



Analyse des paramètres physico-chimiques dans les réseaux de mesure DCE pour une utilisation explicative de l'état écologique

Importance des limites de quantification et des fractions analysées

Christian CHAUVIN¹, Nolwenn BOUGON²

¹ AQUAREF Cemagref. REBX Bordeaux

² Pôle ONEMA-Cemagref Hydroécologie des cours d'eau - Lyon

Mars 2011

La révision des trois arrêtés ministériels, qui encadrent la mise en œuvre des programmes de surveillance servant de base à l'évaluation de l'état écologique des eaux dans le cadre de la Directive Européenne sur l'Eau (DCE), doit être menée à terme à la fin du premier semestre 2011. Dans ce contexte et pour que les prescriptions règlementaires permettent d'atteindre les objectifs finaux de manière pertinente et cohérente, l'ensemble des besoins effectifs liés à ces actions de surveillance doit être considéré.

Dans cette optique, la présente note apporte des éléments à l'appui de la définition des limites de quantification et des fractions analysées et elle vient en appui aux chantiers de révision des arrêtés "surveillance" et "agrément des laboratoires".

1 Limites de quantification

1.1 Contexte

La majorité des paramètres chimiques "supportant la biologie", tels que définis dans l'arrêté "surveillance"[12], sont nécessaires à l'interprétation des données hydrobiologiques et au développement des méthodes d'évaluation dans l'état actuel des protocoles biologiques. Dans ce contexte, une des problématiques importantes est la détermination des seuils de réponse biologique et le suivi de cette réponse. Les valeurs basses des paramètres physico-chimiques et les performances analytiques appropriées revêtent ainsi un intérêt particulier.

D'autre part, les seuils des classes de qualité les plus hautes doivent pouvoir être identifiés dans les données de surveillance. L'identification du "très bon état" et, encore davantage, de la limite entre "bon état" et "état moyen" constitue en effet un enjeu fort, puisqu'elle engage la mise en œuvre d'actions correctives ou conservatives rapportées aux instances européennes.

Enfin, des prescriptions communautaires, telles que celles relatives aux « guidances » fixant les conditions de référence, imposent également des seuils chimiques de validation des sites de référence nationaux. Il est donc impératif que les données permettent de contrôler ces seuils, donc que les analyses réalisées fournissent des résultats adaptés à la quantification fiable de ces valeurs.

Pour chaque paramètre, la limite de quantification à obtenir pour les analyses réalisées dans les réseaux de surveillance doit donc logiquement respecter les objectifs correspondants aux seuils les plus bas de ces différentes prescriptions.

Plusieurs paramètres s'avèrent ne pas répondre totalement, ou pas toujours, à ces exigences dans les données acquises dans les programmes de suivi DCE actuels [13] (AQUAREF¹). Parmi ceux-ci, le dosage des éléments azotés et phosphorés souffre parfois du regroupement d'analyse pour des raisons techniques et de coût. Ce regroupement peut conduire à utiliser des voies analytiques qui ne permettent pas l'atteinte des performances souhaitées. Comme cela a été dit précédemment, ces éléments sont une des bases principales de l'analyse de la réponse biologique des producteurs primaires (phytoplancton, phytobenthos et macrophytes, pour ce qui est des éléments de qualité biologique DCE).

1.2 Phosphore

Les nutriments phosphorés constituent le facteur de contrôle du développement des producteurs primaires dans la très grande majorité des écosystèmes dulçaquicoles [1] [2] [5]. Ils sont en particulier considérés comme responsables des dérèglements trophiques, qui doivent être identifiés et corrigés (prescription de la DCE).

Dans les systèmes oligo et mésotrophes, ces effets sont susceptibles d'être avérés dès de faibles concentrations dans l'eau. En rivière, une analyse bibliographique succincte montre que des valeurs de 0,02 à 0,04 mg/l de phosphore total provoquent des changements dans les communautés de phytobenthos et de macrophytes, et une dégradation visible par des indicateurs adaptés [4], [8].

Dans certains systèmes particulièrement sensibles (eaux stagnantes oligotrophes), un impact sur les communautés végétales (algues et macrophytes) et animales (macro-invertébrés) a même été noté dès 0,012 à 0,015 mg/l de P [15], [7].

Certaines métriques reflétant l'augmentation de biomasse, telles que la chlorophylle a, peuvent se montrer plus sensibles que les métriques biocénologiques [6].

