettre en place des actions correctives.

L'interface entre les différents intervenants (Aquaref, AEAP, Laboratoires) est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Interfaces, échanges entre Aquaref, l'agence de l'eau Artois Picardie et les laboratoires CAR et CARSO

Aquaref	Agence de l'Eau Artois Picardie	Laboratoires CAR et CARSO
	Interface entre Aquaref et les laboratoires	
Prise en charge du volet Prélèvement	Prise en charge du volet analytique	Proposition de flacons (type identique au prélèvement AEAP et volume adapté selon le plan A/B), glacière dédiée
Définition des conditions d'analyse des doubles échantillons (conditions de répétabilité et ordre aléatoire)		Faisabilité OK
	Transmission des fiches stations sélectionnées	
Accompagnement sur le terrain et fourniture d'un support plastifié présentant les protocoles à mettre en oeuvre	Accompagnement sur le terrain	
REX à mi-parcours sur les difficultés et les problèmes rencontrés		REX à mi-parcours sur les difficultés et les problèmes rencontrés
Planification 2015 en prenant en compte le REX sur 2014		
	Echange de données : définition du format d'échange : excel simplifié avec le champ commentaire pour distinguer les doublons (codification définie : a, a1/a2)	Double échantillon est considéré comme un nouveau point : code CAN spécifique Bancaisation du double échantillon avec l'heure de prélèvement différent (15 mn)
	Transfert des données à Aquaref	Transfert des données à Aquaref

3.1.2 Méthodologie de traitement des données

Un certain nombre d'échantillons n'a pas pu être analysé pour différentes raisons :

- Problème de transport des glacières (perte de glacière par le transporteur, délai non respecté ...)

- Substances de l'état chimique et écologique non prévues dans le cadre des stations du réseau RHAP en 2014
- Cations et anions majeurs non prévus sur certaines stations en 2014

Ceci a donc généré un nombre de données manquantes pour certains paramètres, entre 0 et 25 (soit entre 0 % et 12 % des données) selon le paramètre sur un total de 200 résultats analytiques. Ces données manquantes concernent uniquement l'année 2014. En effet, des actions correctives ont été mises en place en 2015 ce qui a permis de n'avoir aucune donnée manquante en 2015.

Les paramètres physico-chimiques ont un pourcentage d'occurrence supérieur à 89 %. Le critère de 50% d'occurrence minimum retenu pour la sélection des paramètres est donc respecté. Pour les substances de l'état chimique et de l'état écologique, le pourcentage d'occurrence est compris entre 14 % et 100 %. Le critère de 20% de taux de quantification minimum retenu pour la sélection de ces paramètres est respecté sauf pour le chlortoluron. Cependant, pour certains micropolluants ce taux est inférieur à 50 %, ce qui peut poser des difficultés d'interprétation : cadmium, plomb, chlortoluron, isoproturon et naphtalène.

Pour la suite de l'étude, les valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ) ont été remplacées par la valeur LQ/2.

Afin de visualiser les données, une analyse descriptive a été réalisée (histogrammes de distribution et résumés statistiques) pour les concentrations mesurées dans les échantillons doublés (prélèvement Aquaref, analyse a ou a1 pour le plan A et le plan B, voir le Tableau 1 pour la nomenclature) et pour les écarts entre les doubles échantillons (prélèvement Aquaref, analyse a ou a1 pour le plan A et le plan B, et prélèvement AEAP, analyse b)

3.2 ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURE

Prérequis

Deux blancs terrain ont été réalisés par deux équipes de préleveurs et sur deux stations en juin 2015, conformément au protocole défini dans le fascicule de documentation FD T90-524 et résumé en Annexe I, sur la station 59000 (Equipe A) et 12000 (Equipe B).

Les résultats confirment l'absence de contamination en métaux, pesticides et HAP dans les blancs terrain.

Méthodologie de traitement des données retenue

Au vu de la distribution souvent non normale des écarts de concentration observés entre les doubles prélèvements, le choix a été fait de réaliser une RANOVA plutôt qu'une ANOVA classique, comme recommandé par Rostron et Ramsey (2012). Le logiciel développé par l'Analytical Method Committee de la Royal Society of Chemistry du Royaume Uni, RANOVA2, a été utilisé car particulièrement bien adapté aux deux plans A et B mis en œuvre dans cette étude.

