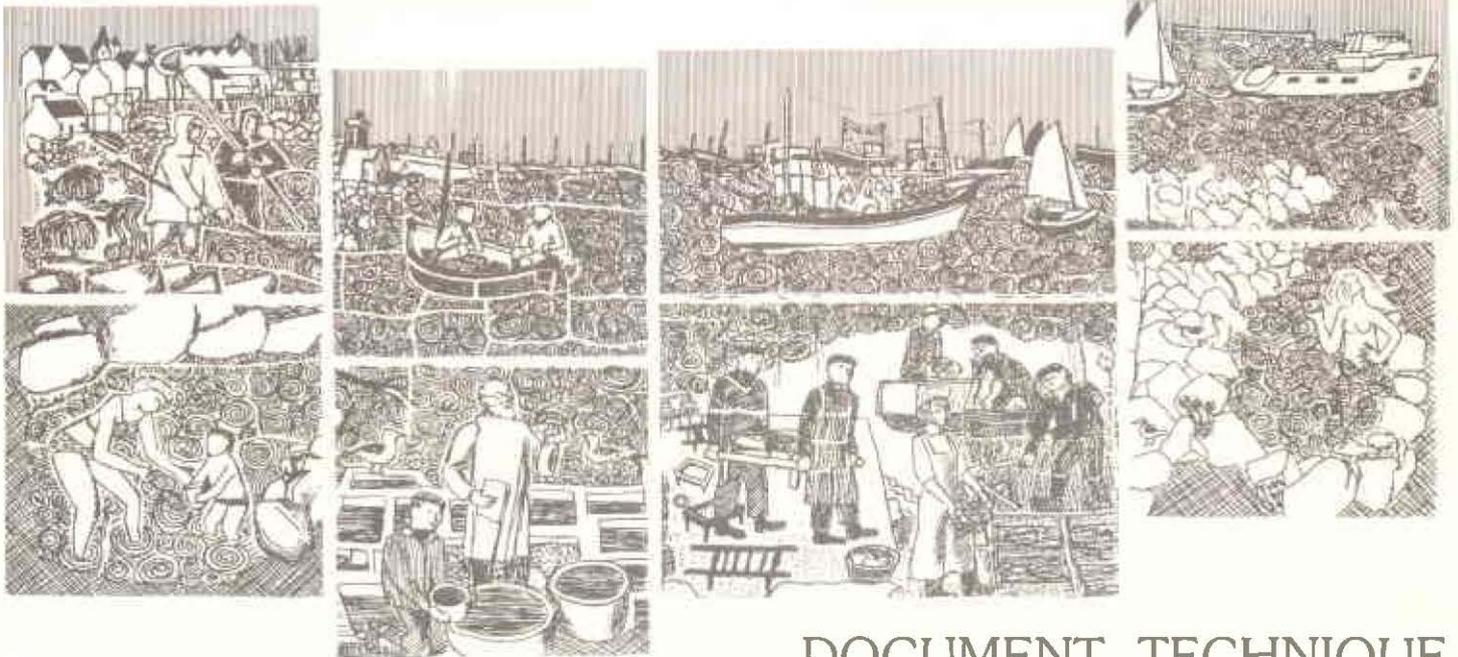


SECRETARIAT D'ÉTAT
AUPRÈS DU PREMIER MINISTRE
CHARGÉ DE L'ENVIRONNEMENT

R.N.O.

RESEAU NATIONAL D'OBSERVATION
DE LA QUALITE DU MILIEU MARIN.

DIX ANNÉES
DE SURVEILLANCE
1974-1984



DOCUMENT TECHNIQUE

Vol II : Physicochimie, Eléments nutritifs,
Matériel particulaire

INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE
POUR L'EXPLOITATION DE LA MER

**RÉSEAU NATIONAL D'OBSERVATION
DE LA QUALITÉ DU MILIEU MARIN**

**DIX ANNÉES DE SURVEILLANCE
1974-1984**

DOCUMENT TECHNIQUE

VOLUME II

**PHYSICOCHIMIE,
ÉLÉMENTS NUTRITIFS,
MATÉRIEL PARTICULAIRE**

Document technique n° 1014 de l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer, 1984. 198 pp., 120 F. Ce document est la propriété de l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer. Toute réimpression ou utilisation non autorisée sans la permission écrite de l'Institut est formellement interdite. Toute réimpression ou utilisation non autorisée sans la permission écrite de l'Institut est formellement interdite. Toute réimpression ou utilisation non autorisée sans la permission écrite de l'Institut est formellement interdite.

Toute référence à cet ouvrage devra être libellée de la façon suivante :

RNO, 1988. - Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin. Dix années de surveillance 1974-1984. Document technique, volume II, physicochimie, éléments nutritifs, matériel particulier. IFREMER et Secrétariat d'Etat auprès du Premier Ministre chargé de l'Environnement. 229 p.

RÉSEAU NATIONAL D'OBSERVATION DE LA QUALITÉ DU MILIEU MARIN

DIX ANNÉES DE SURVEILLANCE

1974-1984

SOMMAIRE DU DOCUMENT TECHNIQUE

VOLUME I : PRÉSENTATION GÉNÉRALE

INTRODUCTION

- I. Présentation générale (M. JOANNY, M. CHAUSSEPIED)¹
- II. Gestion des résultats (M. JOANNY, M. CHAUSSEPIED)¹
- III. Perspectives (M. JOANNY)¹

VOLUME II : PHYSICOCHIMIE, ÉLÉMENTS NUTRITIFS, MATÉRIEL PARTICULAIRE

INTRODUCTION

1^{ère} Partie - Présentation synthétique de résultats

- A. Physico-chimie et sels nutritifs (M. JOANNY, V. POROT)¹
- B. Matière organique et matériel particulaire (G. CAUWET)³

2^e Partie - Exploitation approfondie de résultats

- A. Variations hydrologiques pluri-annuelles
dans le bassin d'Arcachon (J.M. BOUCHET)⁴
- B. Une analyse de tendance sur les données de l'estuaire
et la baie de Seine (P. GALLET)⁵

3^e Partie - Assurance de qualité (M. CHAUSSEPIED, G. BODENNEC)¹

VOLUME III : POLLUANTS ORGANIQUES

INTRODUCTION

Présentation de la méthode d'interprétation

- 1^{ère} Partie - Surveillance dans l'eau (M. MARCHAND)¹
- 2^e Partie - Surveillance dans la matière vivante (M. MARCHAND)¹
- 3^e Partie - Surveillance dans le sédiment (M. MARCHAND)¹
- 4^e Partie - Conclusion générale (M. MARCHAND)¹
- 5^e Partie - Note de synthèse complémentaire pour les PCB, DDT et HPA
dans les moules et les huîtres
de 1979 à 1986 (P. MICHEL)², (M. MARCHAND)¹

VOLUME IV : MERCURE ET CADMIUM

INTRODUCTION

- 1^{ère} Partie - Surveillance dans la colonne d'eau
 - A. Le mercure (D. COSSA)²
 - B. Le cadmium (B. BOUTIER)²
- 2^e Partie - Surveillance dans la matière vivante
Le mercure et le cadmium (Y. THIBAUD, B. BOUTIER)²
- 3^e Partie - Surveillance dans le sédiment (B. BOUTIER, D. COSSA)²

1 IFREMER.DERO/EL. Brest.

2 IFREMER.DERO/MR. Nantes.

3 Université de Perpignan. Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie marines.

4 Institut de Biologie Marine d'Arcachon.

5 Université de Bretagne Occidentale de Brest.

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME II

INTRODUCTION

1^{re} partie - Présentation synthétique des résultats

A.	Physico-chimie et éléments nutritifs (M. JOANNY, V. POROT)	
I.	Physico-chimie	9
II.	Éléments nutritifs	19
	Planches de représentation graphique	27
B.	Matière organique et matériel particulaire (G. CAUWET)	
I.	Introduction	47
II.	Analyse des résultats par paramètre	49
III.	Analyse des résultats des différents points d'appui	55
IV.	Conclusion	59

2^e partie - Exploitation approfondie de résultats

A.	Variations hydrologiques pluri-annuelles dans le bassin d'Arcachon (J.M. BOUCHET)	
I.	Buts de ce travail	63
II.	Campagnes et stations	65
III.	Les mesures	67
IV.	Aperçu climatique du bassin d'Arcachon	69
V.	Interprétation des données brutes	71
VI.	Lois générales	75
VII.	Processus exceptionnels	79
VIII.	Rapports avec le large	81
IX.	Critiques sur la méthode d'échantillonnage	83
	Bibliographie	85
	Planches de représentation graphique	87
B.	Une analyse de tendance sur les données de l'estuaire et la baie de Seine (P. GALLET)	
I.	Introduction	131
II.	Méthodologie de traitement des séries	133
III.	Application aux données collectées dans le cadre de la surveillance de l'estuaire et de la baie de Seine	137
IV.	Conclusion	155
	Bibliographie	157

3^e partie - Assurance de qualité (M. CHAUSSEPIED, G. BODENNEC)

I.	Points marquants	161
II.	Fiches techniques détaillées	171
	Bibliographie	229

INTRODUCTION

— Le présent ouvrage -en quatre volumes- constitue le Document Technique de bilan réalisé à l'issue de dix années de fonctionnement du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin (RNO). Il marque une étape importante dans l'évolution des programmes de surveillance du littoral français, la troisième de ce type depuis sa mise en place en juin 1974. —

Le premier volume fait une présentation générale des programmes du RNO et de leur mise en œuvre, avec un développement particulier sur la question de l'assurance de qualité des résultats et sur les aspects internationaux de la surveillance. Il établit ensuite une synthèse des travaux réalisés pour la constitution de ce Document Technique et dégage les orientations qui peuvent s'imaginer pour le futur des programmes de surveillance.

Chacun des trois autres volumes concerne une classe particulière de paramètres dont les résultats ont fait l'objet d'un examen approfondi :

- physico-chimie, éléments nutritifs, matériel particulaire pour le volume II,
- micropolluants organiques pour le volume III,
- micropolluants minéraux pour le volume IV.

Le travail réalisé par les différents auteurs vise soit à faire un examen critique de l'ensemble des données recueillies pour l'un ou l'autre paramètre et d'en présenter une vision globale, soit d'en faire une exploitation particulière appliquée à un site choisi. On peut ainsi appréhender, quoique de façon partielle, l'utilisation des données du RNO à l'intérieur du cadre strict d'un programme de surveillance mais aussi dans leur utilisation en renfort d'une étude à caractère scientifique. Le volume II comporte en outre une partie spécialisée sur l'assurance de qualité des résultats des paramètres étudiés. Pour les volumes III et IV, l'assurance de qualité des résultats est incorporée dans le corps du texte.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉSENTATION SYNTHÉTIQUE DES RÉSULTATS

A - PHYSICO-CHIMIE ET ÉLÉMENTS NUTRITIFS

M. JOANNY et V. POROT

I - PHYSICO-CHIMIE

1. TEMPÉRATURE ET SALINITÉ

1.1. Introduction

Ces deux paramètres fondamentaux du milieu marin sont suivis dans le cadre du RNO en tant que paramètres explicatifs des mesures hydrobiologiques dans la colonne d'eau. Ils n'ont pas d'intérêt propre vis-à-vis de la surveillance de la qualité du milieu, puisque les activités humaines ont un effet en général négligeable sur eux. Ils ne sont commandés que par les phénomènes climatiques et océanographiques naturels : saison, régime hydraulique du fleuve, circulation générale des masses d'eau... Bien entendu, un aménagement de grande envergure d'un estuaire ou du cours d'un fleuve (régulation des débits), un rejet chaud notable, peuvent avoir des effets sur les masses d'eau, mais le plus souvent très local.

Par contre, la mesure de la température et de la salinité permettent, outre la caractérisation de l'échantillon, une classification globale des sites RNO par rapport aux masses d'eau océaniques auxquelles ils se rattachent.

Il n'est pas question ici de présenter en détail l'hydrologie comparée des sites suivis entre 1975 et 1984 par le RNO sur l'ensemble du littoral français. Un travail préliminaire avait été réalisé en 1978 dans la première synthèse des résultats sur la période 1975-1977. Les neuf sites suivis à cette époque étaient présentés sur un diagramme TS (température / salinité) tout à fait caractéristique.

Par la suite, lors de la réalisation de la deuxième synthèse des travaux du RNO (période 1975-1979), une présentation détaillée de l'hydrologie continentale et marine des "façades RNO" a été élaborée dans un chapitre consacré à la description du littoral français (morphologie, courantologie, hydrologie). Pour chacune des huit façades RNO, on peut y trouver les principaux éléments sur les températures et salinités des eaux côtières qui les baignent, mais aussi sur l'hydrologie des eaux douces (débits des fleuves côtiers) et la climatologie (vent, température de l'air, précipitations, ensoleillement).

La plus grande part des informations rappelées ci-dessus reste toujours d'actualité. Aussi, seules quelques données synthétiques sont-elles présentées ici, portant sur l'ensemble des sites surveillés pendant la période 1975-1984.

1.2. Diagramme TS

Les figures 1 et 2 présentent séparément des diagrammes TS simplifiés pour la zone Manche-Atlantique et pour la Méditerranée. Chaque site ayant fait l'objet d'une surveillance est représenté sur ces figures par deux points illustrant à la fois le type de masse d'eau et le gradient observé lorsque l'on s'éloigne de la côte. Chaque point correspond à la moyenne des températures et des salinités mesurées sur un ensemble de stations regroupées en fonction de leur proximité à la côte ou à l'embouchure du fleuve alimentant le site. Sur certains sites, l'écart des moyennes entre les stations est trop faible pour nécessiter deux points.

Ce regroupement de stations est celui utilisé lors de la synthèse 1975-1979, qui définit une notion de "côte" et "large" entachée d'un certain arbitraire propre à chacun des sites pris en compte. Le "large" figure sur une zone située approximativement entre 15 et 30 km du rivage ou de l'embouchure de l'estuaire, la "côte" entre 3 et 6 km. Le tableau I décrit les regroupements effectués.

TABLEAU I : Description des stations "côte" et "large".

	SITE n°	COTE Stations n°	LARGE Stations n°
Dunkerque	12	1, 2, 3	4
Seine (estuaire)	1	10, 11, 12	—
Seine (baie)	1	1, 2, 3, 4	5
Calvados	1	8, 9, 10	—
St Brieuc	11	1, 2, 3	4
Lannion	11	5, 6	—
Brest	2	4, 5, 6	2
Morbihan	10	1, 2	3, 4
Loire	3	2, 3, 7, 8	4, 6
Marennes	15	1, 2, 3, 4, 5	6
Gironde	4	1, 2, 3, 4, 6	5
Arcachon	16	1, 2, 3, 4	5, 6
St Jean de Luz	9	1, 2	3, 4
Banyuls	8	1, 2	4
Thau	17	1, 2, 3, 4	5, 6
Fos	5	1, 2, 4, 6	3, 5
Berre	13	1, 2, 5	3, 4
Cortiou	18	2, 4, 6	5
Villefranche	6	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10	4, 9
Monaco	14	1, 2, 3, 4	5
Ajaccio	7	1, 2, 3	4

Pour la Manche et l'Atlantique (fig. 1), les sites se partagent en deux groupes de part et d'autre de la température 13°C. Au nord, les sites dont les eaux de la côte sont en moyenne plus froides que les eaux du large, au sud ceux qui ont un comportement inverse. On retrouve ici la frontière météorologique classique que constitue la Loire. Le graphique présenté ici offre peu d'écart avec celui de 1979. Les sites de St Brieuc, Lannion, Morbihan, Marennes et Arcachon, qui n'étaient pas en fonctionnement à l'époque prennent leur place sur ce graphique de façon logique et l'ordre géographique nord-sud s'y trouve parfaitement décrit dans une fourchette de seulement 5°C. Seul le point représentant le site de Lannion paraît anormalement séparé de ceux de Brest et St Brieuc. La situation géographique de site de Lannion ne peut pas entraîner l'écart de 0,5°C constaté avec les deux autres sites de Bretagne nord. En fait, c'est la période de suivi plus courte d'une année sur ce site qui induit cet écart.

