

Variabilité de l'échantillonnage d'un milieu aquatique



M. P. Strub

Depuis deux décennies, les décideurs du domaine de l'eau et du milieu aquatique font pression sur les laboratoires pour qu'ils améliorent la fiabilité des données fournies afin d'améliorer la conformité des résultats de surveillance des milieux avec la réglementation en vigueur. En premier lieu, la réponse consiste à améliorer la chaîne d'analyse *via* l'application de procédures d'assurance qualité. Ce processus, pris en charge à travers l'accréditation, a connu sa limite au début du nouveau millénaire car l'influence de l'échantillonnage sur le résultat n'était pas prise en compte. L'échantillonnage se définit comme le fait de prélever plusieurs échantillons représentatifs d'un milieu aquatique. Bien que cette influence ait été reconnue depuis 1980, avec la publication du premier guide de la série ISO 5667 traitant des différents aspects de l'échantillonnage, les

efforts ont essentiellement porté sur la description et la validation du processus analytique applicable à partir de l'entrée de l'échantillon au laboratoire. Les mesures propres à assurer des conditions d'échantillonnage adéquates y sont parfois décrites, mais pas systématiquement. Dans le cas contraire, il est souvent fait appel à la norme ISO 5667-3 [1] relative à la préservation et la manipulation de l'échantillon. Les 19 autres parties de ce recueil de lignes directrices sont rarement utilisées, étant considérées comme trop théoriques et insuffisamment descriptives. En outre, les normes de cette série n'ont jamais été validées par des comparaisons interlaboratoires et la variabilité associée à leur utilisation n'a donc jamais été établie.

Ainsi, alors que l'incertitude associée au résultat analytique d'une mesure effectuée pour la surveillance de l'environnement peut être estimée par plusieurs moyens communément admis, la variabilité introduite par la réalisation d'un échantillonnage des milieux aquatiques en conditions réelles reste inconnue.

Bien que partagée par de nombreux organismes de recherche agissant en soutien des autorités réglementaires dans leurs pays respectifs, cette préoccupation n'a débouché que sur quelques rares tentatives pour en quantifier les effets réels. Aucun organisateur d'essais interlaboratoires ne propose de telles campagnes, et

le seul essai publié [2] a été conduit en 2007 par le Centre Commun de Recherche (Joint Research Centre JRC) de la Commission européenne. Au cours de cette campagne, neuf laboratoires institutionnels européens ont prélevé des échantillons réputés identiques sur le Pô, à Pontelacoscuro près de Ferrare, et réalisé les analyses correspondantes dans leurs propres laboratoires. Les résultats n'ont pas permis d'identifier quelle partie de la variabilité interlaboratoire est introduite par l'analyse, et quelle partie peut être attribuée à l'échantillonnage.

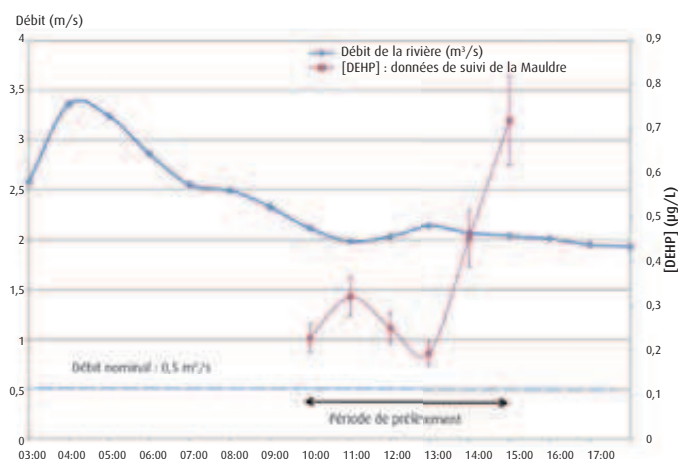
C'est pourquoi, dans une tentative innovante d'approche des différentes procédures de prélèvement utilisées pour la surveillance de l'environnement, de leur champ d'application et de la variabilité qui en résulte, l'INERIS, avec le soutien du ministère français chargé de l'Écologie, a organisé en juin 2007 le premier essai collaboratif de terrain national, réunissant les 14 équipes sous-traitantes des autorités françaises d'échantillonnage dans le cadre du déploiement de la Directive Cadre sur l'eau (DCE).