Pour les 7 substances pour lesquelles le pourcentage d'occurrence est inférieur à 50 % (cadmium, plomb, chlortoluron, diuron, isoproturon, 2,4-D et naphtalène), la

RANOVA a été réalisée en excluant les stations pour lesquelles l'ensemble des concentrations est inférieur à la limite de quantification.

Un exemple de RANOVA pour l'ammonium pour les données du plan B est présenté pour illustration dans le Tableau 8. Le Tableau 8 permet d'estimer le rapport entre la variance de la mesure et la variance globale, l'incertitude de mesure élargie ainsi que la contribution échantillonnage et analytique par rapport à l'incertitude de mesure.

Tableau 8 : RANOVA de la concentration en ammonium pour l'ensemble des doubles échantillons ayant suivi un plan B intégrant la variabilité spatiale et temporelle des cours d'eau : estimation de la variance milieu, de la variance mesure et de la contribution de l'échantillonnage et de l'analyse à la variance mesure

Ammonium	Toutes campagnes				Nombre de données : 28
Moyenne robuste (mg/L NH4)	0.33817				
	<u>Milieu</u>	<u>Echantillonnage</u>	<u>Analyse</u>	<u>Mesure</u>	
Ecart type (mg/L NH4)	0.27372	0.0053221	0.0065556	0.0084439	
% de la variance globale	99.90	0.04	0.06	0.10	
Incertitude élargie relative (k = 2) en %		3.15	3.88	4.99	

Les résultats obtenus à partir de la RANOVA, pour l'exemple de l'ammonium, sont :

- Rapport entre la variance de la mesure et la variance globale : **0.10 %**
- Incertitude de mesure relative élargie (k = 2) : **4.99 %**
- Incertitude de mesure relative élargie (k = 2) liée à l'échantillonnage : **3.15 %**
- Incertitude de mesure relative élargie (k = 2) liée à l'analyse : **3.88 %**
- Calcul de la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure : **40 %**
(comme étant le rapport entre le % de la variance échantillonnage, soit 0,04, et le % de la variance mesure, soit 0,10)

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 avec les données (1) des deux campagnes spatiales (25x2 données), (2) des 5 campagnes temporelles pour les 12 stations concernées (12x5 données) et (3) de l'ensemble des campagnes (25x2 + 12x3 données). Elle a aussi été estimée pour quelques paramètres à l'échelle d'une station pour les 12 stations qui ont eu 5 prélèvements en double sur une année.

Les plans d'expérience mis en œuvre sur le bassin Artois Picardie permettent d'estimer uniquement la composante aléatoire, c'est-à-dire à la fidélité, de l'incertitude de mesure. Cette approche, comme décrite dans le guide Eurachem (2007), permet ainsi une comparaison des contributions aléatoires à l'incertitude échantillonnage et l'incertitude analytique. Par ailleurs, la prise en compte de l'incertitude analytique estimée par les laboratoires d'analyse CAR et CARSO peut engendrer une sous-estimation importante de l'estimation de la contribution de l'échantillonnage car cette incertitude analytique est très souvent maximisée afin d'intégrer différents facteurs comme le niveau de concentration, différentes

matrices etc. Le choix dans cette étude a été fait de ne pas intégrer l'incertitude analytique fournie par le laboratoire.

- Incertitude de mesure à l'échelle du bassin Artois Picardie

Les amplitudes des incertitudes de mesure sont résumées pour l'ensemble des paramètres physico-chimiques sélectionnés à l'exception des mesures in situ (Tableau 9) et pour les substances de l'état chimique et de l'état écologique (Tableau 10).

Les plus fortes incertitudes relatives élargies de mesure sont observées pour la chlorophylle a, les phéopigments, le BaP et le fluoranthène, avec des valeurs supérieures à 40 %. Les incertitudes élargies sont comprises entre 20% et 40 % pour les matières en suspension, la turbidité et le zinc, et entre 10 et 20 % pour la DCO, DBO5 et l'azote Kjeldhal, le cuivre, le naphthalène et les pesticides à l'exception de l'isoproturon. Pour les autres paramètres, l'incertitude élargie est inférieures à 10 %.