Pour la Méditerranée (fig. 2), les gradients moyens de température et surtout de salinité sont encore plus faibles, mais les différents sites sont nettement identifiés. Compte tenu des profondeurs d'eau importantes sur beaucoup des stations des sites surveillés en Méditerranée et du phénomène de thermocline particulièrement marqué, seules les mesures de subsurface sont ici prises en compte. Une distinction analogue à ce qui se passe en Manche et Atlantique peut être faite : à Fos et à Banyuls, les eaux de la côte sont en moyenne plus froides qu'au large, l'inverse étant vrai pour Cortiou, Monaco et Villefranche. La différence est pratiquement insignifiante pour l'étang de Thau et le Golfe d'Ajaccio.

1.3. Plages de variation des températures et salinités

En complément à la présentation globale faite à partir du diagramme TS, les figures 3 et 4 donnent un aperçu des plages de variation rencontrées sur l'ensemble des sites surveillés sur la période 1975-1984, séparément pour les stations "côte" et "large". La plage de variation considérée ici est celle d'un écart-type autour de la moyenne. Ces figures permettent de visualiser les niveaux et la variabilité des sites de l'ensemble du littoral, disposés dans leur ordre géographique, du nord vers le sud.

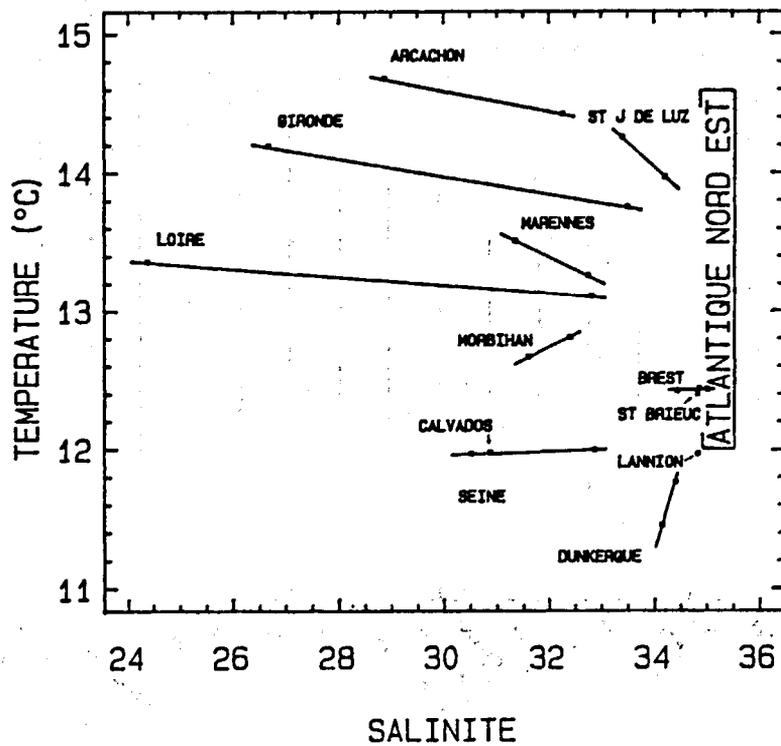


Figure 1 - Diagramme température/salinité en Manche et Atlantique. Résultats RNO 1975 - 1984. Le point Seine (estuaire) n'est pas porté sur la figure (salinité < 24).

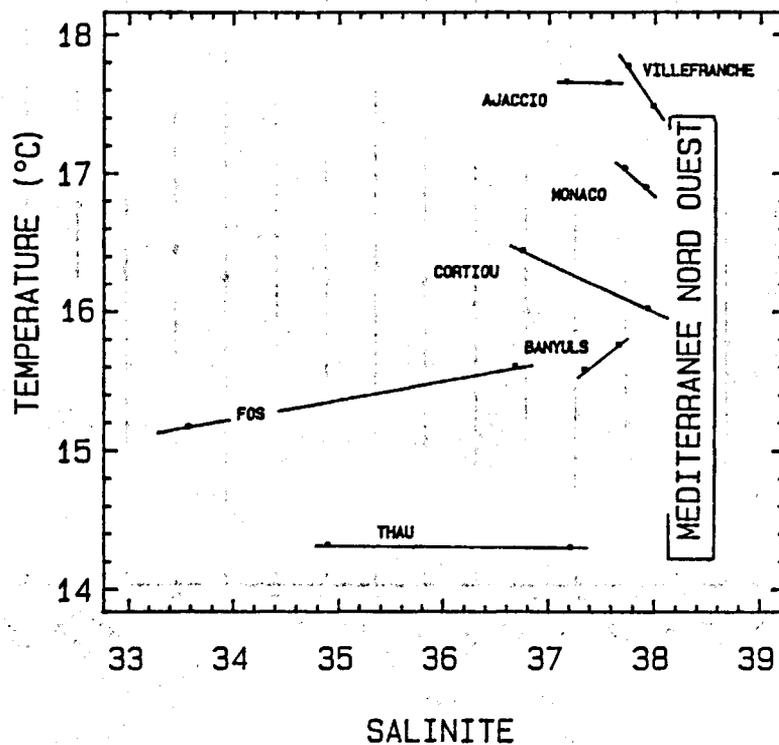
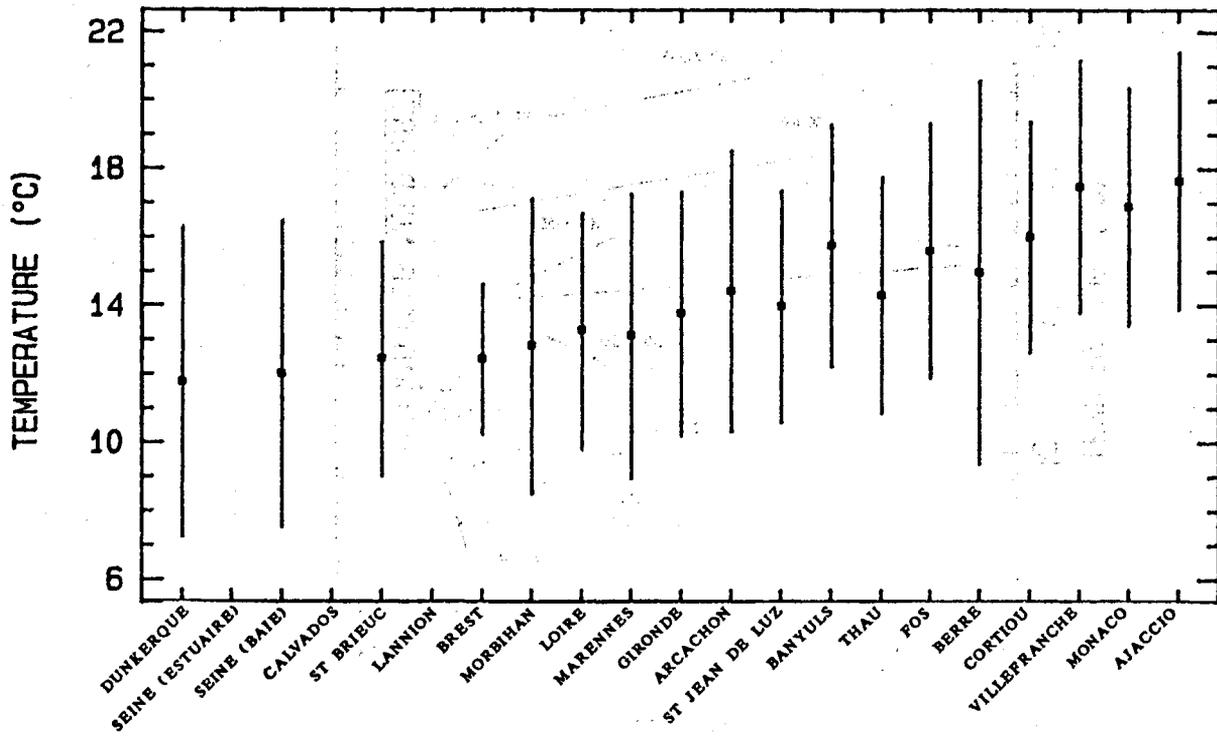


Figure 2 - Diagramme température/salinité en Méditerranée. Résultats RNO 1975 - 1984. Le point Berre n'est pas porté sur la figure (salinité < 24).

STATIONS LARGE



STATIONS CÔTE

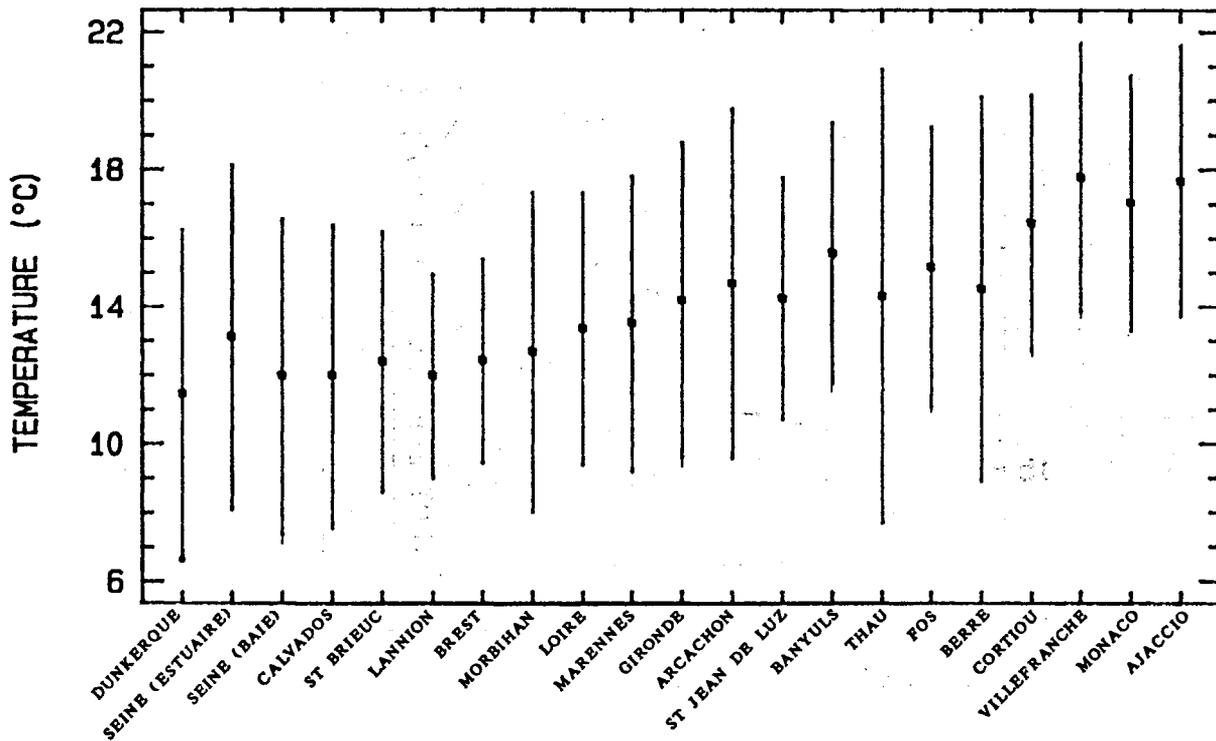
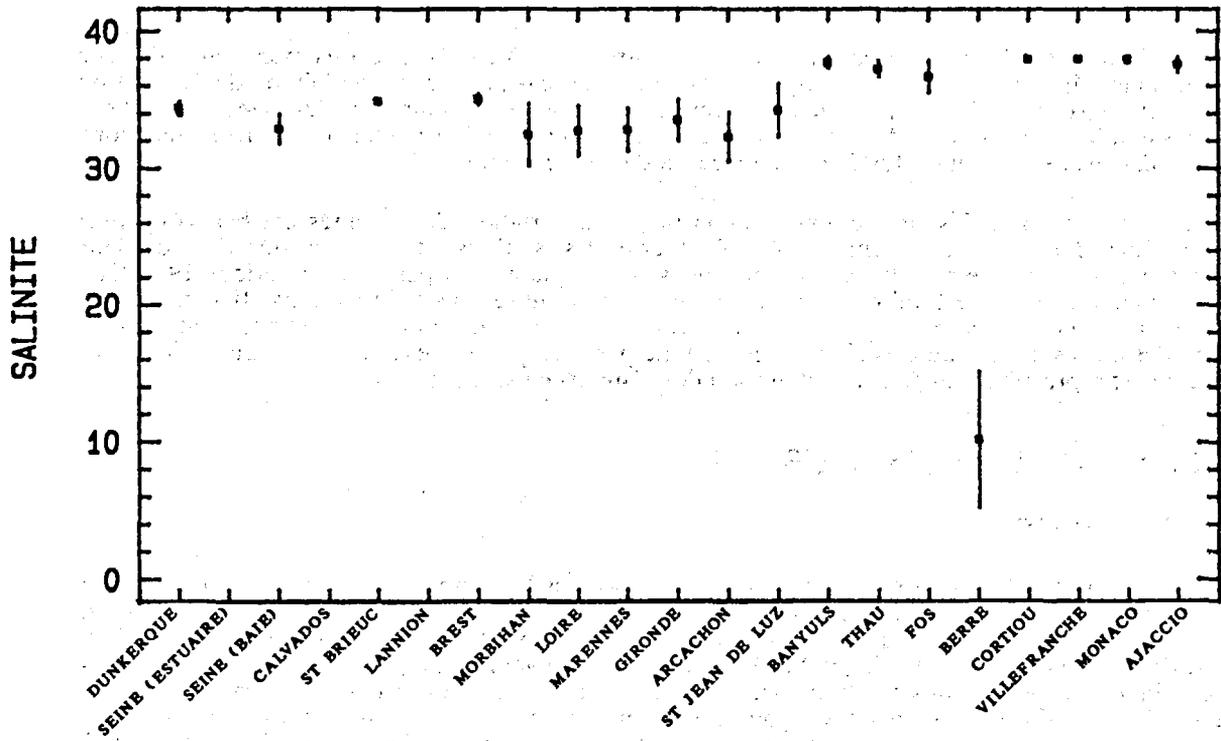


Figure 3 - Plages de variation de la température (°C) pour les stations large (en haut) et côte (en bas).
Résultats RNO 1975 - 1984.