CONCEPTION DE LA CAMPAGNE

La campagne devait servir plusieurs objectifs :

- la connaissance des procédures réellement utilisées pour l'échantillonnage de l'eau dans le cadre de la surveillance dans le cadre de la DCE ;

FIGURE 1
 Journée du 26 juin 2007 :
 VARIATIONS HORAIRES
 DU DÉBIT ET DE LA
 CONCENTRATION EN
 DI-2-ÉTHYLHEXYLE PHTALATE
 (DEHP)



- l'évaluation de l'adéquation des choix techniques vis-à-vis des exigences de la DCE ;
- l'évaluation de l'impact de l'étape d'échantillonnage sur la variabilité finale.

En aucun cas elle ne visait à évaluer l'aptitude de l'équipe de prélèvement. Ces vues, portées par AQUAREF, étaient partagées par d'autres groupes d'experts en France : experts français de l'échantillonnage regroupés au sein de la commission de normalisation AFNOR T91E, et associations professionnelles de laboratoires d'analyse, en tant que partenaires dans la production des données de surveillance de l'environnement, agences de l'eau ordonnatrices des campagnes de mesures et autorités responsables du compte-rendu de leurs résultats au niveau national et européen. Certains d'entre eux avaient développé des réponses dédiées, allant de la publication de guides techniques à la formation du personnel de prélèvement. Tous ont considéré l'initiative de l'INERIS comme une occasion unique de faire progresser les connaissances sur le prélèvement et d'en accroître l'harmonisation. Aussi ont-ils accepté de participer à la conception de la campagne au sein d'un groupe consultatif. De nombreux facteurs se cachent derrière les mots « variabilité d'un résultat de mesure » : adéquation du protocole d'échantillonnage choisi aux caractéristiques de la station, respect strict du protocole sur le terrain, sélection de flaconnages n'altérant pas

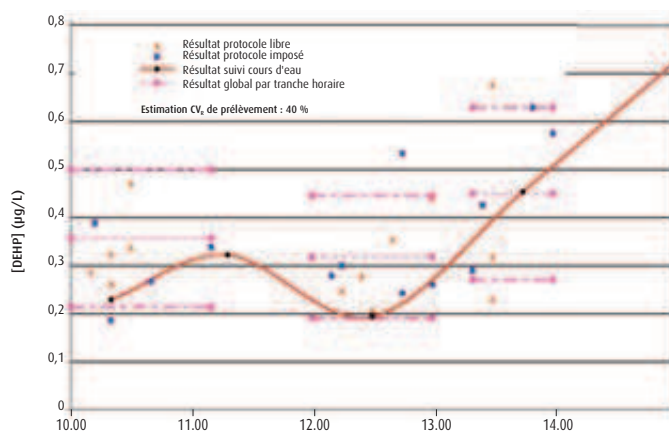


FIGURE 2
 VARIABILITÉ OBSERVÉE
 SUR CHAQUE TRANCHE
 HORAIRE [DEHP] POUR
 LA CONCENTRATION EN
 DI-2-ÉTHYLHEXYLE PHTALATE
 PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES
 DE PRÉLÈVEMENT

l'échantillon, conditions de transport vers le laboratoire d'analyse et, enfin, incertitude analytique, qui inclut toutes les étapes de calcul. Afin de limiter la variabilité observée lors de cette campagne aux effets de l'échantillonnage, l'impact de l'incertitude de transport et d'analyse devait être connu et, si possible, minimum. Pour cette raison, nous avons choisi d'avoir recours à un seul laboratoire d'analyse et d'y transporter tous les échantillons dans des conditions contrôlées. Deux des sources de variabilité restantes peuvent être attribuées aux opérateurs du prélèvement : la sélection d'un protocole au regard de la spécificité du lieu d'échantillonnage et sa mise en œuvre, ainsi que l'adéquation du flaconnage aux paramètres considérés. Compte tenu de ces potentialités, l'INERIS et le groupe consultatif ont décidé que chaque prélèvement serait effectué une