Tableau 9 : Classification des paramètres physico-chimiques selon l'incertitude de mesure relative élargie (k=2). Les gammes d'incertitude de mesure correspondent au minimum et maximum observés en considérant les incertitudes obtenues pour les campagnes spatiales, les campagnes temporelles et l'ensemble des campagnes

Paramètre	Unité	Concentration moyenne robuste*	Incertitude relative de mesure élargie (k = 2)
Phéopigments	µg/L	7,7	38 % - 60 %
Chlorophylle a	µg/L	5,9	37 % - 71 %
MES	mg/L	12,6	23 % - 31 %
Turbidité	NFU	10,8	17 % - 30 %
DBO5	mg/L O2	3,7	17 % - 20 %
DCO	mg/L O2	15,1	12 % - 18 %
Azote Kjeldhal	mg/L N	1,4	10 % - 19 %
Phosphore total	mg/L P	0,33	6,0 % - 11 %
COT	mg/L C	5,1	6,2 % - 7,9 %
COD	mg/L C	4,6	5,6 % - 7,5 %
Ammonium	mg/L NH4	0,83	4,7 % - 7,7 %
Sodium	mg/L	44,9	4,7 % - 5,4 %
Nitrates	mg/L NO3	20,5	3,6 % - 6,0 %
Silicates dissous	mg/L SiO2	10,7	2,2 % - 4,9 %
Phosphates	mg/L PO4	0,67	1,6 % - 4,0 %
Nitrites	mg/L NO2	0,38	2,9 % - 3,2 %
Potassium	mg/L	8,3	2,7 % - 3,2 %
Magnésium	mg/L	10,3	2,2 % - 3,0 %
Sulfates	mg/L SO4	65,3	1,4 % - 1,9 %
Chlorures	mg/L	69,3	1,2 % - 2,0 %
Calcium	mg/L	119	0,1 % - 4,0 %

*la moyenne robuste permet de calculer une moyenne en considérant toutes les données, y compris les valeurs extrêmes en minimisant leur poids dans ce calcul

Tableau 10 : Classification des substances de l'état chimique et de l'état écologique selon l'incertitude de mesure relative élargie (k=2). Les gammes d'incertitude de mesure correspondent au minimum et maximum observés en considérant les incertitudes obtenues pour les campagnes spatiales, les campagnes temporelles et l'ensemble des campagnes

Substances	Unité	Concentration moyenne robuste**	Incertitude relative de mesure élargie (k = 2)
BAP	µg/l	0,005	84 % - 104 %
Fluoranthène	µg/l	0,015	59 % - 81 %
Zinc	µg/l	7,8	33 % - 64 %
Chlortoluron*	µg/l	0,018	17 % - 28 %
2,4 D*	µg/l	0,023	16 % - 26 %
2,4 MCPA*	µg/l	0,041	11 - 28 %
Naphtalène*	µg/l	0,0067	17 %
Cuivre	µg/l	0,75	13 % - 17 %
Arsenic	µg/l	1,38	9 % - 16 %
Diuron*	µg/l	0,029	9 % - 11 %
Nickel	µg/l	2,62	5,5 % - 19 %
Isoproturon*	µg/l	0,024	4,3 % - 5,7 %
Cadmium*	µg/l	0,030	-

*pour ces substances le nombre de données est plus faible

**la moyenne robuste permet de calculer une moyenne en considérant toutes les données, y compris les valeurs extrêmes en minimisant leur poids dans ce calcul

- Incertitude de mesure à l'échelle de la station

Les incertitudes relatives élargies de mesure estimées à l'échelle de la station montrent que pour certaines stations elles sont relativement élevées selon le paramètre physico-chimique ou la substance considérée(e).

Par exemple, pour la chlorophylle a, 8 stations sur 12 présentent une incertitude de mesure relative élargie supérieure à 50 %.

Pour le BaP, 9 stations ont une incertitude de mesure relative comprise entre 67 % et 200 %, quel que soit le niveau de concentration moyen.

Pour le Zn, 3 stations ont une incertitude relative comprise entre 55% et 130 % pour des moyennes robustes supérieures à 4 µg/L, les 3 autres stations caractérisées par une incertitude de mesure relative importante (entre 78 % et 250 %) ont une moyenne robuste inférieure à 4 µg/L.

Contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure à l'échelle du bassin

Les paramètres étudiés ont été classés selon l'importance de la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure (Tableau 11 et Tableau 12).

Les paramètres physico-chimiques dont la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure est dominante (contribution supérieure à 65 %) dans tous les cas (campagnes spatiales, campagnes temporelles et toutes campagnes) sont les nitrites, la turbidité et le calcium. Lors des campagnes spatiales, l'ammonium, les nitrates et le sodium présentent aussi une contribution de l'échantillonnage significative (supérieure à 65 %).

Pour les nitrites, il est recommandé de bien remplir les flacons à ras bord afin de limiter leur oxydation. Pour le calcium, afin de minimiser la précipitation du calcium pendant le conditionnement et le transport, une acidification pourrait être réalisée sur site. Enfin pour la turbidité, ce paramètre étant non conservatif, la mesure devrait être réalisée sur site et non au laboratoire.

A l'opposé, les paramètres comme la chlorophylle a, les phéopigments, le magnésium, le potassium ont une contribution de l'échantillonnage inférieure à 35 % dans tous les cas. Les paramètres de matières organiques (COD, COT, DCO et DBO5), l'azote Kjeldhal, les composés phosphorés et les silicates ont en général une contribution de l'échantillonnage et de l'analyse équivalente, avec de temps en temps une contribution analytique dominante.

En ce qui concerne la chlorophylle a et les phéopigments, il est primordial d'améliorer le protocole analytique afin de diminuer l'incertitude analytique. Par ailleurs, la filtration des échantillons, réalisée au laboratoire 24h après le prélèvement, est une étape critique dans l'analyse de ces paramètres sensibles à la lumière ambiante. Un point d'amélioration est de réaliser cette filtration sur site.

Tableau 11 : Classification des paramètres physico-chimiques sélectionnés selon l'importance de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure (toutes campagnes confondues)

Contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure	Paramètres physico-chimiques
> 65 %	NO2, Turb, Ca, NO3
35 % < x ≤ 65%	NH4, NTK, Ptot, MES, COD, DBO5, SO4, Na, silicates
≤ 35%	PO4, COD, DCO, Cl, chlorophylle a, phéopigments, Mg, K

Concernant les substances de l'état chimique et de l'état écologique, la contribution de l'échantillonnage est en générale dominante pour le fluoranthène et parfois le zinc. Pour les autres substances les contributions de l'échantillonnage et de l'analyse sont en général équilibrées ou avec une dominance analytique.

Tableau 12 : Classification des substances de l'état chimique et de l'état écologique sélectionnées selon l'importance relative entre la variance liée à l'analyse et celle liée au prélèvement pour l'ensemble des campagnes

Contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure	Substances chimiques (toutes campagnes)
> 65 %	Fluoranthène
35 % < x ≤ 65%	As, Cu, Zn, BaP, Isoproturon
≤ 35%	Ni, 2,4-MCPA

4 ADEQUATION DES PROTOCOLES D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE (ETAPE 5)

L'objectif défini pour valider les protocoles mis en œuvre est que la variance de la mesure n'excède pas 20 % de la variance globale.

A l'échelle du bassin Artois Picardie

En considérant l'ensemble des données sur les doubles échantillons, la variance de mesure est inférieure à 1 % de la variance globale pour la grande majorité des paramètres physico-chimiques et des substances de l'état chimique et de l'état écologique (Tableau 13). Elle est comprise entre 1 et 5 % pour les matières en suspension, la turbidité, la DCO, la DBO5, le cuivre, le zinc, le chlortoluron et le naphtalène.

Tableau 13 : Classification des paramètres selon l'importance relative entre la variance liée à la mesure et la variance globale pour l'ensemble des campagnes de mesure

Rapport de la variance mesure sur la variance globale	Paramètres
> 20 %	Benzo(a)pyrène
5 % < x ≤ 20 %	Chlorophylle a, Phéopigment, Fluoranthène
1 % < x ≤ 5%	MES, turbidité, DCO, DBO5, Cu, Zn, Chlortoluron, Naphtalène
≤ 1%	NH4, NO2, NO3, NTK, PO4, Ptot, COD, COT, Cl, SO4, Ca, Mg, Na, K, Silicates, As, Cd, Ni, Pb, 2,4-D, 2,4-MPCA, Diuron, Isoproturon

Pour les paramètres comme la chlorophylle a, les phéopigments et le fluoranthène, ce rapport de variance est compris entre 5 et 20 %. Enfin, pour le BaP, ce rapport est supérieur à 20 %.