STATIONS LARGE



STATIONS CÔTE

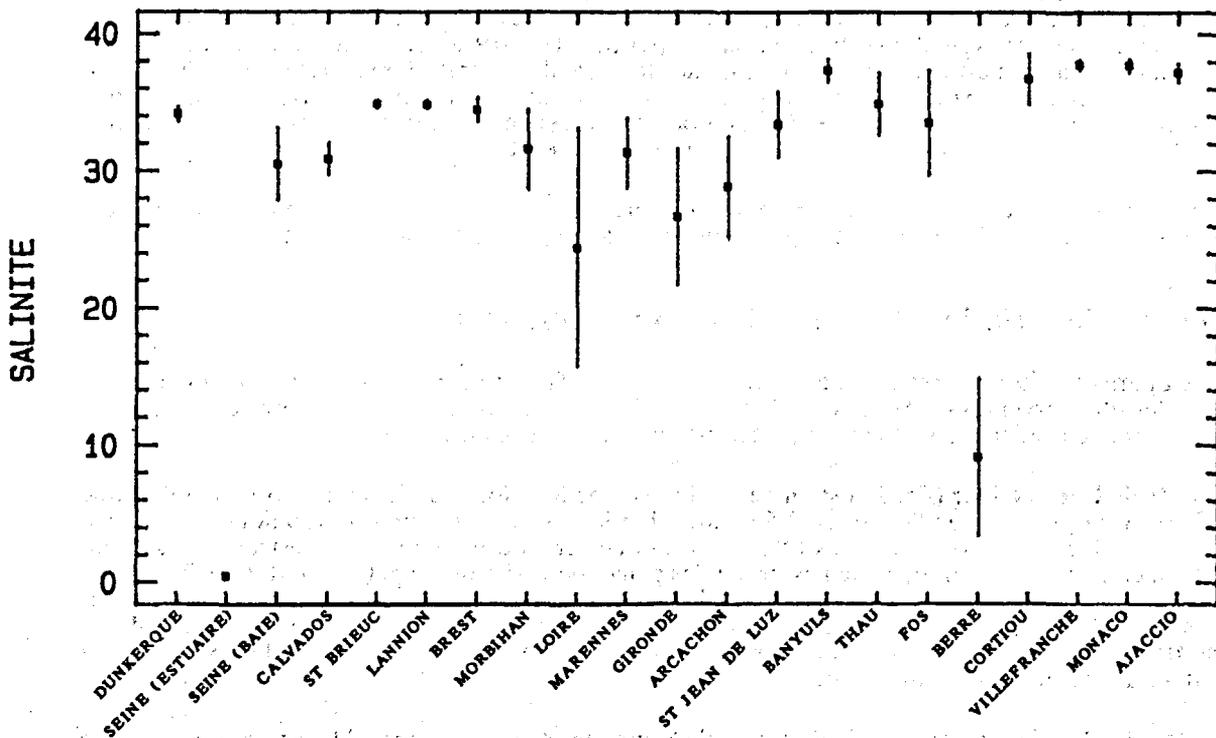


Figure 4 - Plages de variation de la salinité pour les stations large (en haut) et côte (en bas).
Résultats RNO 1975 - 1984.

L'amplitude des plages de variation des températures, de 8 à 10°C est relativement semblable sur tous les sites aussi bien à la côte qu'au large, à l'exception des cas particuliers de l'étang de Thau et de Berre. L'écart maximum des températures moyennes mensuelles de l'air données dans la synthèse 1975-1979 s'établit aussi autour de 14°C sur toutes les façades, à l'exception de la Bretagne nord (Ouessant) où il est de 10°C et de 16°C en Provence rhodanienne (Pomègue).

Par contre, l'image des sites donnée par la plage de variation des salinités est beaucoup plus contrastée. Elle dépend étroitement de l'implantation des stations et pose la question de leur représentativité. En effet, le plan d'échantillonnage systématique mis en place sur la période 1975-1984 utilise sensiblement le même maillage géographique et un nombre voisin de stations. Il s'ensuit que l'effort d'échantillonnage peut paraître inégal entre des sites comportant un même nombre de stations et présentant des plages de salinité très différentes, comme par exemple le site de Brest et celui de la Loire. Ce problème est repris plus loin dans l'exploitation des résultats de sels nutritifs.

2. pH ET OXYGÈNE DISSOUS

2.1. Introduction

Ces deux paramètres sont étroitement liés aux processus biologiques des milieux aquatiques, et avaient été en tant que tel introduits dans les programmes de surveillance du RNO. Le pH est principalement déterminé par l'équilibre des carbonates, et les modifications en CO₂ (respiration, photosynthèse...) ou en CO₃²⁻ (précipitation) induisent un changement du pH. Par ailleurs, les apports d'eaux continentales ou certains rejets industriels peuvent aussi provoquer des modifications de pH. L'oxygène dissous qui est utilisé par les organismes vivants pour la respiration et la nitrification, mais aussi produit par la photosynthèse, voit de plus sa concentration dans l'eau régie par des facteurs physico-chimiques d'échange avec l'atmosphère, de diffusion et mélanges dans la masse d'eau, d'utilisation dans des réactions d'oxydation chimique.

L'exploitation des résultats obtenus pour ces paramètres dans le cadre du RNO peut prendre deux formes. D'une part en termes de simple surveillance, mettre en évidence des anomalies chroniques dénotant une dégradation de la qualité du milieu. D'autre part, en termes de connaissance plus détaillée des processus, établir et interpréter les relations de ces paramètres avec les autres facteurs suivis dans le cadre du RNO (T, S, sels nutritifs, chlorophylle...) ou ailleurs. Quelques sites principaux du RNO ont fait l'objet de ce dernier type d'investigation sur la période 1974-1978, pendant laquelle les rythmes d'échantillonnage étaient particulièrement élevés, dans le cadre de contrats d'interprétation des données. On trouvera en deuxième partie (B) du présent volume une interprétation de ce type sur la période 1974-1984. Mais la complexité et la variabilité des processus mis en jeu impliquent un examen très détaillé des résultats qui dépasse généralement le cadre des missions du RNO.

Néanmoins il a semblé utile de présenter ici une vue globale des niveaux mesurés pour ces paramètres sur l'ensemble du littoral, de façon analogue à la température et à la salinité.

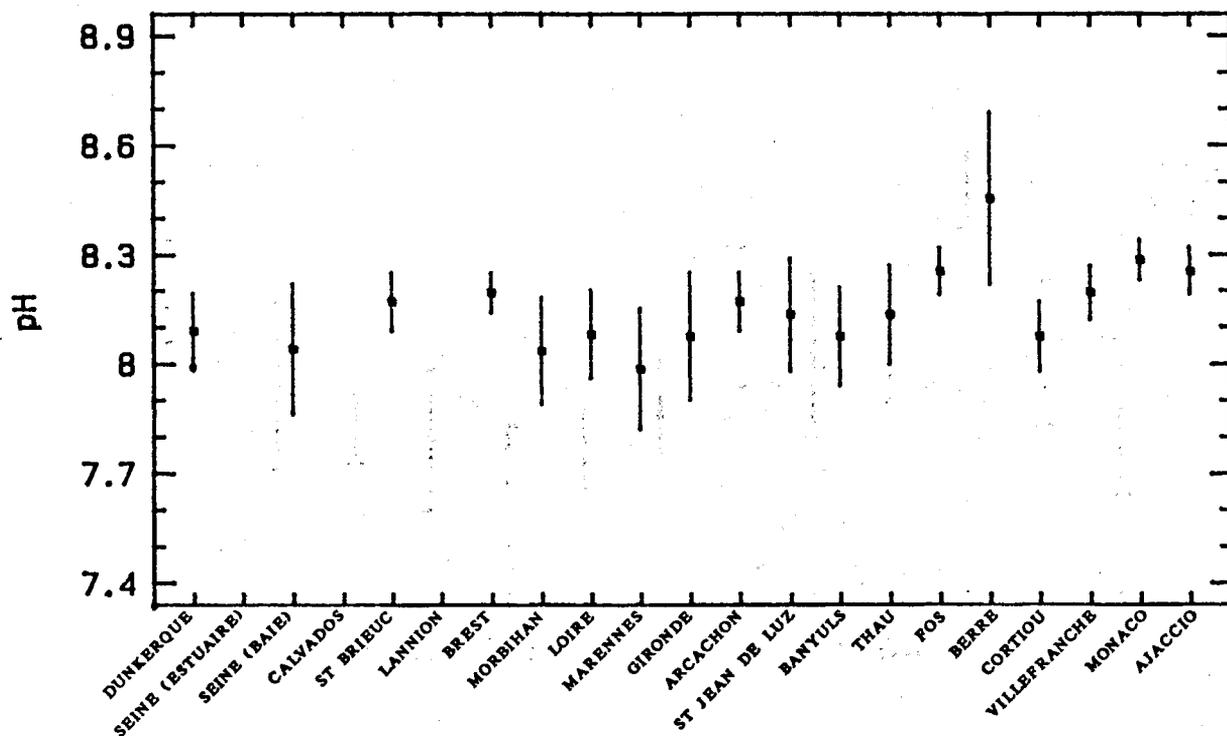
2.2. Plages de variation du pH et de l'oxygène dissous

Les figures 5 et 9 donnent un aperçu des plages de variation du pH et de l'oxygène dissous sur l'ensemble des sites surveillés sur la période 1975-1984, séparément pour les stations "côte" et "large". La plage de variation considérée ici est celle d'un écart-type autour de la moyenne.

Le pH de l'eau de mer (fig. 5) est en général voisin de 8,2 alors que les eaux d'origine tellurique ont un pH souvent plus bas, de l'ordre de 7,5 à 8,0, selon la saison et la zone géographique. La gamme des valeurs attendues du pH dans les eaux littorales est donc par nature relativement restreinte. La figure 5 reflète bien cette observation, puisque l'essentiel des plages de variation du pH s'établit entre 7,7 et 8,3. Deux sites seulement ont leur plage de variation à l'extérieur de cette fourchette. D'une part les stations "Seine (estuaire)", entre 7,4 et 7,7, dont la salinité moyenne est très basse, d'autre part le site de l'étang de Berre, dont les salinités moyennes sont aussi basses (entre 4 et 14), mais dont le pH moyen se situe nettement au-dessus de tous les autres sites.

Autant le pH relativement bas de l'estuaire de Seine semble normal puisqu'il correspond à celui de la Seine, autant celui de l'étang de Berre constitue un cas particulier. Curieusement, ce paramètre n'a pas été beaucoup exploité, alors que l'étang de Berre a fait l'objet de nombreuses études, à cause de la transformation radicale qu'il a subi à la suite de la mise en place du rejet d'eau douce de St Chamas. Un examen sommaire des données montre une bonne cohérence d'ensemble : existence d'un cycle moyen annuel de type biologique (fig. 6), distinct du cycle moyen des salinités (fig. 7), et relation avec la salinité pour les mesures de fond (fig. 8). Il serait intéressant d'approfondir les processus qui sont à l'origine de ces pH élevés : environnement calcaire, rejets organiques, déséquilibres biologiques (production au-dessus de la thermocline, anoxie en dessous).

STATIONS LARGE



STATIONS CÔTE

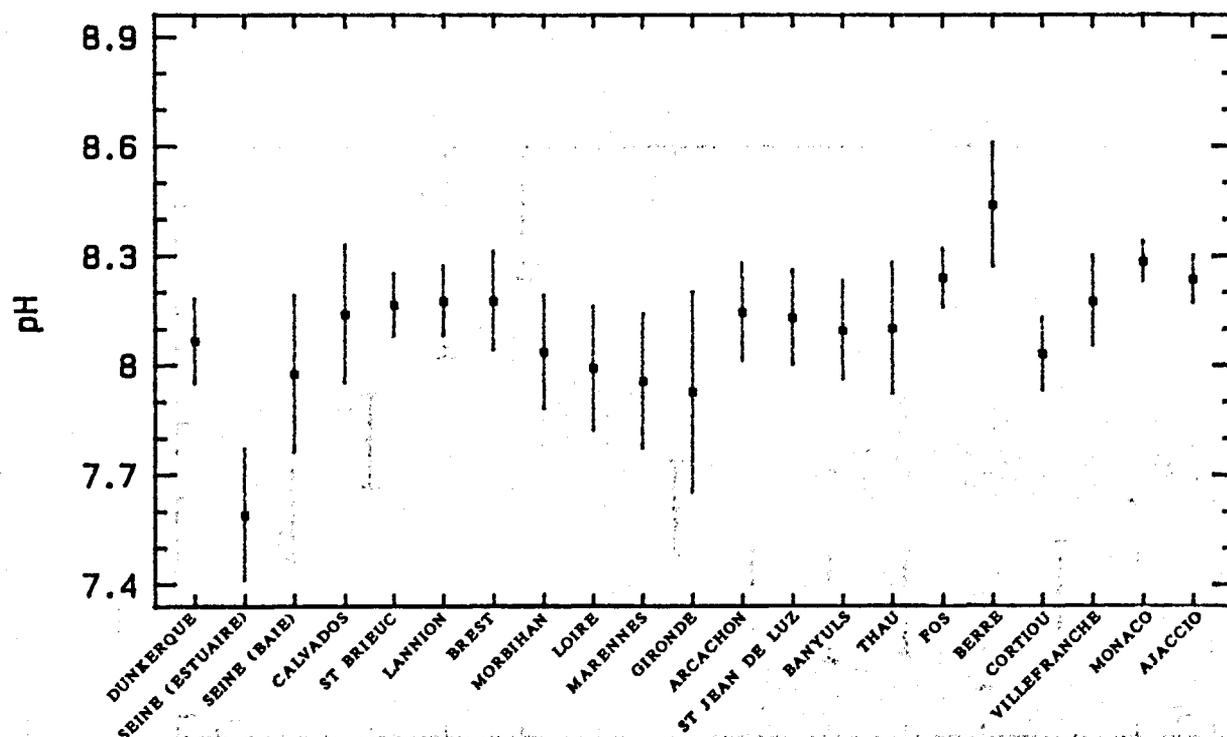


Figure 5 - Plage de variation du pH pour les stations large (en haut) et côte (en bas).
 Résultats RNO 1974 - 1984.

CYCLE ANNUEL DU pH

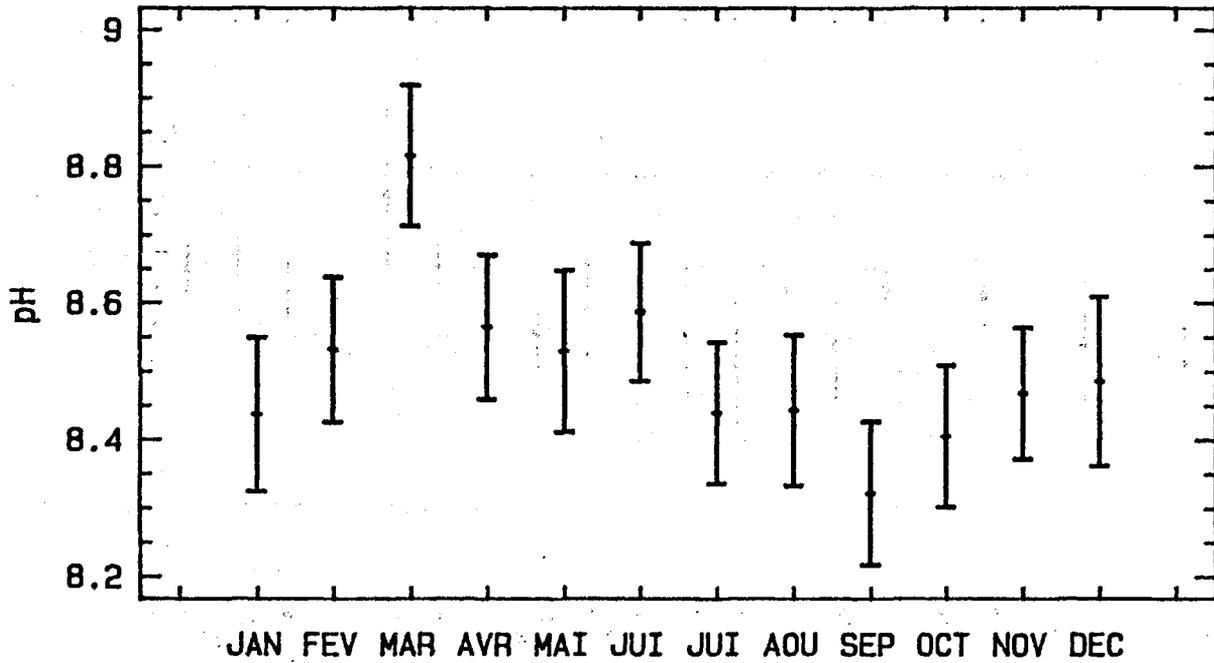


Figure 6 - Cycle moyen annuel du pH dans l'étang de Berre (surface). Résultats RNO 1979 - 1984.