Dans la majorité des cas rencontrés dans la typologie française, il est probable que les systèmes lacustres, de par leur fonctionnement de "bioréacteurs", soient plus sensibles que les cours d'eau à une légère augmentation des teneurs. Des changements d'état peuvent être observés dès 0,010 mg/l pour des systèmes oligotrophes peu profonds. On peut toutefois considérer les valeurs notées dans la littérature comme valables pour les deux catégories de masses d'eau (cours d'eau et plans d'eau), dans une optique opérationnelle d'évaluation d'état au sens de la DCE.

Le phosphore présente une grande variété de formes et d'état chimiques, liées à son origine et aux conditions physico-chimiques régnant dans le milieu [2]. La notion de biodisponibilité est primordiale pour expliquer la relation avec la réponse des biocénoses. La différenciation entre phosphore "dissous" et phosphore "particulaire" est par exemple nécessaire à l'explication de certains phénomènes biologiques qui doivent être évalués dans le cadre de la DCE.

L'analyse du phosphore total peut être réalisée par différentes méthodes. Il y a lieu de vérifier que ces méthodes donnent des résultats similaires, aux incertitudes de mesures près. Il est en effet possible que, dans certaines conditions, différentes méthodes de minéralisation (préparation de l'échantillon d'eau avant analyse) ne fournissent pas un résultat identique. Dans ce cas, la comparaison des résultats issus de protocoles différents sera entachée d'un biais systématique.

¹ Analyse critique des données physico-chimiques bancarisées entre 2007 et 2009. Travail 2011 en cours.

Il en est de même pour les limites de quantification, qui varient d'une technique analytique à l'autre et qui dépendent également de la préparation des échantillons avant analyse.

Les LQ proposées sont de 0,005mg/l de P pour le phosphore dissous (PRS, ou "P-PO₄"), et de 0,05mg/l pour le phosphore total après minéralisation sur eau brute. Cette dernière valeur serait toutefois à confirmer après analyse d'efficacité de l'étape de minéralisation, selon les techniques utilisées.

Ces ordres de grandeur rejoignent les seuils de concentration en phosphore qui ont été fixés dans d'autres cadres, pour conserver l'équilibre écologique de systèmes aquatiques sensibles ou détecter des déviations : des limites de 0,010 à 0,020 mg/l sont fixées par l'EPA (Etats-Unis), l'OMEE (Canada), la CIPEL (Léman, France/Suisse), les Agences de l'Eau françaises [1], [8]. De même, les outils utilisant des modèles pour déterminer l'état des plans d'eau montre la nécessité de quantifier des concentrations en phosphore inférieures à 0,020 mg/l [2] [14].

1.3 Azote

Les formes azotées correspondent à des éléments présents en concentration très différentes. Ces éléments n'ont pas tous le même rôle dans l'induction d'une réponse biologique. Par exemple, les nitrates sont souvent présents en concentration assez élevée (supérieure à 10 mg/l), alors que les teneurs en ammonium ou en nitrites ne dépassent souvent pas 0.010 ou 0.020 mg/l). Or, l'effet biologique est très faible pour les nitrates, mais fort pour les formes réduites. Les performances analytiques doivent permettre de disposer de données pertinentes dans ce sens.

Les valeurs de seuil de réponse pour la biologie pour les types de masses d'eau rencontrés en France sont assez peu documentées. Pour le cas de l'ammonium, c'est principalement son aspect toxique qui a jusqu'à présent été considéré dans les grilles de classification, avec des valeurs seuils correspondant à une teneur déjà importante en tant que nutriment [9].

La littérature fait état de teneurs en azote total de l'ordre de 0,5 mg/l [3]. Une analyse succincte des ratios entre NT et N-NH₄ dans la base de données dont nous disposons montre que le rapport entre la forme ammoniacal et le N Total s'établit entre 20 et 60 pour la majorité des cas. Ce qui implique que, pour des eaux très peu chargées en azote, les concentrations à quantifier sont de l'ordre de 0,01 mg/l, ce qui est cohérent avec les autres éléments de comparaison.

L'ammonium est un des paramètres de définition et de contrôle des données "de référence" dans les exercices d'inter-étalonnage européen. La valeur limite retenue par le Central Baltic GIG est par exemple de 0,05 mg/l de N-NH₄ en moyenne [17]. Pour identifier cette valeur moyenne de façon fiable, il est nécessaire de disposer de données avec une LQ de 5 à 10 fois inférieure à cette valeur.

On peut considérer que, pour pouvoir quantifier les états de référence et les points d'inflexion des communautés biologiques les plus fragiles, des LQ de 0,005 mg/l sont nécessaires pour l'azote ammoniacal, et de 0,05 à 0,1 mg/l pour l'azote total.