Ainsi, les protocoles d'échantillonnage et d'analyse mis en œuvre sur le bassin Artois Picardie, protocoles basés sur des référentiels normatifs (FD T 90-523-1), sont bien adaptés pour l'ensemble des paramètres sélectionnés, à l'exception du

BaP. La variance de la mesure pour le BaP ne permet pas de voir correctement les variations du milieu.

Des efforts pour diminuer l'incertitude de mesure sur le BaP sont donc nécessaires à la fois sur le terrain et au laboratoire. Par exemple, sur le terrain, il s'agit de s'assurer de l'homogénéisation de l'échantillon lors du remplissage fractionné des flacons pour un prélèvement du pont ou de la berge (cf prFD T90-523-1).

Par ailleurs, pour la chlorophylle a, les phéopigments et le fluoranthène une vigilance doit être maintenue afin de respecter l'objectif fixé.

A l'échelle de la station

Cette analyse a été aussi réalisée pour quelques paramètres à l'échelle d'une station pour les 12 stations qui ont eu 5 prélèvements en double sur une année. Les rapports entre la variance de la mesure et la variance globale à l'échelle de la station sont regroupés dans le Tableau 14 pour quelques paramètres physico-chimiques et dans le Tableau 15 pour quelques substances de l'état chimique et de l'état écologique.

Tableau 14 : Rapport entre la variance mesure et la variance globale à l'échelle de la station pour quelques paramètres physico-chimiques (vert : rapport < 10%, orange : rapport entre 10 % et 20% et rouge : rapport > 20%)

Station	Ammonium	Carbone organique dissous	Nitrites	Phosphore total	Turbidité	Chlorophylle a
02100	0,5%	1,6%	0,03%	0,6%	5,4%	13%
16000	1,4%	28%	47%	6,9%	2,3%	24%
51000	1,8%	4,2%	1,9%	0,7%	11%	3,0%
59000	0,8%	4,1%	0,3%	0,5%	100%	0,4%
63900	1,4%	5,9%	0,6%	32%	98%	31%
64000	2,0%	11%	0,1%	2,8%	2,2%	50%
78000	1,7%	6,6%	0,4%	0,4%	5,7%	44%
83000	19%	3,8%	3,1%	7,7%	29%	1,4%
89000	0,5%	1,5%	0,5%	1,1%	0,9%	14%
91000	24%	6,5%	0,5%	0,8%	2,3%	2,8%
119000	0,6%	5,8%	1,1%	28%	18%	65%
140900	0,0%	4,3%	0,3%	12%	3,7%	0,2%

Tableau 15 : Rapport entre la variance mesure et la variance globale à l'échelle de la station pour quelques substances de l'état chimique et de l'état écologique (vert : rapport < 10%, orange : rapport entre 10 % et 20% et rouge : rapport > 20%)

Station	Zn	Isoproturon	Benzo a Pyrène
02100	9,9%		100%
16000	100%	1,6%	100%
51000	0,5%		36%
59000	1,1%	2%	100%
63900	0,4%		100%
64000	18%		12%
78000	38%		9,2%
83000	100%	0%	4,4%
89000	37%	0%	69%
91000	96%		53%
119000	19%		62%
140900	84%		0,1%

Pour l'isoproturon, seules 4 stations sont exploitables du fait du nombre important de données inférieures à la LQ pour les 8 autres : 16000 (l'Escaut canalisée à Fresnes), 59000 (la Lys canalisée à Werwicq), 83000 (le canal de Lens à Harnes) et 89000 (l'Yser à Bambecque).