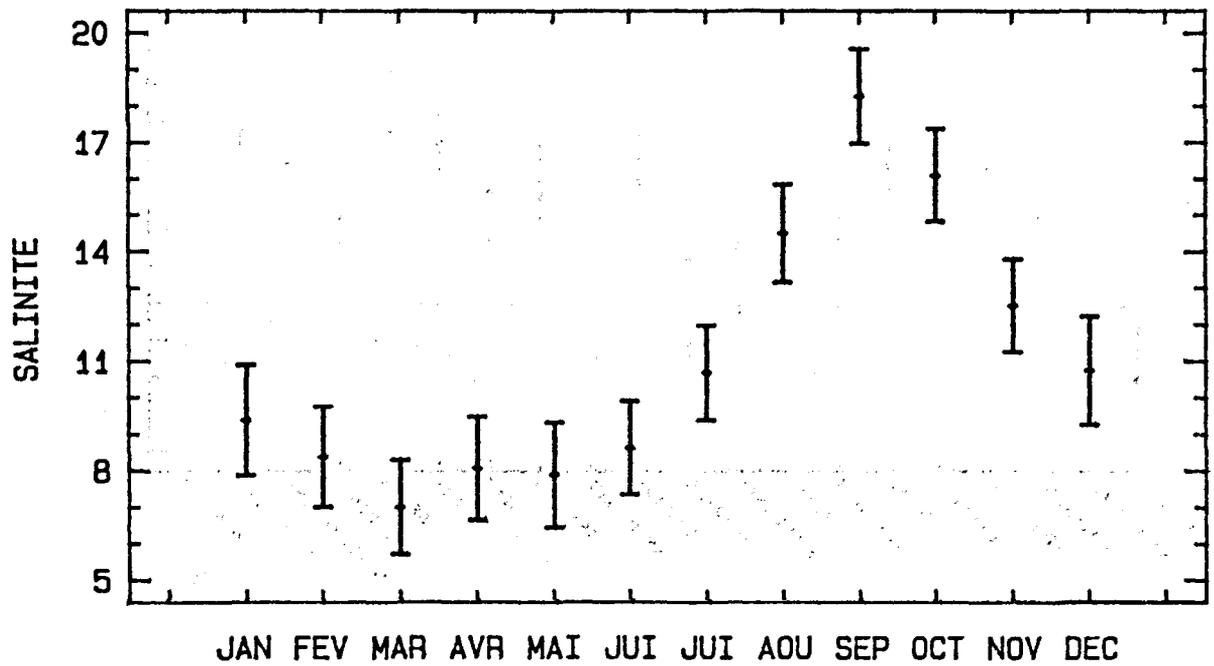


Figure 7 - Cycle moyen annuel de la salinité dans l'étang de Berre (surface). Résultats RNO 1979 - 1984.

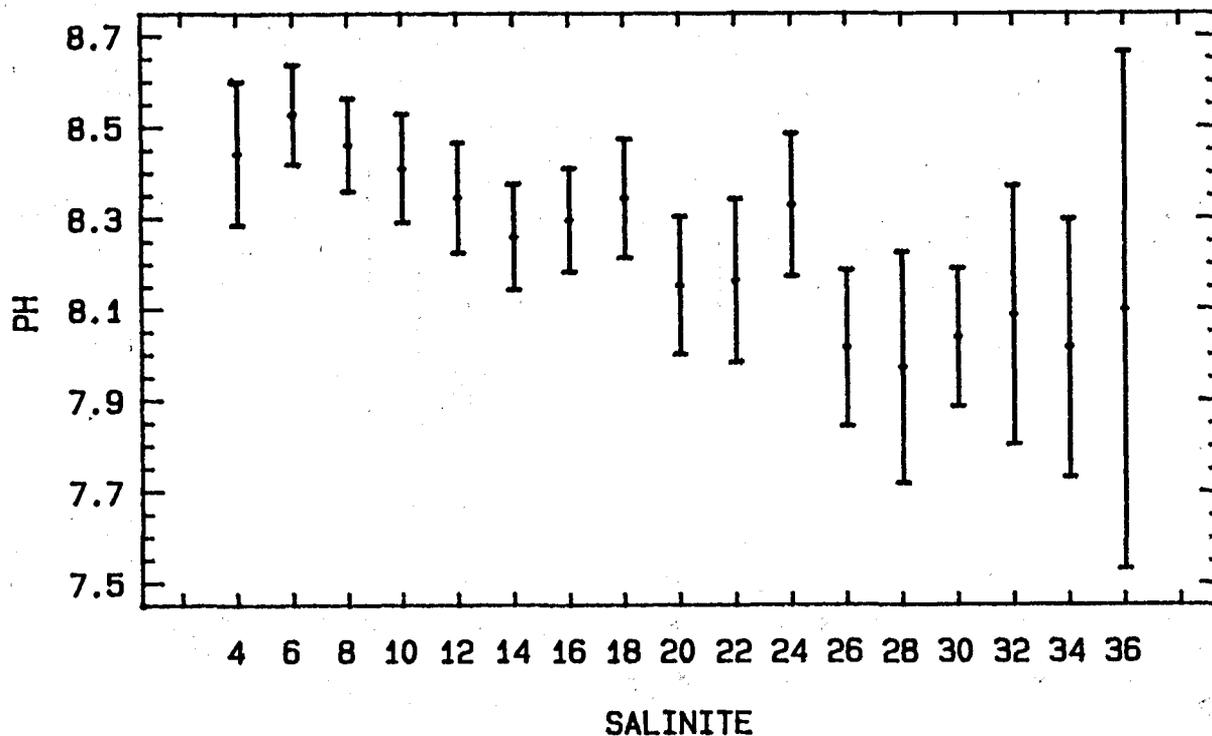


Figure 8 - Relation pH/salinité dans l'étang de Berre (fond). Résultats RNO 1979 - 1984.

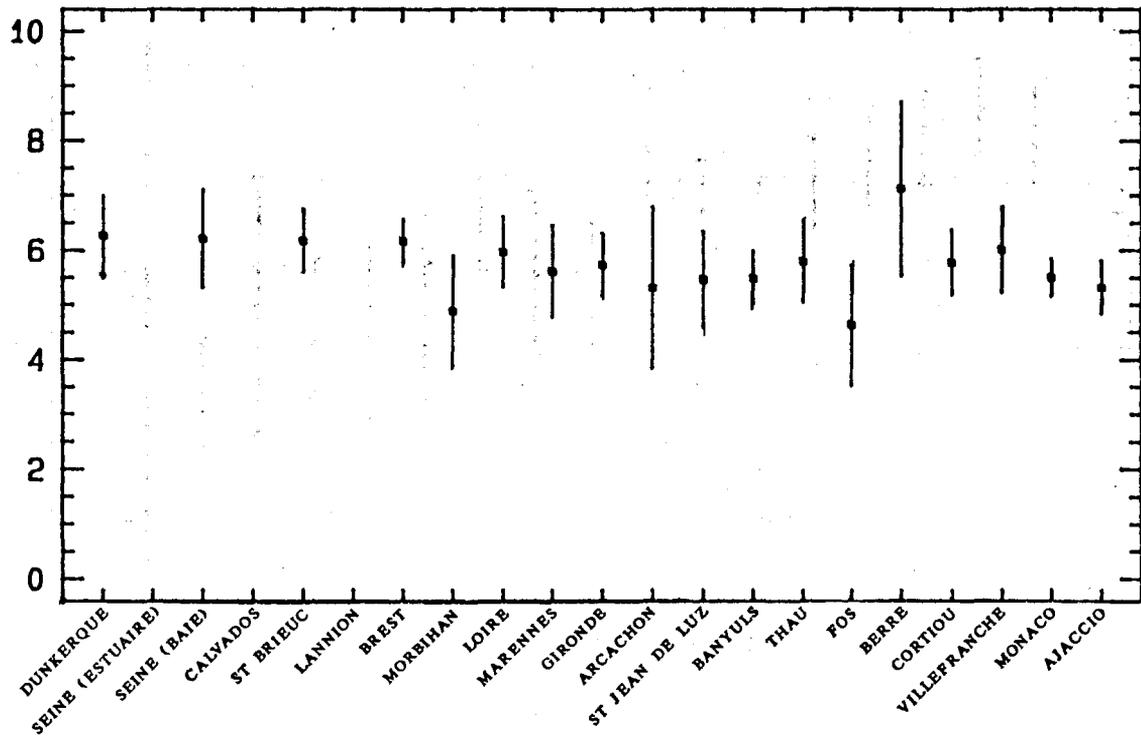
La solubilité de l'oxygène à 20°C est de 6,3 ml/l dans l'eau pure, et de 5,2 ml/l pour une eau de salinité 35. Il est remarquable de constater (fig. 9) que la quasi-totalité des teneurs moyennes se situent dans cette gamme alors que la variation au cours de l'année peut être très importante, notamment à l'époque des poussées phytoplanctoniques. Les quelques sites qui se trouvent à l'extérieur de cette gamme sont les suivants :

- l'estuaire de Seine, dont les déficits estivaux en oxygène sont parmi les préoccupations majeures sur ce fleuve et qui font l'objet de mesures particulières,
- la côte du Calvados dont les teneurs mesurées (et vérifiées), particulièrement élevées lors des poussées phytoplanctoniques, n'ont jamais été réellement expliquées,
- le golfe du Morbihan et le golfe de Fos, qui présentent des plages de variation légèrement plus basses,
- l'étang de Berre qui montre ici une anomalie qui va dans le même sens que celle observée pour le pH.

2.3. Conclusion

L'examen des résultats des mesures du pH et de l'oxygène dissous dans le cadre du RNO sur la période 1975-1984 dans l'optique de la surveillance des niveaux et des tendances ne met pas en évidence d'anomalie flagrante sur l'ensemble des sites surveillés. Il semble en particulier que le suivi du pH, hormis sur l'étang de Berre, soit d'un intérêt limité dans cette optique. Pour ce qui concerne l'oxygène dissous, la plupart des sites surveillés présentent des conditions hydrodynamiques telles que les phénomènes d'anoxie sont très peu probables. Si une surveillance doit se poursuivre sur ce paramètre, elle pourrait se limiter aux périodes estivales sur les sites qui ont déjà présenté de tels problèmes, comme l'estuaire de la Seine ou l'étang de Berre, pour vérifier que les mesures administratives prises pour améliorer cette situation portent leurs fruits.

STATIONS LARGE



STATIONS CÔTE

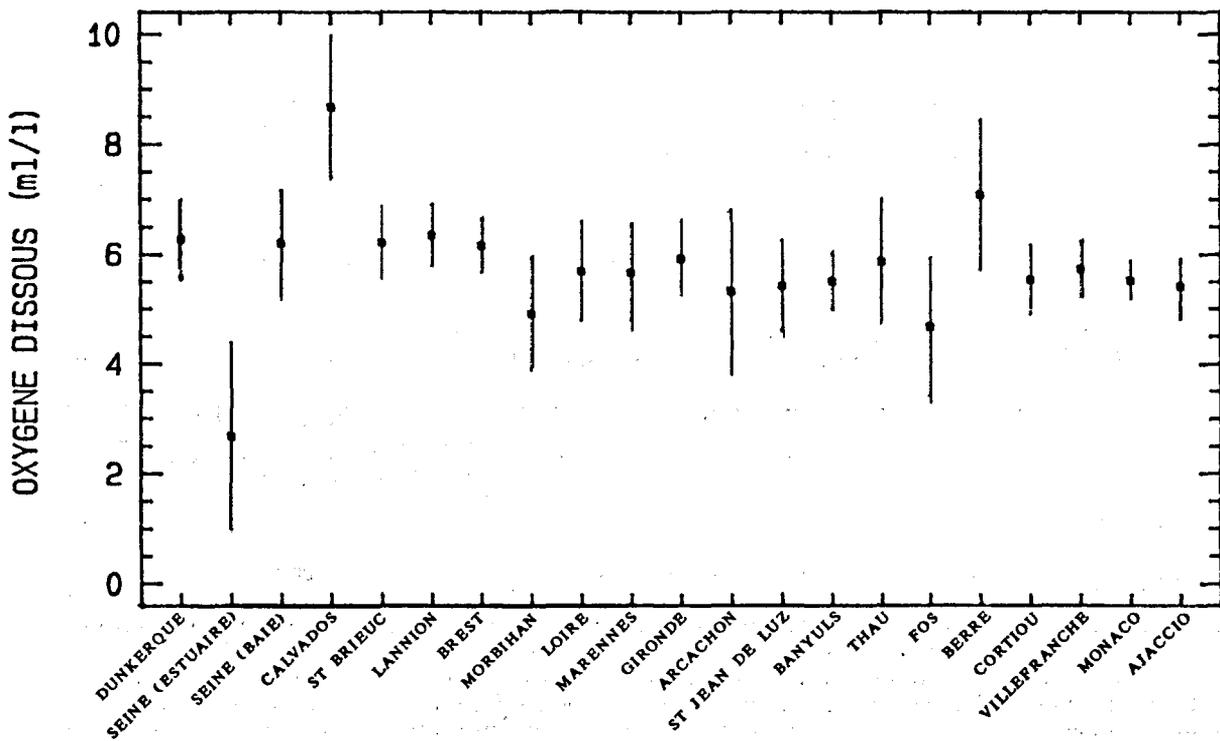


Figure 9 - Plage de variation de l'oxygène dissous (ml/l) pour les stations large (en haut) et côte (en bas). Résultats RNO 1974 - 1984.

II - ÉLÉMENTS NUTRITIFS

1. MANCHE-ATLANTIQUE

1.1. Introduction méthodologique

La surveillance RNO dans la colonne d'eau de 1974 à 1984 a été faite sur la base d'un échantillonnage systématique (1 à 4 fois par mois) sur des stations fixes. Les séries brutes de résultats d'éléments nutritifs dissous sur l'une ou l'autre de ces stations présentent un profil extrêmement variable. Hormis sur certaines stations très marines ou au contraire très fluviales, on distingue généralement assez mal les cycles naturels auxquels on peut s'attendre. Le travail réalisé par P. GALLET sur les données est à cet égard significatif (2^e partie, B.). En effet, même au prix d'un effort sur les conditions de prélèvement par rapport à la marée (coefficient, horaire par rapport à la basse mer), les conditions hydroclimatiques (débit du fleuve, météo...) conduisent à d'importantes fluctuations de la salinité en une station, et donc du degré de mélange des eaux douces avec l'eau de mer.

Pourtant, les interprétations antérieures réalisées sur ces paramètres donnaient des résultats plutôt cohérents lorsqu'ils étaient "normalisés" d'une façon ou d'une autre par la salinité. Ainsi, les valeurs moyennes annuelles de ces paramètres en fonction des valeurs moyennes annuelles des salinités, station par station, donnaient des corrélations tout à fait acceptables et leur extrapolation à salinité nulle fournissait des "concentrations moyennes annuelles" dans le fleuve concerné tout à fait cohérentes avec les mesures faites dans le fleuve lui-même.

Néanmoins, l'effet par trop globalisant de ces traitements, et leur moindre significativité dès lors que la fréquence de prélèvement diminue, nous a incité à rechercher un mode d'exploitation moins global et orienté vers une optimisation de la stratégie d'échantillonnage. Un essai a été tenté de normaliser directement la concentration mesurée (C) par une formule de dilution prenant en compte la salinité mesurée (S) pour le même prélèvement et une eau de référence (C_L , S_L) supposée représenter l'eau du large théorique avec laquelle se dilue l'eau du fleuve.