Concernant l'azote, un examen des méthodes utilisées est nécessaire pour statuer de façon plus précise sur la valeur de la LQ. En effet, lorsqu'on parle d'azote total, il ne s'agit le plus souvent non pas d'un résultat de dosage mais d'une valeur calculée comme l'addition des formes organiques, ammoniacale, nitreuse et nitrique². Ces éléments sont dosés séparément.

² NT=NO+N-NH₄+N-NO₂+N-NO₃ où NT: azote total, NO = N-NH₄ : azote sous forme ammoniacale, N-NO₂ : azote sous forme nitreuse et N-NO₃ : azote sous forme nitrique

L'azote organique est le plus souvent dosé par la méthode de Kjeldhal, qui fournit en fait la valeur en ammonium après minéralisation³ ($NK=NO+N-NH_4$). C'est donc plutôt sur la valeur de NK que la LQ doit s'appliquer.

1.4 Autres paramètres

Dans les premières approches combinant les données biologiques et physico-chimiques liées aux travaux de définition des relations pressions impacts et des profils écologiques des bio-indicateurs utilisés, l'azote et le phosphore se sont avérés être les paramètres posant des problèmes de LQ avec le plus d'acuité. Toutefois, certains autres paramètres physico-chimiques devront faire l'objet de prescriptions sur les performances analytique pour garantir la pertinence des résultats. C'est le cas par exemple des paramètres reflétant la quantité de substances organiques (DBO₅, DCO, COT, COD).

D'autres paramètres n'étant que peu utilisés en "support à la biologie", où ne constituant pas des facteurs limitant pour la réponse biologique, ne sont pas susceptible de poser des problèmes d'utilisation lié aux performances analytiques (ions majeurs, alcalinité, matières en suspension). Les performances pourront alors être fixées sur des bases techniques analytiques. Le tableau en annexe synthétise les LQ proposées pour l'ensemble des paramètres requis dans la surveillance.

2 Fractions analysées

Dans un objectif d'utilisation des données en analyse explicative de la réponse biologique, le "compartiment" physico-chimique caractérisé est également important. Il est primordial que les résultats expriment toujours la même réalité hydrochimique. La fraction sur laquelle porte l'analyse doit donc être cohérente avec l'objectif, et harmonisée pour l'ensemble des données recueillies dans les réseaux de surveillance.

Dans l'eau, deux fractions ont des intérêts indicateurs différents : la **fraction soluble** et la **fraction particulaire**. D'un point de vue technique, la différence est donnée de façon conventionnelle par la réalisation de l'analyse sur l'eau filtrée ou sur l'eau brute après minéralisation.

La notion d'élément "**total**" (azote, phosphore, carbone en particulier) ne peut donc impérativement s'appliquer qu'à un échantillon d'**eau brute**. Les *éléments dissous* (formes ioniques solubilisées) doivent donc, par différence, être dosées sur *eau filtrée* pour garder une signification par rapport au milieu d'où provient l'échantillon. Les voies analytiques ne conduisant pas à un résultat utilisable dans ce cadre seront à proscrire. Citons par exemple les protocoles utilisant une filtration puis une minéralisation de l'eau filtrée avant dosage (élément "total" sur eau filtrée).

Dans les sédiments, ces notions ont la même signification, bien que la proportion des fractions soit inversée dans la matrice analysée : une forme "**totale**" doit être dosée sur l'ensemble de la matrice (**phase solide et phase liquide**), alors que les *formes solubles* ne peuvent avoir une signification que si elles sont dosées sur l'*eau interstitielle*. La technique de séparation doit permettre d'isoler la phase liquide avec une teneur en MES résiduelle négligeable, comparable à une filtration à 0.45 µm. Les analyses d'éléments "totaux" sur eau interstitielle n'ont donc aucune signification fonctionnelle pour le diagnostic écologique.

Il faut noter que la fraction solide constitue la majeure partie de la matrice "sédiments". Ce sont donc des techniques de dosage sur matrices solides qui seront employées (comparables

³ $NK=NO+N-NH_4$

aux analyses de sols ou de boues), fournissant un résultat rapporté au poids de matrice, et non au volume comme pour les dosages dans la fraction liquide.

La plupart de ces prescriptions portant sur la fraction sont mentionnées dans les normes techniques d'analyse.

3 Commentaires et recommandations

- Les résultats de programmes de mesures physico-chimiques ne peuvent répondre à leur objectif que si la notion de "**performance**" **analytique** tient compte de l'usage prévu pour les résultats. Des analyses de bonne qualité technique mais réalisées avec une LQ trop élevée seront d'une utilité limitée. La notion de "**qualité de la donnée chimique**", une fois le résultat bancarisé, ne peut donc pas correspondre uniquement à la **fiabilité analytique**, mais aussi à la **pertinence des performances**.