première fois selon un protocole imposé conforme aux meilleures pratiques d'échantillonnage et de conservation, puis une seconde fois selon le protocole propre à chaque équipe. La variabilité naturelle de l'échantillon dans la masse d'eau a été minimisée par une sélection rigoureuse de la station de mesure. Finalement, parmi une sélection de quatre stations propices à l'organisation de cette campagne en raison de la présence de polluants d'intérêt en concentration suffisante, la station d'Épône, sur la Mauldre (Yvelines) a été choisie en raison de sa localisation géocentrique et de la possibilité d'y assurer la sécurité d'intervention. Le dernier élément d'un essai collaboratif est bien entendu un nombre suffisant de participants : les agences de l'eau ont sélectionné 14 équipes, dont trois sans activité analytique.

LA VALORISATION DES DONNÉES

À l'issue de 6 mois d'une préparation intense, tous les acteurs ont été réunis à Épône le 26 juin 2007, dans des conditions matérielles qui ont permis la réalisation de la totalité des opérations prévues. Cependant, c'était sans compter les caprices du ciel: depuis le 25 juin jusqu'au matin du 26 juin, de fortes intempéries avaient touché la région, conduisant à une multiplication du débit de la Mauldre par 4 au démarrage de la campagne, avec retour à la normale en fin de journée. Aucune des équipes de prélèvement n'a bénéficié des caractéristiques types de la station de mesure et peu d'équipes ont pu opérer dans des conditions similaires. Dès lors, la comparaison des résultats de mesure issus de l'analyse des prélèvements, dont un exemple est fourni par la **figure 1**, ne pouvait faire appel à des concepts statistiques appliqués uniformément à toutes les valeurs, quelle que soit la plage horaire de prélèvement.

L'examen des mesures réalisées par l'INERIS pour le suivi du cours d'eau montre que leur répartition temporelle est clairement influencée, pour tous les paramètres, par les variations de débit du cours d'eau. Il est donc prudent de ne comparer entre elles que des valeurs obtenues sur une durée pendant laquelle la rivière présentait des caractéristiques relativement

TABLEAU 1

VARIABILITÉS DE PRÉLÈVEMENT POUR L'ENSEMBLE DES POLLUANTS PAR PARAMÈTRE, PLAGE HORAIRE, ET POUR L'ENSEMBLE DES DONNÉES

Substances	Valeurs typiques	1 ^{re} plage horaire 10:00-11:10	2 ^e plage horaire 12:00-13:00	3 ^e plage horaire 13:20-14:00
Tétrachloroéthylène	Concentration de référence (µg/L)	0,039	0,042	0,054
	Uéchantillonnage (plage considérée)	52 %	32 %	20 %
	Uéchantillonnage (ensemble)	43 %		
DEHP	Concentration de référence (µg/L)	0,356	0,318	0,449
	Uéchantillonnage (plage considérée)	88 %	60 %	74 %
	Uéchantillonnage (ensemble)	76 %		
Baryum	Concentration de référence (µg/L)	49,9	47,6	47,6
	Uéchantillonnage (plage considérée)	nc	8 %	8 %
	Uéchantillonnage (ensemble)	6 %		
Matières en suspension	Concentration de référence (µg/L)	56,36	40,54	40,54
	Uéchantillonnage (plage considérée)	36 %	18 %	18 %
	Uéchantillonnage (ensemble)	46 %		
Nitrites	Concentration de référence (µg/L)	0,284	0,274	0,239
	Uéchantillonnage (plage considérée)	8 %	8 %	4 %
	Uéchantillonnage (ensemble)	16 %		
Orthophosphates	Concentration de référence (µg/L)	4,97	4,66	4,15
	Uéchantillonnage (plage considérée)	4 %	8 %	8 %
	Uéchantillonnage (ensemble)	14 %		