La concentration normalisée C_N qui représente la concentration de l'espèce considérée dans l'eau douce d'origine peut s'écrire :

$$C_N = C_L \cdot \frac{C - C_L}{S_L - S} \cdot S_L$$

ou bien, en considérant une eau de mer originelle sans sels nutritifs ($C_L = 0$) :

$$C_N = C_L \cdot \frac{S_L}{S_L - S}$$

Cette simplification n'est pas absurde dans le cadre des traitements envisagés et il est possible de définir une telle salinité par approximations successives (recherche de C_N égaux quelle que soit la station). Les résultats obtenus se sont avérés intéressants pour la mise en évidence de cycles saisonniers réguliers, mais insuffisants pour fournir une information valable en matière de surveillance à long terme, à l'exception des stations les plus au large. De plus, la comparaison entre les différents sites n'est pas évidente à faire.

Compte tenu de ces premiers résultats, nous avons adopté un mode d'exploitation des données RNO qui semble fournir un moyen terme intéressant entre les différents modes expérimentés. Le principe en est le suivant : quelles que soient les stations ou les périodes considérées, on s'intéresse aux valeurs statistiques d'ensembles de résultats d'un paramètre donné dont les salinités correspondantes ont été groupées par classes. La taille des classes de salinité a été fixée à 1 ou 2, suivant la gamme des salinités rencontrées, pour exploiter au mieux les données disponibles. Les résultats présentés ici concernent cinq sites importants de Manche-Atlantique, Dunkerque, la baie de Seine, la rade de Brest, les estuaires de la Loire et de la Gironde, pour la période 1974-1984.

Dans une première phase, nous avons voulu mettre en évidence les cycles naturels des quatre principaux sels nutritifs, nitrate (1), ammonium, phosphate, silicate. Pour ce faire, les résultats sont traités mois par mois, c'est-à-dire que les moyennes par classe de salinité sont faites sur les résultats regroupés de tous les mois de janvier, de 1975 à 1984, puis tous les mois de février, etc... On obtient ainsi douze valeurs mensuelles pour chaque classe de salinité. La planche 1 présente les cycles saisonniers obtenus pour le nitrate, à plusieurs niveaux de salinité.

Ces graphes sont une première illustration de l'intérêt du mode de traitement utilisé. En effet, si le cycle annuel des sels nutritifs en milieu océanique (salinité supérieure à 35) est assez bien connu, notamment grâce à COOPER en Angleterre, il n'en va pas de même pour le milieu estuarien. Les études généralement réalisées sur les estuaires ont rarement adopté la cadence mensuelle, cherchant plutôt à définir les cas extrêmes (crue et étiage, vives-eaux, mortes-eaux) pour des stations fixes géographiquement. Dans le cas de suivis mensuels toujours sur stations fixes, tels que les suivis RNO, le signal est alors contaminé par la variabilité de la salinité en un point estuarien. Le regroupement par classe de salinité de plusieurs années de suivi permet d'obtenir un nombre suffisant de résultats dans chacune d'entre elles pour établir un cycle saisonnier représentatif.

Les cycles présentés sur la planche 1 font l'objet d'un examen plus approfondi ci-après, dans la présentation des résultats de nitrate. Ils ont été d'abord réalisés dans le but de définir de la façon la plus objective possible des périodes dites hivernales et estivales. En effet, la relative stabilité des résultats observée pour les éléments nutritifs lors des interprétations antérieures avait fait envisager une stratégie d'échantillonnage basée sur des prélèvements faits uniquement pendant ces périodes. L'évolution des concentrations liée à l'activité biologique (consommation - régénération) s'y trouve réduite, et donc la comparaison des résultats d'une année sur l'autre moins aléatoire. L'examen des cycles de la planche 1, ainsi que ceux correspondant à l'ammonium, le phosphate et le silicate ont conduit à définir ces périodes de référence de la façon suivante : hiver de l'année n : décembre année n-1 à mars année n, été de l'année n : mai, juin et juillet de l'année n. Pour Dunkerque et la rade de Brest, sites plus "marins", le mois d'août a pu être pris en compte.

Enfin, il faut noter que l'exploitation des résultats par classe de salinité s'est trouvée bien entendue limitée par l'implantation géographique des stations de mesure. Le tableau I du nombre d'observations par classe pour les cinq sites considérés le montre clairement.

(1) en fait "nitrate + nitrite", par cohérence avec les nouveaux programmes.

TABLEAU I : Nombre d'observations par classe de salinité en crue et étiage.

Salinité *	Crue (Janvier)					Etiage (Août)				
	DK	S	B	L	G	DK	S	B	L	G
1	—	18	—	4	2	—	13	—	—	—
3	—	—	—	2	3	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—
7	—	—	—	2	3	—	3	—	—	—
9	—	2	—	—	2	—	—	—	—	—
11	—	2	—	—	3	—	2	—	—	—
13	—	—	—	7	3	—	5	—	—	—
15	—	3	—	7	5	—	—	—	—	3
17	—	—	—	8	4	—	—	—	7	2
19	—	2	—	12	4	—	—	—	4	3
21	—	4	—	9	4	—	—	—	2	4
23	—	6	—	8	6	—	2	—	9	4
25	—	10	—	12	11	—	6	—	11	8
27	—	10	4	4	16	—	3	—	19	12
29	—	10	—	12	10	—	32	—	11	20
31	2	19	4	10	5	—	39	—	23	31
33	33	14	27	3	4	24	28	5	34	13
35	42	—	41	—	—	60	3	96	10	10

* : Point médian de la classe de salinité ; DK : Dunkerque ; S : baie de Seine ; B : rade de Brest ; L : estuaire de la Loire ; G : estuaire de la Gironde.

En fait, ce tableau donne une idée un peu pessimiste par rapport à la réalité car il concerne des résultats moyennés sur la colonne d'eau. Dans les exploitations ultérieures, tous les résultats individuels sont pris en compte, ce qui enrichit notablement l'information. On voit néanmoins que malgré un nombre non négligeable de stations, elles peuvent ne pas être assez au large en période de crue et pas assez en amont en période d'étiage. Par exemple, le cycle correspondant à la classe de salinité de point médian 35, n'est complet que pour les sites de Dunkerque et de la rade de Brest.

1.2. Nitrate

Comme indiqué plus haut, les résultats présentés ici sous la dénomination de nitrate correspondent en fait à "nitrate + nitrite". En effet, le nitrite se trouve en concentration très faible par rapport à celle du nitrate (de 3 à 5 %), et son intérêt en tant que paramètre de surveillance à long terme peut être considéré comme mineur. Par contre, la mesure du nitrate se fait par dosage du nitrite formé après réduction, déduction faite du nitrite déjà présent dosé dans une première étape. L'utilisation du paramètre "nitrate + nitrite" dans la surveillance fait l'économie d'une étape analytique, sans fausser le bilan de l'azote minéral dissous. Ce paramètre pourrait être dénommé "azote minéral oxydé dissous". Par abus de langage, il sera appelé nitrate dans la suite du texte, puisqu'il s'agit d'une exploitation réalisée dans l'optique des programmes futurs.

Les cycles saisonniers présentés sur la planche 1, établis pour définir les périodes hivernales et estivales méritent d'être examinés plus en détail. Une question est de savoir de quelle façon se répercutent au long de l'estuaire les variations de concentrations des espèces considérées dans le fleuve. En effet, ces variations dans le fleuve sont liées à l'activité biologique ainsi qu'au débit de ses eaux (lessivage ou dilution de rejets). On peut imaginer que pour une classe de salinité donnée, on observe un cycle saisonnier lié essentiellement à l'activité biologique, en réponse aux concentrations introduites par le fleuve. La planche 2 présente pour la Seine, la Loire et la Gironde une comparaison des cycles fluviaux et estuariens. Les cycles fluviaux proviennent des données de l'Inventaire des eaux de surface (années 1978 et 1979), les cycles estuariens correspondent à la classe de salinité 29 parmi celles présentées planche 1. Il est remarquable de constater la similarité de forme des cycles pour la Gironde et plus encore pour la Loire. Par contre pour la Seine, les cycles fluviaux et estuariens diffèrent notablement, l'un traduisant vraisemblablement une nitrification estivale, l'autre se rapprochant, mais à des niveaux élevés de concentration, du cycle normal océanique.

Les schémas de dilution en périodes hivernales et estivales présentés sur la planche 3 illustrent encore les particularités de ces trois estuaires. Les périodes se différencient nettement en Loire sur toute l'échelle des salinités, alors que pour la Seine et la Gironde, ce n'est qu'à partir d'environ 25 que l'écart se creuse entre l'hiver et l'été. A titre d'hypothèse, on peut y voir et l'enrichissement excessif de la Seine qui rend imperceptible la diminution en nitrate (faible consommation et nitrification) et la turbidité importante de la Gironde qui limite l'activité phytoplanctonique jusqu'à ce que leurs eaux soient suffisamment marinisées pour laisser apparaître le résultat de l'activité biologique. On constate que pour la Seine, la rade de Brest et la Loire, l'écart hiver-été des concentrations pour les salinités supérieures à 25 se situe autour de $30 \mu\text{mol/l}$ et seulement à une dizaine de $\mu\text{mol/l}$ pour Dunkerque et la Gironde.

La planche 4 présente **une comparaison inter-sites** des schémas de dilution respectifs pour le nitrate. La méthode de traitement par classe de salinité prend ici tout son intérêt. Il apparaît nettement que, pour des salinités inférieures à 30, la rade de Brest est représentée par des concentrations comparables et même supérieures à celles de la baie de Seine, elle-même étant placée au dessus de la Loire et de la Gironde. On retrouve donc ici trace de l'enrichissement en nitrate constaté dans les rivières bretonnes, notamment pour la rade de Brest, l'Aulne et l'Elorn. Au-delà de 32, seule la baie de Seine présente encore des concentrations supérieures à celles des autres sites.

La planche 5 présente **une évaluation des tendances** pour le nitrate en période hivernale de 1975 à 1984. La classe de salinité retenue pour mettre en évidence ces tendances n'est pas la même selon les sites. En effet, les différences d'hydraulicité des fleuves fait que, pour une classe de salinité donnée, le nombre d'observations peut être insuffisant certaines années. La classe de salinité choisie correspond à la classe la plus élevée en salinité pour laquelle le nombre d'observations est le plus grand possible sur chaque année du suivi. On rencontre là encore une difficulté du suivi sur stations fixes. En effet, les crues importantes des hivers 1980-1981, 1981-1982 et 1982-1983 font que les classes de salinité maximales rencontrées lors des périodes hivernales correspondantes sont respectivement de 25, 19 et 23. Pour la classe retenue de 29, le nombre d'observations par hiver n'est pas très élevé (4 à 10), mais la faible variabilité des teneurs d'une classe à l'autre sur ce site rend possible son utilisation.

Il est étonnant de constater une certaine similarité sur l'ensemble des sites : une période d'augmentation progressive suivie d'un palier plus ou moins décroissant. Deux effets se font ici sentir : d'une part, l'augmentation importante de l'utilisation des engrais azotés depuis 1960, mais dont on ne peut mesurer ici l'ampleur réelle par manque de données antérieures, d'autre part, l'évolution du régime hydraulique des fleuves qui a connu depuis 1975 des fluctuations notoires. A ces influences continentales, peuvent se rajouter des phénomènes plus proprement d'océanographie littorale qui restent encore à appréhender tels l'influence du stockage plus ou moins temporaire dans le sédiment et les dérives littorales. La figure 1 en présente une illustration étonnante : les teneurs en nitrate en baie de Seine et devant Dunkerque suivent une évolution quasi identique lorsque l'on compare les données avec une année de décalage. Il est bien établi que la circulation générale des eaux en provenance de la baie de Seine peut les faire parvenir jusqu'à Dunkerque mais le temps de transit est estimé à deux ou trois mois. Il y aurait là matière à examen plus approfondi des mécanismes de transfert via le matériel particulaire.

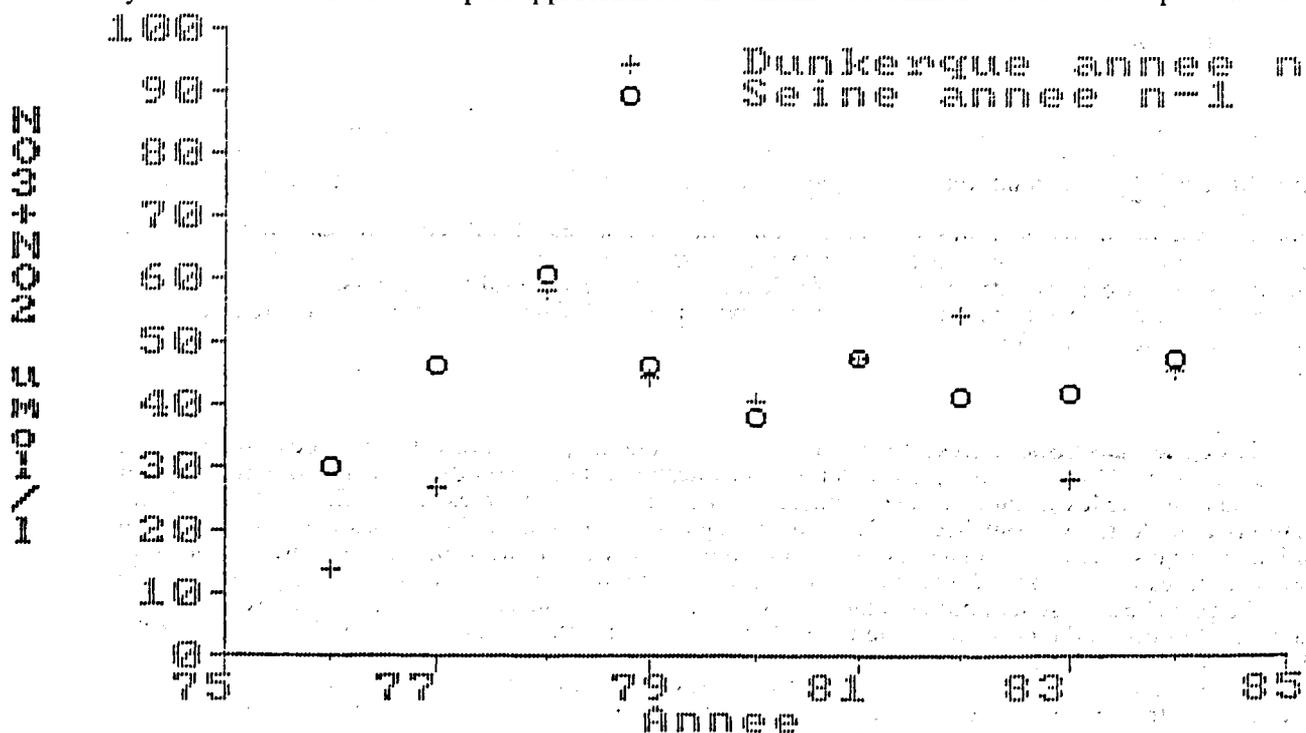


Figure 1 - Tendances comparées des "nitrates + nitrites" ($\mu\text{mol/l}$) en baie de Seine et à Dunkerque.

1.3. Ammonium

La présentation des résultats concernant l'ammonium est faite sur les planches 6, 7 et 8. Les **schémas de dilution** présentés pour les périodes hivernales et estivales, ainsi que la comparaison des périodes hivernales fournissent des images caractéristiques des différents sites par eux-mêmes et vis-à-vis des autres. Ainsi, les niveaux à Dunkerque et en baie de Seine se distinguent nettement des trois autres sites, avec l'observation d'apports très importants en ammonium à Dunkerque. D'autre part, on constate un écart important entre les périodes hivernales et estivales en baie de Seine et pour des salinités inférieures à 21 en Gironde. Ces comportements sont tout à fait intéressants, car ils sont le reflet de l'état de minéralisation de la charge en matière organique au moment de son arrivée dans l'estuaire, avec un degré croissant selon les sites : Dunkerque où les apports sont comparables au rejet direct d'un effluent urbain à la mer, la Seine où une nitrification estivale intense peut se produire tout le long de l'échelle de salinité, à cause du fort niveau des concentrations, la Gironde où ce même phénomène se produit sur une partie des salinités, la Loire enfin où vraisemblablement la diminution du débit en été laisse apparaître des apports d'ammonium au sein même de l'estuaire. Dans le cas de la rade de Brest, il semble que l'on puisse mettre aussi en évidence un apport d'ammonium particulier dans le système. Celui-ci se traduit par une remontée des concentrations pour une salinité de l'ordre de 28 en hiver et 32 en été. Dans une certaine mesure, tout se passe comme si l'estuaire de l'Elorn était un contributeur de type effluent urbain dans l'estuaire de l'Aulne. Ainsi, une amélioration de la qualité de cet estuaire assez urbanisé (Brest, Landerneau) et de débit peu important aurait sans doute un effet sur l'ensemble du site.