Cependant certains des rapports supérieurs à 20 % peuvent s'expliquer par des niveaux très faibles en concentration et/ou des variations temporelles très faibles :

- La concentration moyenne en ammonium de la station 91000 est relativement faible et varie peu.
- Deux prélèvements sur 5 présentent des écarts importants en nitrites entre les doubles échantillons pour la station 16000.
- Les concentrations mesurées en phosphore total à la station 63900 sont relativement stables dans le temps (0,20 à 0,24 mg/L P). Pour la station 119000, les concentrations sont aussi peu variables dans le temps mais sont aussi très faibles (0,066 à 0,15 mg/L P).
- Les variations dans le temps de concentration en chlorophylle a sont faibles pour les stations 64000, 78000 et 119000. Ce n'est pas le cas pour les stations 16000 et 63900.
- Les niveaux de concentration en zinc sont très faibles et varient peu (moyennes robustes entre 1 et 4 µg/L) pour les stations 89000, 91000 et 140900.
- Les niveaux de concentration en BaP sont très faibles, voire proches de la limite de quantification pour les stations 02100, 51000, 89000 et 91000. Pour 4 autres stations (16000, 59000, 63900 et 119000), les concentrations moyennes robustes sont largement supérieures à la limite de quantification (entre 0,004 et 0,009 µg/L).

En ce qui concerne la turbidité, les stations 59000 (la Lys canalisée à Werwicq), 63900 (le canal de la Bassée à Aire sur la Lys) et 83000 (le canal de Lens à Harnes) sont des rivières canalisées sur lesquelles un nombre important de péniches naviguent engendrant une remise en suspension très fréquente des sédiments et

par conséquent des niveaux de turbidité élevés pouvant expliquer les rapports entre variance mesure et variance globale observés.

Cette analyse à l'échelle de la station montre que dans certains cas, et notamment pour la chlorophylle a, le zinc et le BaP le critère de 20 % du rapport entre la variance de la mesure et la variance globale n'est pas souvent respecté. Pour les stations ayant des variations faibles de concentration (variabilité temporelle faible), ces résultats montrent que les protocoles de prélèvement et/ou d'analyse ne sont pas toujours adaptés dans ce cas.

5 CONCLUSION

Afin d'assurer la maîtrise des opérations d'échantillonnage (jusqu'au laboratoire d'analyse), la mise en œuvre de contrôles qualité pour l'échantillonnage, le conditionnement et le transport des échantillons a été proposé pour le programme de surveillance de la qualité des cours d'eau sur le bassin Artois Picardie.

L'objectif était de disposer d'informations objectives permettant de garantir et 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.

Ce programme de contrôles qualité a reposé à la fois sur une validation initiale qui permet 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 besoins de la surveillance, mais également sur la mise en place pérenne de contrôles qualité tels que les blancs et les doubles échantillons afin de s'assurer que la mise en œuvre de ces protocoles est maîtrisée dans le temps.

La démarche proposée par Aquaref pour réaliser l'étude de validation sur le bassin Artois Picardie a été validée par l'agence de l'eau Artois-Picardie début 2014. Elle a abouti la définition et sélection des paramètres physico-chimiques des substances de l'état chimique et écologique ainsi qu'à la sélection des stations du réseau de surveillance pour les campagnes spatiales et temporelles de l'étude.

La réalisation des essais de validation initiale du plan d'échantillonnage a démarré en septembre 2014 et s'est poursuivie jusqu'en août 2015.

En vue d'organiser la mise en œuvre de ces essais, une rencontre a eu lieu en juillet 2014 avec le Laboratoire CAR et les équipes de préleveurs afin de les sensibiliser à la démarche proposée et d'échanger sur les aspects pratiques et organisationnels de cette démarche et adapter la proposition faite dans ce rapport. Un accompagnement sur le terrain a été réalisé afin de vérifier la bonne mise en œuvre de la réalisation des doubles échantillons indépendants, ainsi que pour faire une reconnaissance par Aquaref des douze stations des campagnes temporelles.

A l'issue des deux premières campagnes 2014, un retour d'expériences a été réalisé fin janvier 2015 entre les différents acteurs afin d'optimiser les campagnes suivantes. Une bonne intégration des consignes pour le prélèvement a été observée et les problèmes identifiés de flaconnage notamment ont pu être corrigés en 2015.

Les résultats de cette étude sont synthétisés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Incertitude relative élargie de mesure, contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure et rapport entre la variance de mesure et la variance globale pour les paramètres physico-chimiques et les substances de l'état chimique et de l'état écologique sélectionnée.