- L'échelle d'utilisation des données étant nationale, avec même des applications de rapportage européen, la nature des résultats pour un élément donné doit nécessairement être homogène, en signification comme en performance. La **pratique des laboratoires**, œuvrant par zones géographiques (lot de marchés passés par bassins) doit être **standardisée** pour remplir ces objectifs.

- L'utilisation de méthodes analytiques différentes ne doit pas conduire à des résultats significativement divergents. Hormis le fait que les méthodes permettent des performances différentes (justesse, LQ, etc.), le concept même de la technique mise en œuvre peut fournir une vision non équivalente. Par exemple, une technique dosant un élément (ICP, par exemple), peut fournir des résultats assez éloignés d'une technique basée sur la réactivité chimique d'un ion (spectrophotométrie, titrimétrie).

- Les **prescriptions de LQ** doivent être **communes**, pour **chaque paramètre**, à l'ensemble des catégories de masses d'eau, car les mécanismes biologiques sont comparables dans les différents systèmes, aucun argument ne justifiant une différenciation. D'autre part, cette **harmonisation** est nécessaire également pour simplifier et clarifier les exigences de performance imposées aux laboratoires, et faciliter le contrôle du respect de ces prescriptions.

- Il paraît donc indispensable d'**homogénéiser** les **performances** et les **pratiques**, entre **laboratoires** et entre **donneurs d'ordres**. Ces performances doivent être alignées sur les prescriptions pertinentes au regard de l'objectif des mesures. D'autre part, il serait souhaitable d'évaluer l'influence des différentes techniques d'analyse sur la signification des résultats, dans le cadre de leur utilisation en évaluation de l'état écologique. Ceci pourrait conduire à formuler également, le cas échéant, des préconisations sur les techniques d'analyse elles-mêmes acceptables pour l'agrément des laboratoires.

Documents et travaux consultés

- [1] Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, 1997. Eutrophisation des milieux aquatiques : bilan des connaissances et stratégies de lutte. Notice SDAGE n°2, décembre 1996. 26 p.
- [2] BARROIN, G. 1999. Limnologie appliquée au traitement des lacs et des plans d'eau. Etude Agences de l'eau n° 62, janvier 1999. 201 p.
- [3] Black, R.W., Moran, P.W., and Frankforter, J.D. 2010. Response of algal metrics to nutrients and physical factors and identification of nutrient thresholds in agricultural streams. *Environmental Monitoring and Assessment*, doi:10.1007/s10661-010-1539-8.
- [4] Grenier, M., Lavoie, I., Rousseau, A.N. and Campeau, S. 2010. Defining ecological thresholds to determine class boundaries in a bioassessment tool: The case of the Eastern Canadian Diatom Index (IDEC). *Ecological Indicators* 10: 980-989.
- [5] IIGGE - Institut International de gestion et de génie de l'environnement, 1988. Plans d'eau, de l'autre côté du miroir. Agence de Bassin Rhône-Méditerranée-Corse, novembre 1988. 121 p.
- [6] Justus, B.G., Petersen, J.C.; Femmer, S.R.; Davis, J.V. and Wallace, J.E. 2010. A comparison of algal, macroinvertebrate, and fish assemblage indices for assessing low-level nutrient enrichment in wadeable Ozark streams. *Ecological Indicators* 10: 627–638.
- [7] King, R.S. and Richardson, C.J. 2003. Integrating Bioassessment and Ecological Risk Assessment: An Approach to Developing Numerical Water-Quality Criteria. *Environmental Management* 31: 795–809.
- [8] Lavoie, I., Campeau, S., Darchambeau, F., Cabana, G. and Dillon, P.J. 2008. Are diatoms good integrators of temporal variability in stream water quality? *Freshwater Biology* 53 : 827–841.
- [9] MEDD & Agences de l'Eau, 2003. Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau (SEQ-Eau). Grilles d'évaluation version 2. 21 mars 2003.
- [10] MEEDDM , 2010. Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. JORF, 24 février 2010.
- [11] MEEDDM, 2009. Arrêté du 10 juillet 2009 modifiant l'arrêté du 29 novembre 2006 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement. JORF, 6 août 2009.
- [12] MEEDDM, 2010. Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. JORF, 24 février 2010.
- [13] Morin A., Chauvin C., Le Pimpec P., Coquery M., Strub M-P., Bougon N., 2010. Etat actuel des méthodes employées pour le dosage du phosphore par les laboratoires prestataires des réseaux DCE en France, et exigences de limite de quantification. -Note technique AQUAREF, Février 2010. 6 p.
- [14] OCDE, 1982. Eutrophisation des eaux. Méthodes de surveillance, d'évaluation et de lutte. OCDE Paris, 164 p.
- [15] Richardson, C.J., King, R., Qian, S., Vaithyanathan, P., Qualls, R.G., and Stow, C.A. 2007. Estimating Ecological Thresholds for Phosphorus in the Everglades. *Environ. Sci. Technol.* 41 : 8084–8091.
- [16] Smith, A.J., Bode, R.W. and Kleppel, G.S. 2007. A nutrient biotic index (NBI) for use with benthic macroinvertebrate communities. *Ecological Indicators* 7: 371–386.
- [17] Van de BUND, W (ed.), 2009. Water Framework Directive intercalibration technical report. Part 1 : Rivers. JRC Scientifics and Technical Reports, 135 p.