En matière de **tendances** (planche 8), on n'observe pas d'évolution bien marquée sur l'ensemble des sites. Ce paramètre est lié essentiellement au degré global d'épuration par les installations d'assainissement en place et par le système fluvial et estuarien lui-même. La situation "marine" peut être qualifiée de naturelle partout à l'exception de la Seine et de Dunkerque où l'on devrait constater à l'avenir une diminution des niveaux si des mesures d'assainissement portent leurs fruits. Notons toutefois que des niveaux élevés en ammonium dans la partie estuarienne d'un site, conjugués au pH plus élevé dans ces eaux peut conduire à des teneurs en ammoniac libre toxiques pour certaines espèces de poissons, notamment les salmonidés. Ce cas s'est déjà rencontré en rade de Brest, dans l'estuaire de l'Elorn.

1.4. Phosphate

La présentation des résultats concernant le phosphate est faite sur les planches 9, 10 et 11. Les **schémas de dilution** présentés pour les périodes hivernales et estivales ainsi que la comparaison des périodes hivernales donnent là encore des images caractéristiques des différents sites. Celles-ci sont assez comparables à celles fournies pour l'ammonium. En effet, ces deux paramètres ont pour origine principale les rejets à caractère urbain (au sens large). La rade de Brest, la Loire et la Gironde se retrouvent à des niveaux très proches, avec un aplatissement caractéristique pour la Loire et la Gironde lorsque l'on remonte l'estuaire, dû à la présence en quantité importante de matière en suspension, sur laquelle se fixe une partie du phosphate. On note une différence entre la Loire et la Gironde : le niveau hivernal plus élevé en Loire accentue l'écart hiver-été par rapport à la Gironde, le niveau estival de la Loire étant analogue à celui de la Gironde. Pour la rade de Brest, on retrouve l'influence de l'estuaire de l'Elorn déjà signalée pour l'ammonium : on constate une brusque remontée des teneurs, sensible ici surtout pour la période estivale à 32 de salinité.

Comme pour l'ammonium, la baie de Seine et Dunkerque se démarquent nettement des autres estuaires. L'origine pour une bonne part industrielle (fabrication d'engrais) de l'excès considérable de phosphate en baie de Seine est maintenant bien connue. Par contre, il est un peu surprenant de constater que le schéma de dilution de Dunkerque se superpose parfaitement à celui de la baie de Seine. Compte tenu de ce qui a été signalé pour le nitrate, il est vraisemblable que là encore on mette en évidence l'influence de la Seine. Toutefois des mesures faites dans la région de Dunkerque (Aa, canal exutoire) montrent que les teneurs dans ces petits fleuves côtiers peuvent atteindre des teneurs très importantes.

Les **tendances** d'évolution présentées planche 11 offrent des profils réguliers, pratiquement plats sur l'ensemble des sites. Là encore, c'est essentiellement la baie de Seine qui, à cause des niveaux importants où elle se situe, marque des fluctuations sensibles.

1.5. Silicate

La présentation des résultats concernant le silicate est faite sur les planches 12, 13 et 14. Comme on peut s'y attendre, les **schémas de dilution** présentés pour les périodes hivernales, ainsi que la comparaison des périodes hivernales donnent sensiblement le même résultat pour l'ensemble des sites considérés. Le silicate confirme ici son caractère "naturel" par opposition aux paramètres examinés précédemment dont une partie provient d'apports artificiels d'origine anthropique. La seule différenciation s'observe pour la Gironde entre 0 et 10 de salinité, peut-être à cause de son taux particulièrement élevé de matière en suspension ou pour des problèmes d'ordre analytique (congélation).

Par ailleurs, l'allure un peu particulière du schéma de dilution de la Loire autour des salinités 14 en hiver et 8 en été reste à expliquer. La Loire est aussi le seul site pour lequel l'évolution des concentrations hivernales soit un peu significative, avec une augmentation de 1977 à 1981, suivie d'un palier.

Bien que la mesure du silicate présente un intérêt certain dans les cycles naturels, la constance de ses niveaux et l'apparente absence d'anomalies sur les sites surveillés fond préconiser son abandon dans les contrôles de routine du RNO. Toutefois, compte tenu des problèmes de dystrophie en baie de Seine (eaux colorées), il peut être utile de la conserver sur ce site à titre éventuel de paramètre explicatif supplémentaire.

2. MÉDITERRANÉE

2.1 Introduction méthodologique

Les masses d'eaux, objet de la surveillance RNO sur la façade méditerranéenne, diffèrent notablement de celles de Manche-Atlantique. Aussi, la méthode présentée ci-dessus au paragraphe 1.1. ne convient-elle pas a priori. Néanmoins, il a paru intéressant de traiter les résultats de cette façon, non pour déterminer un schéma de dilution, mais pour disposer d'un mode de présentation des résultats assez synthétique mais moins abrupt qu'un tableau de moyennes. Trois sites seulement ont fait l'objet de cette investigation : le golfe de Fos, l'étang de Berre et le site de Cannes-Villefranche. Par ailleurs, il a paru plus intéressant, dans le cas de la Méditerranée, de présenter les quatre paramètres ensemble d'une part site par site, ensuite en confrontant les sites entre eux, pour ces trois sites, puis de façon globale pour l'ensemble des sites surveillés en Méditerranée.

2.2. Présentation par site (Fos, Berre, Cannes-Villefranche)

Le golfe de Fos est présenté sur la planche 15. La présence du delta du Rhône conduit à observer sur ce site un schéma de dilution analogue à ceux des estuaires atlantiques, quoique beaucoup moins régulier. En effet, les masses d'eau se caractérisent par une hétérogénéité plus grande aussi bien horizontale que verticale, compte tenu de l'absence de marée, d'entrées importantes d'eaux différentes et de la morphologie du site. La comparaison avec les résultats de la Gironde présentés sur la même planche 15 pour l'hiver donne une idée des teneurs respectives sur ces deux sites. La Gironde a été choisie car les teneurs y sont, à salinité égale, les plus faibles des sites atlantiques présentés au paragraphe 1. On constate que les teneurs à Fos sont environ trois fois plus faibles à salinité égale pour le nitrate et le silicate, similaires pour le phosphate, mais supérieures pour l'ammonium. Pour ce dernier paramètre, le golfe de Fos se rapproche plutôt de la baie de Seine, à la différence près que l'on assiste sur cette dernière à une diminution importante en période estivale, ce qui n'est pas le cas pour le golfe de Fos.

De façon générale, les périodes estivales et hivernales ne se différencient pas très nettement, bien que la consommation des éléments nutritifs soit bien perceptible, notamment pour le nitrate. On retrouve là le caractère complexe et instable du golfe de Fos, souligné par les nombreuses études qui y ont été menées.

L'étang de Berre a subi à partir de 1966 des modifications considérables de nature, du fait de la mise en place du canal de St Chamas, apportant des quantités très importantes d'eaux douces en provenance du bassin de la Durance. De nombreuses études ont porté sur cet étang. La surveillance RNO n'a commencé que fin 1979 et donne donc uniquement des indications sur son état actuel. Les résultats présentés sur la planche 16 (haut) sont caractéristiques à cet égard de l'irrégularité du processus de mélange (sensibilité aux conditions météorologiques, établissement d'une stratification haline). Il est remarquable de noter l'épuisement estival du nitrate, la remontée des teneurs en ammonium et phosphate en période hivernale, ainsi que la stabilité du silicate lorsque la salinité augmente. Ces indicateurs sont bien représentatifs des phénomènes hydrologiques qui conditionnent l'état de ce site : apports d'eaux douces et de matière en suspension, stockage et reminéralisation dans le sédiment qui peuvent amener l'étang à jouer le rôle de source pour l'ammonium et le phosphate.

Le site de **Cannes-Villefranche** présenté aussi sur la planche 16 (bas) fournit les caractéristiques d'un site de référence qui n'appelle pas de remarques particulières. La gamme restreinte des salinités montre néanmoins pour la période hivernale l'influence des apports côtiers. Cette présentation offre de l'intérêt surtout par référence aux autres sites étudiés.

2.3. Comparaisons entre sites (Fos, Berre, Cannes-Villefranche)

Par souci de clarté, les sites de l'étang de Berre, du golfe de Fos et de Cannes-Villefranche sont comparés de deux façons, d'une part étang de Berre/golfe de Fos car ils sont naturellement liés géographiquement, d'autre part Cannes-Villefranche/golfe de Fos car l'un représente pratiquement les eaux de référence avec lesquelles se mélangent les apports de la zone Fos-Berre.

La comparaison **étang de Berre/golfe de Fos** (planche 17), en période hivernale permet dans une certaine mesure de mettre en évidence la différence de nature entre les apports par le Rhône et par l'étang de Berre. Pour le nitrate et le phosphate, ceux du Rhône paraissent largement supérieurs, mais pas pour l'ammonium et le silicate présents à des teneurs comparables (NH_4), voire supérieures (Si) dans l'étang de Berre. Le niveau élevé d'ammonium observé tant dans le golfe de Fos que dans l'étang de Berre, analogue d'ailleurs à celui de la baie de Seine peut ne pas avoir la même origine. La station RNO sur le Rhône (au bac de Barcarin) indique que les teneurs y sont effectivement aussi élevées que dans l'estuaire de Seine. Par contre, dans l'étang de Berre, outre une éventuelle pollution d'origine urbaine ou industrielle, l'ammonium peut provenir de la minéralisation de la matière organique sédimentée. En tout état de cause, elles n'apparaissent pas pour les faibles salinités, c'est-à-dire en provenance du bassin de la Durance. Par contre, le silicate, qui se situe au même niveau apparent dans le Rhône et aux faibles salinités dans l'étang de Berre, conserve des valeurs élevées sur la presque totalité de la gamme des salinités. Il faut y voir sans doute encore les effets des processus de minéralisation, mais ce point mériterait une interprétation plus fine. on sait par exemple que le niveau du silicate est plus élevé dans l'Arc que dans la Durance (Inventaire et Annuaire de la Qualité des Eaux).

Enfin, la comparaison **golfe de Fos/Cannes-Villefranche** (planche 18) met en évidence l'enrichissement souvent décrit de la zone du golfe de Fos en azote et phosphore par rapport aux eaux superficielles qui transitent d'est en ouest le long de la façade méditerranéenne (courant liguro-provençal). Pour le silicate, le phénomène est inversé, pour la même raison que celle signalée plus haut. Les rivières de la côte d'Azur (Var, Argens), comme l'Arc, ont des teneurs plus élevées en silicate que le Rhône ou la Durance. Il semble que la température du bassin versant joue un rôle prépondérant sur la mise en solution de la silice.

2.4. Présentation d'ensemble des sites méditerranéens

En complément à la présentation de résultats ci-dessus, le tableau II récapitule les plages de variation observées lors des périodes d'échantillonnage soutenu sur les huit sites surveillés pour les éléments nutritifs. Il s'agit d'un intervalle de deux écarts-types centré sur la moyenne de l'ensemble des mesures de surface recueillies sur un nombre entier d'années, qui peut varier selon les sites, dans la période 1975-1980. Sur chaque site, les résultats des différentes stations ont été rassemblés en deux groupes dénommés "large" et "côte", comme cela avait été fait lors de la première synthèse RNO.

TABEAU II : Plages de variation de divers paramètres généraux de qualité - Données RNO 1975-1980.

		Banyuls	Thau	Fos	Berre	Cortiou	Villefranche	Monaco	Ajaccio
Température °C	Côte	11,8-19,4	7,7-20,9	11,1-19,3	8,9-20,1	12,7-20,2	13,9-21,7	13,3-20,8	13,7-21,6
	Large	12,2-19,3	10,9-17,8	11,9-19,3	9,4-20,6	12,7-19,4	13,8-21,2	13,4-20,4	13,9-21,4
Salinité	Côte	36,55-38,15	32,63-37,16	29,74-37,41	3,47-14,86	34,89-38,61	37,40-38,10	37,25-38,19	36,48-37,86
	Large	37,25-38,09	36,66-37,76	35,53-37,83	5,20-15,10	37,79-38,09	37,85-38,12	37,69-38,15	37,04-38,09
Nitrate $\mu\text{mol}/\text{l}$	Côte	0,05-1,19	0,11-2,21	0,06-7,31	0,82-18,0	0,05-4,53	0,05-0,72	0,44-2,09	0,05-0,37
	Large	0,10-1,19	0,05-3,55	0,16-2,50	0,26-19,0	0,05-5,07	0,05-0,58	0,43-2,34	0,05-0,18
Ammonium $\mu\text{mol}/\text{l}$	Côte	0,05-0,08	0,05-3,63	0,57-2,99	0,85-4,41	0,05-5,02	0,03-0,29	0,16-1,19	0,30-1,66
	Large	0,05-0,06	0,05-2,17	0,46-1,77	1,17-4,70	0,05-1,03	0,03-0,24	0,22-2,19	0,37-1,72
Silicate $\mu\text{mol}/\text{l}$	Côte	0,32-2,64	1,6-13,3	0,1-23,9	13,9-51,9	0,12-6,19	0,25-1,78	0,64-1,77	0,85-4,09
	Large	0,36-1,82	1,3-4,39	0,11-4,64	10,5-48,6	0,39-4,81	0,11-1,14	0,63-1,59	0,44-1,48
Phosphate $\mu\text{mol}/\text{l}$	Côte	0,03-0,15	1,06-2,62	0,08-0,48	0,15-0,83	0,03-0,83	0,01-0,07	0,02-0,07	0,01-0,23
	Large	0,03-0,15	0,08-0,71	0,05-0,28	0,19-1,02	0,06-0,40	0,01-0,11	0,02-0,07	0,01-0,15

Cet état des niveaux montre que la zone Fos-Berre se détache de l'ensemble des sites, étant la seule zone d'apport tellurique majeur du littoral méditerranéen français. Sur une zone plus restreinte géographiquement, le site de Cortiou se démarque aussi. Enfin, les valeurs de l'étang de Thau, représentatives des lagunes du Languedoc-Roussillon montrent un état intermédiaire entre les zones précédentes et celles moins soumises à des apports massifs d'eaux douces, comme Banyuls, la Côte d'Azur et la Corse.

2.5 Tendances

La variabilité propre aux masses d'eaux méditerranéennes dans les zones où s'exerce la surveillance RNO ainsi que le faible niveau des concentrations mesurées rend l'estimation de tendances d'évolution plus difficile encore que sur les sites de Manche-Atlantique. Par ailleurs, comme pour ceux-ci, l'absence de surveillance de type RNO dans les années 1960 ne permet pas de mettre en évidence l'évolution qui a vraisemblablement eu lieu depuis cette période. A titre d'illustration, la planche 19 présente ce qui est observé pour le golfe de Fos et le site de Cannes-Villefranche en moyenne annuelle sur une station caractéristique. En effet, l'utilisation par classe de salinité se trouve limitée, notamment sur les dernières années, par le nombre parfois insuffisant de résultats par classe.