Paramètre	Rapport de la variance mesure sur la variance globale	Incertitude de mesure relative élargie (k = 2)	Contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure
BaP	> 20 %	> 60 %	
Fluoranthène	10 %– 20 %		
Chlorophylle a			
phéopigments	5 %– 10 %	30 %– 70 %	
Zn			
MES			
Turbidité			
Chlortoluron*		10 %– 30 %	-
2,4 D*			-
2,4 MCPA*	1 %– 5 %		
DBO5			
DCO			
Azote Kjeldhal			
Naphtalène*		5 %– 20 %	-
Cuivre			
Arsenic			
Diuron*			-
Nickel			
Phosphore total			
COT			
COD			
Ammonium	< 1 %	4 %– 10 %	
Sodium			
Nitrates			
Isoproturon*			
Cadmium*			-
Silicates dissous			
Phosphates			
Nitrites			
Potassium		< 5 %	
Magnésium			
Sulfates			
Chlorures			
Calcium			

Code couleur pour le rapport entre la variance de la mesure et la variance globale : rouge > 20 %, orangé entre 10 % et 20 %, jaune entre 5 % et 10 %, vert entre 1 % et 5 %, bleu clair < 1 %

Code couleur pour les incertitudes de mesure relative : rouge > 60 %, orangé entre 30 % et 70 %, jaune entre 10 % et 30 %, vert entre 5 % et 20 % bleu clair entre 4 % et 10 % et bleu foncé < 5 %

Code couleur pour la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure : gris clair analyse dominante, gris moyen analyse et échantillonnage équilibré, gris foncé échantillonnage dominant, blanc non déterminé

Cette étude a permis de montrer que les protocoles d'échantillonnage et d'analyse basés sur des références normatives adéquates et tel que recommandé dans les guides Aquaref et mis en œuvre sur le bassin Artois-Picardie sont bien adaptés pour l'ensemble des paramètres sélectionnés, à l'exception du BaP.

Des efforts pour diminuer l'incertitude de mesure sur le BaP sont donc nécessaires. Par ailleurs, pour la chlorophylle a, les phéopigments et le fluoranthène une vigilance doit être maintenue afin de respecter l'objectif fixé.

Il est important de garder à l'esprit que les plans d'expérience mis en œuvre sur le bassin Artois Picardie permettent d'estimer uniquement la composante aléatoire, c'est-à-dire liée à la fidélité, de l'incertitude de mesure.

Les plus fortes incertitudes relatives élargies de mesure sont observées pour le BaP, le fluoranthène, la chlorophylle a et les phéopigments, avec des valeurs supérieures à 40 %. Les incertitudes relatives élargies sont comprises entre 20% et 40 % pour les matières en suspension, la turbidité et le zinc, et entre 10 et 20 % pour la DCO, DBO5 et l'azote Kjeldhal, le cuivre, le naphthalène et les pesticides à l'exception de l'isoproturon. Pour les autres paramètres, l'incertitude relative élargie est inférieure à 10 %.

Les paramètres physico-chimiques pour lesquels la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure est dominante dans tous les cas sont les nitrites, la turbidité, le calcium. Lors des campagnes spatiales, l'ammonium, les nitrates et le sodium présentent aussi une contribution de l'échantillonnage significative.

A l'opposé, les paramètres comme la chlorophylle a, les phéopigments, le magnésium, le potassium ont une contribution de l'échantillonnage inférieure à 35 % dans tous les cas. Les paramètres de matières organiques (COD, COT, DCO et DBO5), l'azote Kjeldhal, les composés phosphorés et les silicates ont en général une contribution de l'échantillonnage et de l'analyse équivalente, avec de temps en temps une contribution analytique dominante.

En ce qui concerne la chlorophylle a et les phéopigments, la filtration des échantillons devrait être réalisée sur site, car c'est une étape critique dans l'analyse de ces paramètres sensibles à la lumière ambiante, afin de diminuer l'incertitude analytique.