nc : non calculée

constantes. C'est pourquoi les données ont été traitées par sous-populations correspondant à des tranches horaires de caractéristiques identifiées. Un exemple, le di-2-éthylhexyle phtalate est présenté sur la **figure 2**. Pour chaque groupe temporel, une variabilité peut ainsi être calculée. L'incertitude analytique (U) de l'unique laboratoire d'analyse impliqué étant connue, la résolution de l'équation de propagation des incertitudes $U^2_{totale} = U^2_{échantillonnage} + U^2_{analyse}$ permet d'accéder, pour chaque

RÉFÉRENCES

[1] NF EN ISO 5667-3. 2004. Qualité de l'eau - Échantillonnage Partie 3 : lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau.

[2] Chemical Monitoring Activity – On-site Workshop. Comparison of analytical approaches for WFD chemical monitoring a JRC IES RWER Initiative. 2007.



plage horaire à la variabilité induite par les opérations de prélèvement. Cette approche, appliquée à tous les paramètres mesurés, conduit aux évaluations regroupées dans le **tableau 1**. Ces résultats demanderont à être affinés lors de campagnes ultérieures et étendus à d'autres types de milieux.

CONCLUSION

Pendant longtemps, les problèmes métrologiques relatifs à la conception ou l'interprétation d'opérations de terrain ont semblé si complexes qu'un consensus tacite avait prévalu pour retarder leur prise en compte. Au cours de cette étude, la plupart de ces problèmes ont été identifiés. En première approche, les outils métrologiques habituels, par exemple la propagation quadratique, semblent utilisables pour l'interprétation des résultats – lorsqu'on a pris soin de minimiser les influences extérieures, dont notamment la variation spatio-temporelle de la masse d'eau et des performances analytiques associées à l'analyse des prélèvements. L'expérience de la métrologie analytique est d'une aide considérable dans ce travail. La campagne a également montré que la réalisation de prélèvements multiples dans un espace finalement réduit n'a pas d'impact négatif sur leur résultat, pour peu que leur disposition ait été correctement

prévue, et peut être utilisée comme outil pédagogique. Mais le résultat saillant de cette étude, au-delà de la métrologie, a été la réaction des acteurs de l'échantillonnage, qui ont vu dans cette campagne la reconnaissance de leur

importance au sein de la chaîne de mesure, et une occasion unique de partager expériences et difficultés. Tous se déclarent en faveur de l'harmonisation des pratiques et des supports documentaires avec la mise en place d'actions de formation technique.

ABSTRACT

With the support of the French River Basin Agencies (RBAs), the French Ministry of Ecology and its local offices, INERIS organised a collaborative field trial in June 2007 on a minor tributary of the River Seine near Paris. This trial was the first attempt to improve knowledge of the effect, in natural river water, of sampling activity undertaken as part of regulatory monitoring.

The Epône sampling spot was selected for its central location, because its rural characteristics are representative of the majority of the RBAs' sampling stations, and because it enabled more than 40 people to be brought together in a secure environment.

The selected monitoring parameters were:

- pH, oxygen, temperature and conductivity (field parameters);
- suspended particulate matter (SPM), nitrites, orthophosphates, barium, di-2-éthylhexyle phtalate (DEHP), and one OHV, tetrachloroethylene (parameters to be analysed in a laboratory).

The aim of this study was to evaluate several sampling procedures, including standardized ones, to determine the variability induced by sampling operations compared to subsequent analytical processes. "Sampling activities" include sampling performance and external inputs, e.g. weather. Individual field observations were also performed in order to understand the reasons for reference methods not being rigorously followed and to propose improvements that will make these methods more acceptable to the sampling staff, and thus more reliable.

Solutions were developed to overcome the difficulties in the data interpretation caused by climate conditions during the trial.