Pour ce qui concerne le **golfe de Fos**, l'évolution des teneurs moyennes annuelles en une station reflète d'abord l'évolution des salinités, en particulier pour le nitrate qui a subi une augmentation importante sur la période 1975-1978, en liaison avec la sécheresse de 1976 et les deux années très humides qui l'ont suivie. Le maintien par la suite de salinités moyennes assez élevées conduit à observer une décroissance progressive du nitrate. L'ammonium suit une évolution parallèle, alors que le phosphate marquerait plutôt une phase d'augmentation.

Pour le site de **Cannes-Villefranche**, où les salinités demeurent en général très stables, on observe une augmentation régulière de 1975 à 1984. Il convient toutefois de noter que les concentrations mesurées restent très basses et proches du seuil de détection analytique. Cette tendance devra être examinée attentivement, notamment sur le plan analytique par le biais des contrôles croisés réalisés lors de la campagne INTERSITE II.

PLANCHES DE REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

SELS NUTRITIFS EN MANCHE-ATLANTIQUE

NITRATE

- Planche 1 :** Cycles saisonniers moyens sur la période 1974-1984 pour le "nitrate + nitrite".
- Planche 2 :** Comparaison des cycles saisonniers fluviaux et estuariens pour le nitrate.
Les échelles de concentration sont données pour le fleuve en mg/l de NO_3 , pour l'estuaire à 29 de salinité en $\mu\text{mol/l}$ de N ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2$) en divisant les concentrations par 2 pour la Seine et la Gironde, par 3 pour la Loire.
- Planche 3 :** Schémas de dilution pour le "nitrate + nitrite" en périodes hivernales et estivales.
- Planche 4 :** Comparaison des schémas de dilution pour le nitrate sur les différents sites, en période hivernale.
- Planche 5 :** Evaluation des tendances pour le nitrate en période hivernale.

AMMONIUM

- Planche 6 :** Schémas de dilution pour l'ammonium en périodes hivernales et estivales.
- Planche 7 :** Comparaison des schémas de dilution pour l'ammonium sur les différents sites en période hivernale.
- Planche 8 :** Evaluation des tendances pour l'ammonium en période hivernale.

PHOSPHATE

- Planche 9 :** Schémas de dilution pour le phosphate en périodes hivernales et estivales.
- Planche 10 :** Comparaison des schémas de dilution pour le phosphate sur les différents sites en période hivernale.
- Planche 11 :** Evaluation des tendances pour le phosphate en période hivernale.

SILICATE

- Planche 12 :** Schémas de dilution pour le silicate en périodes hivernales et estivales.
- Planche 13 :** Comparaison des schémas de dilution pour le silicate sur les différents sites en période hivernale.
- Planche 14 :** Evaluation des tendances pour le silicate en période hivernale.

SELS NUTRITIFS EN MÉDITERRANÉE

- Planche 15 :** Présentation des résultats de sels nutritifs pour le golfe de Fos (haut) et comparaison avec la Gironde (bas).
- Planche 16 :** Présentation des résultats de sels nutritifs pour l'étang de Berre (haut) et le site de Cannes-Villefranche (bas).
- Planche 17 :** Comparaison des résultats de sels nutritifs entre le golfe de Fos et l'étang de Berre en hiver (haut) et en été (bas).
- Planche 18 :** Comparaison des résultats de sels nutritifs entre le golfe de Fos et le site de Cannes-Villefranche en hiver (haut) et en été (bas).
- Planche 19 :** Evolution des teneurs en sels nutritifs pour le golfe de Fos (station 4) et le site de Cannes-Villefranche (station 2).

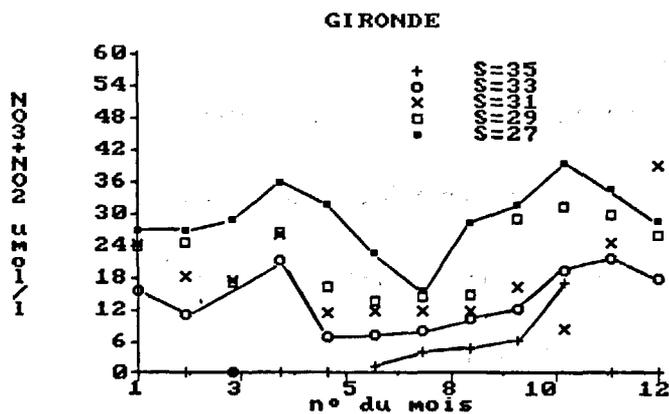
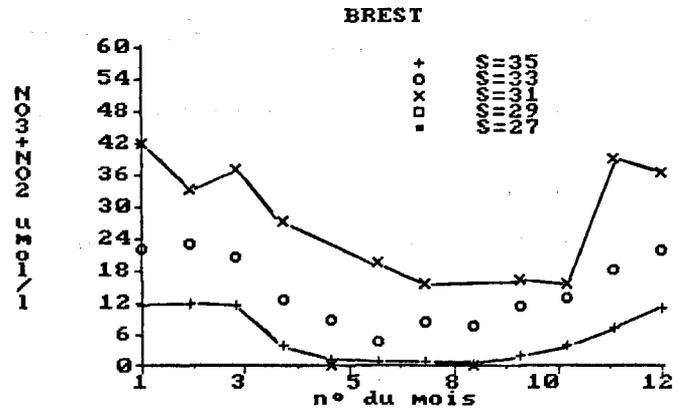
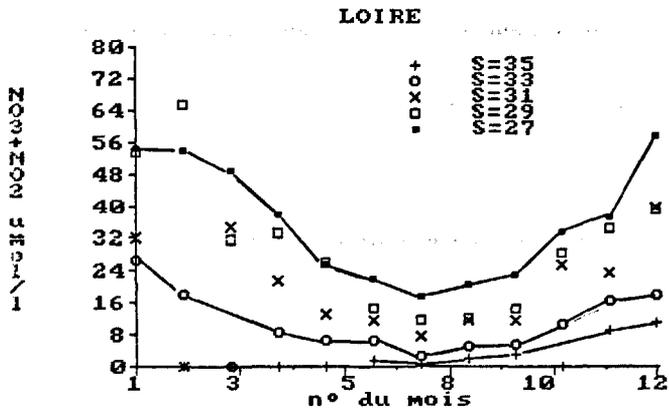
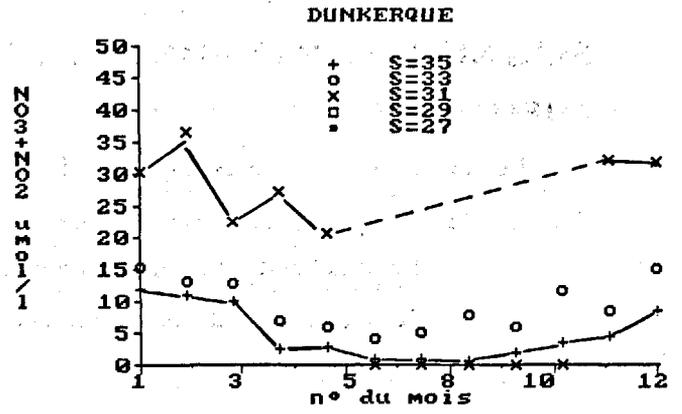
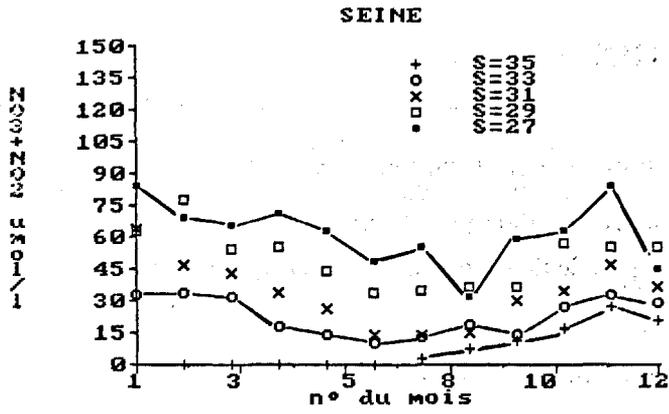
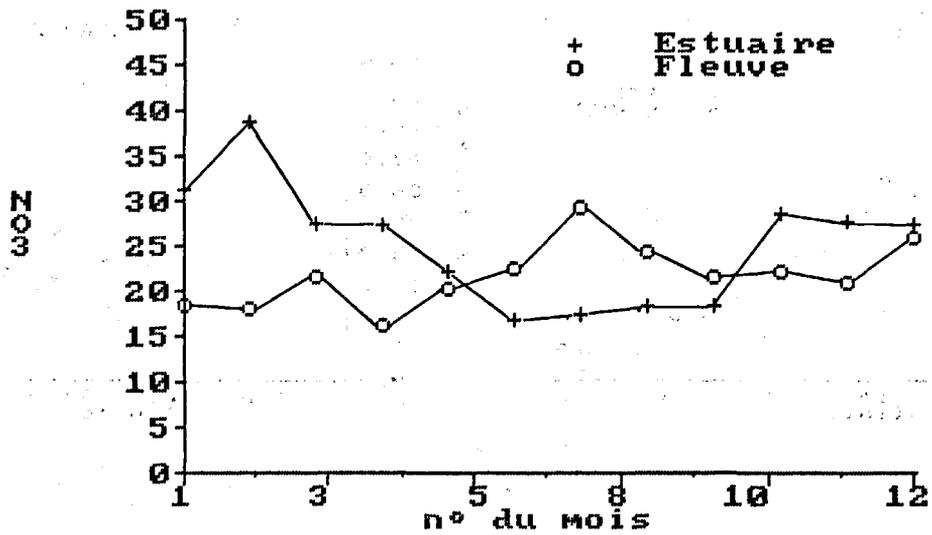
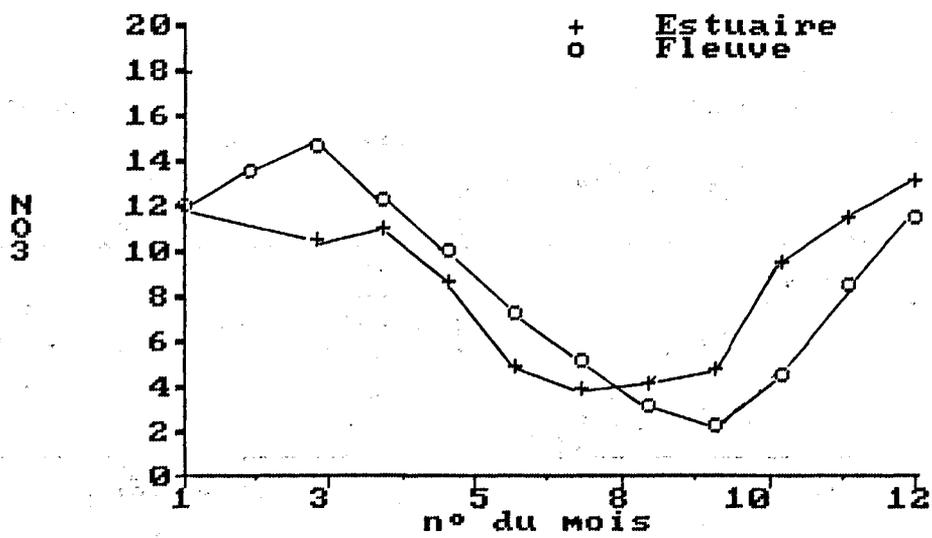