Ces résultats sur les paramètres physico-chimiques permettent d'émettre des recommandations pour améliorer la maîtrise des sources d'erreur et diminuer l'incertitude de mesure :

- Pour les nitrites, il est recommandé de bien remplir les flacons à ras bord afin de limiter l'oxydation des nitrites pendant le transport.
- Pour le calcium, afin de limiter la précipitation du calcium pendant le conditionnement et le transport, une acidification pourrait être réalisée sur site.
- Pour la turbidité, ce paramètre étant non conservatif, la mesure devrait être réalisée sur site et non au laboratoire.

En ce qui concerne les substances de l'état chimique et de l'état écologique, la contribution de l'échantillonnage est en général dominante pour le fluoranthène et parfois le zinc. Pour les autres substances les contributions de l'échantillonnage et de l'analyse sont en général équilibrées ou avec une dominance analytique.

Le BaP, le fluoranthène et le zinc sont par ailleurs fortement influencés par la quantité de matières en suspension dans les eaux. Des actions pour diminuer l'incertitude de mesure doivent être engagées, à la fois sur le terrain et au laboratoire. Par exemple, sur le terrain, s'assurer de l'homogénéisation de l'échantillon lors du remplissage des flacons pour un prélèvement du pont ou de la berge et/ou en remplissant de manière fractionnée les flacons (cf prFD T90-523-1). En ce qui concerne le zinc, une attention particulière aux risques de contamination doit être portée.

Cette étude permet d'avoir une vision sur l'ensemble de la chaîne de mesure à l'échelle d'un bassin hydrographique qui présente des variations importantes en termes de concentrations mesurées dans le temps et l'espace. Elle a été réalisée avec un seul prestataire accrédité, celui retenu dans le cadre du programme de surveillance en cours. Dans l'optique d'une transposition à d'autres bassins hydrographiques faisant appel à plusieurs prestataires, il est primordial d'intégrer cette variabilité « prestataire » dans la conception de l'étude afin de la quantifier.

Par ailleurs, la validation des protocoles d'échantillonnage et d'analyse est intimement liée à l'amplitude de la variabilité du milieu comme l'analyse à l'échelle de la station a pu le démontrer. Par conséquent l'extrapolation des résultats à l'échelle nationale ne peut se faire sans une étude spécifique de validation initiale.

Enfin, la mise en place de contrôles qualité dans le programme de surveillance du bassin Artois-Picardie, de type double échantillon, permettrait de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive dans le temps des pratiques liées à l'échantillonnage et à l'analyse.

La fréquence des contrôles qualité pourrait être à minima 1 double échantillon par an et par équipe de préleveurs, en appliquant un système de rotation sur les 25 stations sélectionnées pour l'étude de validation initiale répartis sur l'année.

La gestion dans la base de données de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie de ces échantillons de contrôle pourrait se faire de différentes manières. En effet, une carte de contrôle pourrait être mise en place à l'aide d'une macro dans Excel, ou bien un réseau spécifique pour ces contrôles qualité pourrait être créé. Par ailleurs, la bancarisation de ces contrôles qualité dans la base de données de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie ne pourrait se faire qu'en attribuant une heure de prélèvement différente, de 15 minutes par exemple ce qui correspond au temps entre deux doubles prélèvements, car deux prélèvements ne peuvent avoir la même date et heure de prélèvement dans la base de données sans générer une erreur. Un travail de réflexion est à mener avec les Agences de l'eau, Aquaref et le Sandre afin de définir la meilleure stratégie de bancarisation des contrôles qualité.

Cette étude de validation initiale, qui s'est étalée sur 3 ans depuis la conception jusqu'aux résultats finaux, a permis, à partir d'outils simples et avec un coût acceptable :

- D'évaluer les incertitudes de mesure en incluant la contribution de l'échantillonnage pour une sélection de paramètres de la surveillance,
- D'émettre des recommandations pour mieux maîtriser les étapes de prélèvements pour les paramètres considérés pour lesquels la contribution de l'échantillonnage est dominante
- De valider les protocoles d'échantillonnage mis en œuvre sur le bassin Artois-Picardie, protocoles qui reposent sur des pratiques harmonisées et faisant référence à des normes et guides adéquats
- De pouvoir élaborer dans le futur des cartes de contrôle pour suivre la maîtrise des opérations de prélèvement.

Enfin, il serait souhaitable de pouvoir étendre cette étude à l'ensemble des bassins hydrographiques.

6 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

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

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.