Annexe

Tableau des paramètres analysés – Limites de quantification (LQ) et fractions proposées pour les prescriptions de l'arrêté "agrément des laboratoires". Mars 2011.

D'après la liste de paramètres fixée par l'arrêté "évaluation" du 25/01/10 (annexe 3).

paramètre	Cours d'eau	Plans d'eau	Code SANDRE	Libellé SANDRE	unité	fraction	LQ
transparence	(o)	o	1332	Limpidité - Disque de Secchi	m	in situ	-
température	o	o	1301	Température de l'eau	°C	in situ	-
oxygène dissous	o	o	1311	Oxygène dissous	mg/l	in situ	-
saturation O ₂ dissous	o	o	1312	Taux de saturation en oxygène	%	in situ	-
pH	o	o	1302	Potentiel en Hydrogène (pH)	-	in situ	-
conductivité	o	o	1303	conductivité a 25	µS/cm	in situ	-
DBO ₅	o	o	1313	Demande biochimique en oxygène en 5 jours (D.B.O.5)	mg/l	eau brute	0.5
DCO	o		1314	Demande Chimique en Oxygène (D.C.O.)	mg/l	eau brute	10
NK	o	o	1319	Azote Kjeldahl	mg/l	eau brute	0.05
P total	o	o	1350	Phosphore total	mg/l	eau brute	0.01
MEST	o	o	1305	Matières en suspension	mg/l	eau brute	1
turbidité	o	o	1295	Turbidité Formazine Néphélométrique	NTU	eau brute	-
chlorophylle a	(o)	o	1439	Chlorophylle a	µg/l	eau brute	0.5
phéopigments	(o)	o	1436	Phéopigments	µg/l	eau brute	0.5
chlorures	o	o	1337	Chlorures	mg/l	eau filtrée	0.5 *
sulfates	o	o	1338	Sulfates	mg/l	eau filtrée	0.5 *
calcium	o	o	1374	Calcium	mg/l	eau filtrée	0.1 *
magnésium	o	o	1372	Magnésium	mg/l	eau filtrée	0.1 *
sodium	o	o	1375	Sodium	mg/l	eau filtrée	0.1 *
potassium	o	o	1367	Potassium	mg/l	eau filtrée	0.1 *
dureté TH	o	o	1345	Dureté totale	°f	eau filtrée	**
TAC	o	o	1347	Titre Alcalimétrique complet (T.A.C.)	°f	eau filtrée	**
TA	o	o	1346	Titre Alcalimétrique (T.A.)	°f	eau filtrée	**
NH ₄ ⁺	o	o	1335	Ammonium	mg/l	eau filtrée	0.005
NO ₃ ⁻	o	o	1340	Nitrates	mg/l	eau filtrée	0.5
NO ₂ ⁻	o	o	1339	Nitrites	mg/l	eau filtrée	0.01
PO ₄ ³⁻	o	o	1433	Orthophosphates (PO4)	mg/l	eau filtrée	0.015
COD	o	o	1841	Carbone Organique	mg/l	eau filtrée	0.1 *
SiO ₂	o	o	1348 1342	Silice	mg/l	eau filtrée	0.01

o : paramètre préconisé par l'arrêté pour la catégorie de masse d'eau.

(o) : paramètre préconisé pour certains types de masses d'eau de la catégorie.

LQ " - " : sans objet

" * " : LQ non limitante pour l'utilisation en "support à la biologie", valeurs définies d'après les performances analytiques techniques.

" ** " : LQ non limitante pour l'utilisation en "support à la biologie", valeurs à définir d'après les performances analytiques techniques (non défini à la date de la présente note).