Planche 1

SEINE



LOIRE



GIRONDE

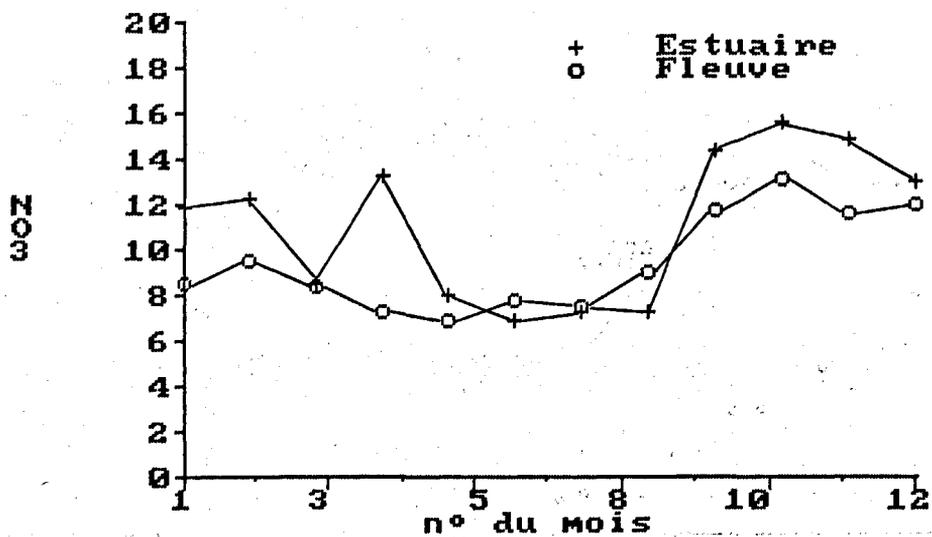


Planche 2

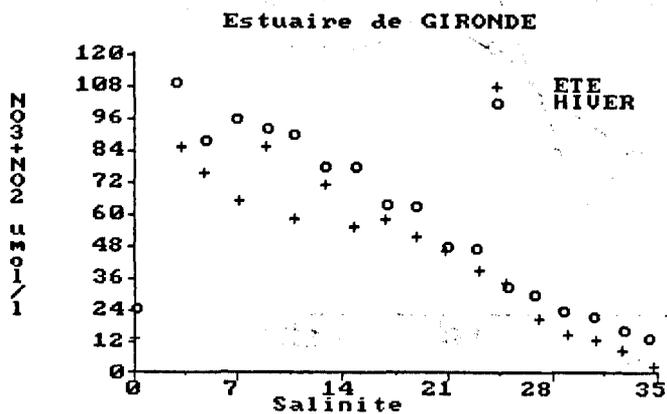
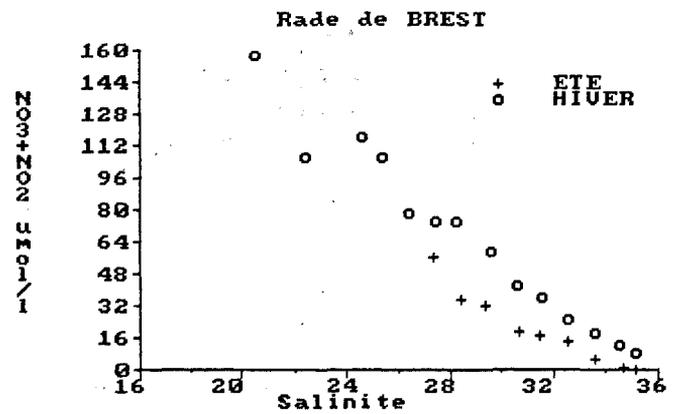
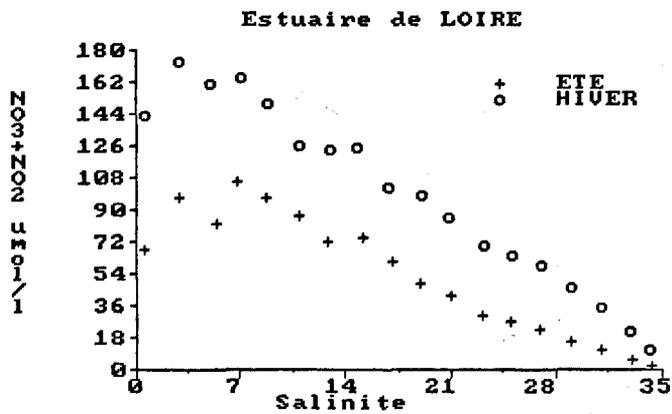
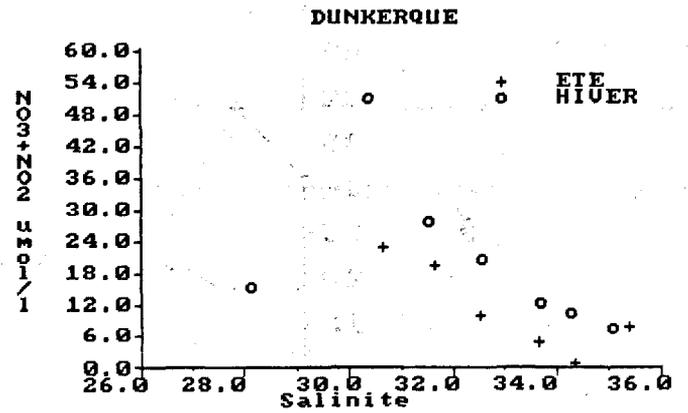
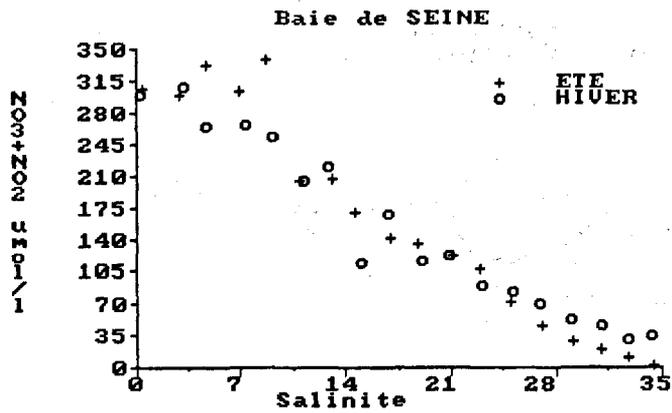
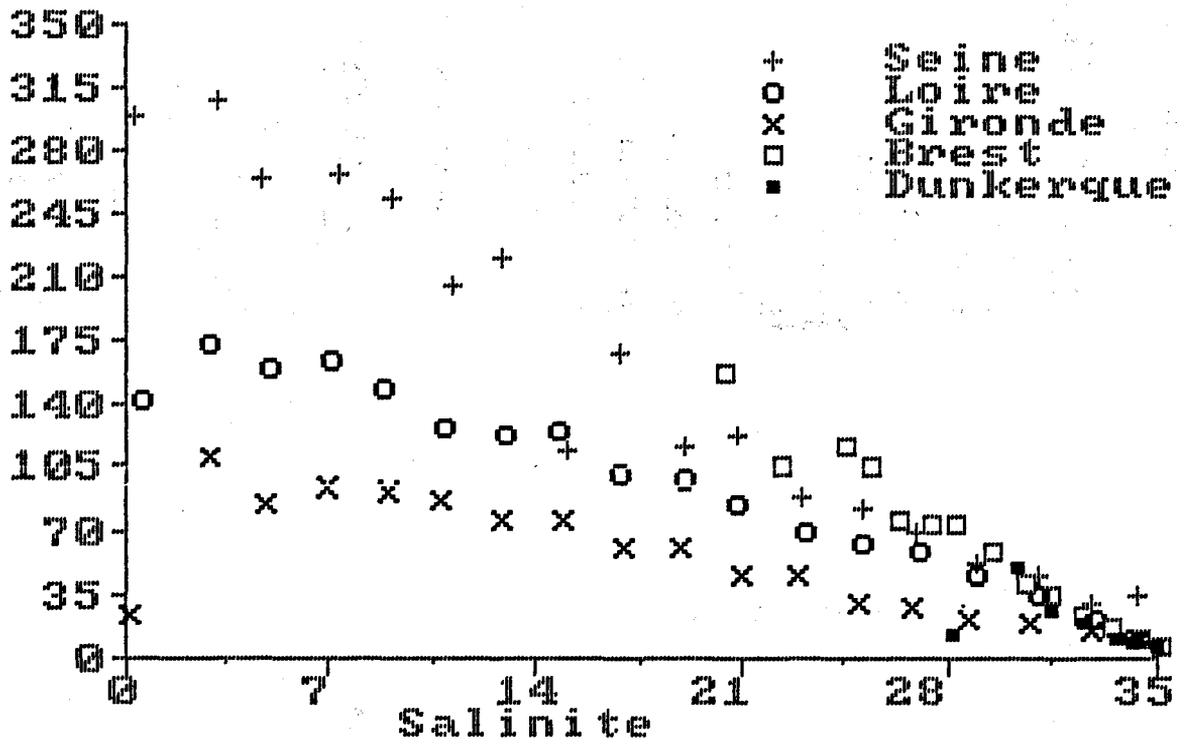


Planche 3

I \ PO3E NOZ+WQZ

TOUS SITES - HIVER



I \ PO3E NOZ+WQZ

TOUS SITES - HIVER

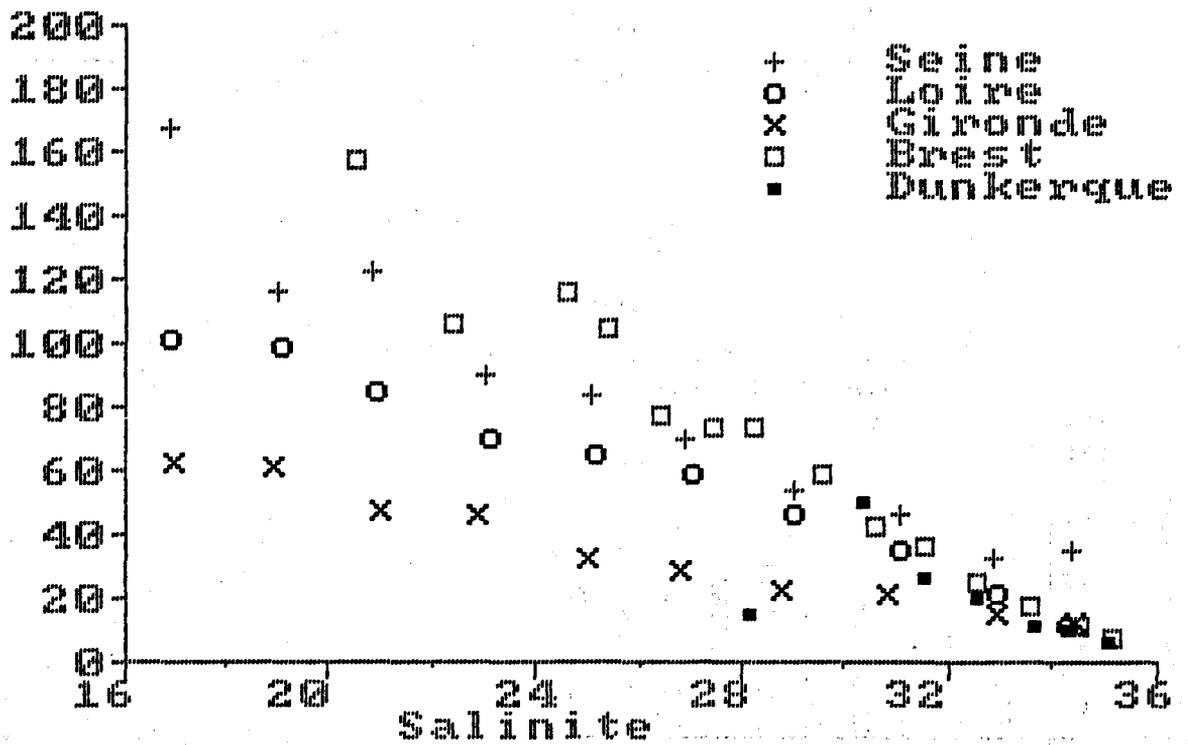


Planche 4

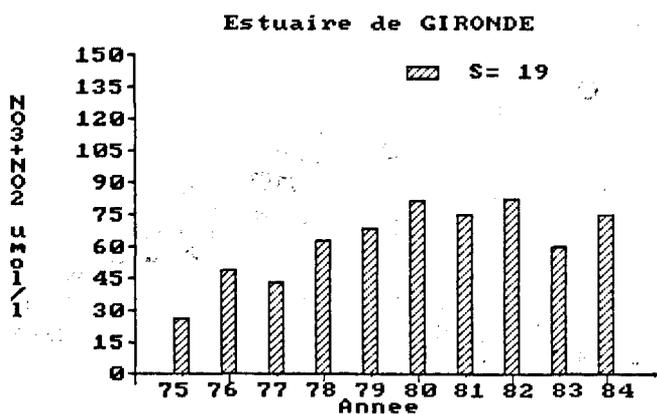
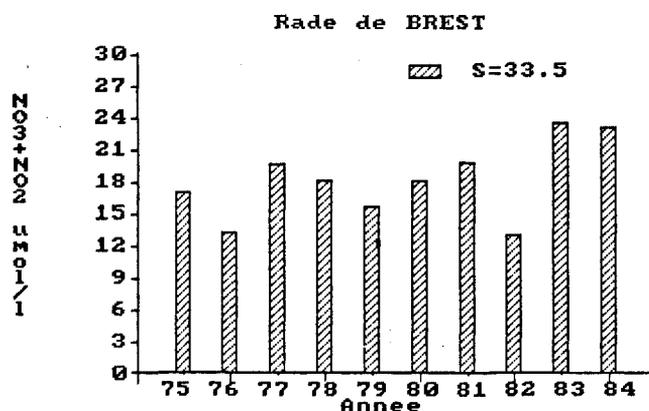
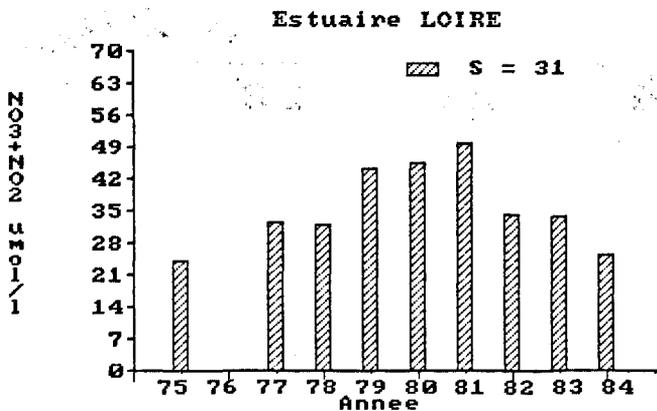
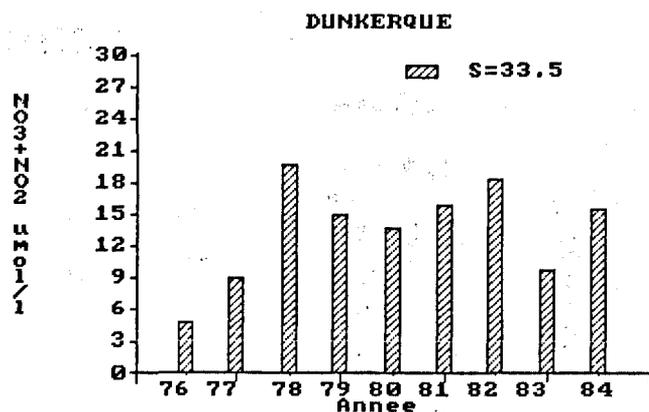
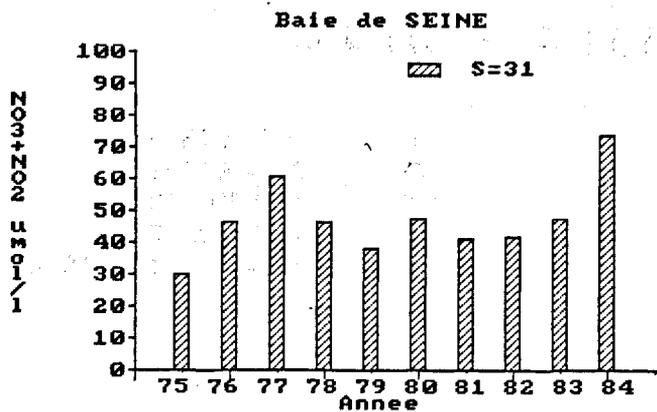


Planche 5

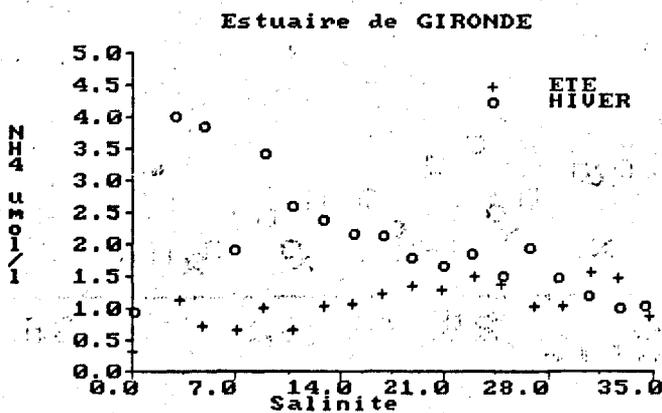
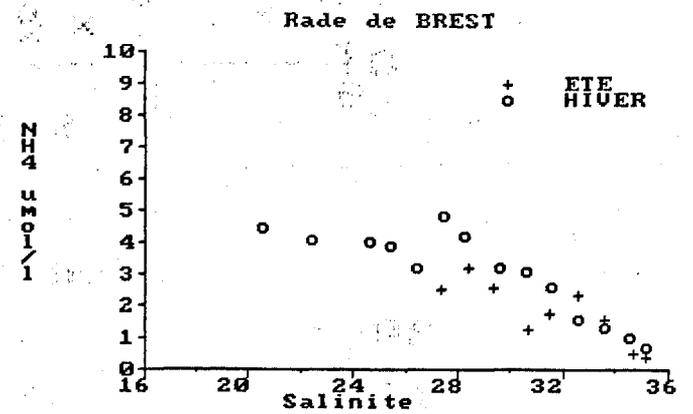
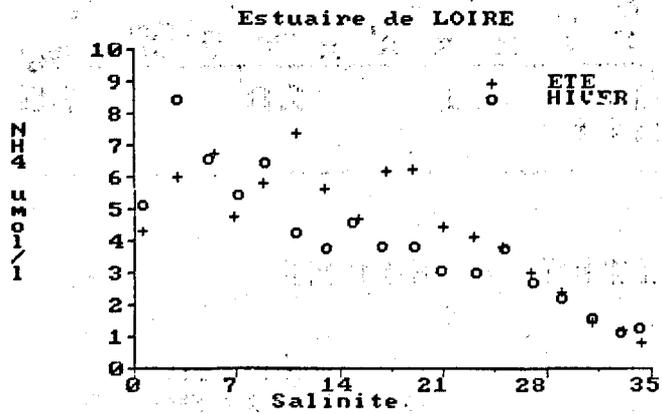
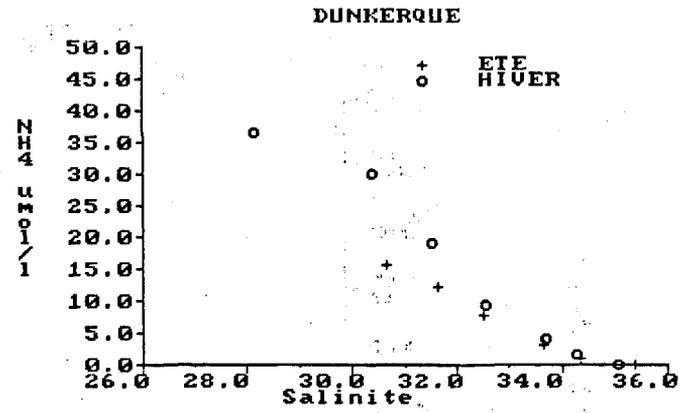
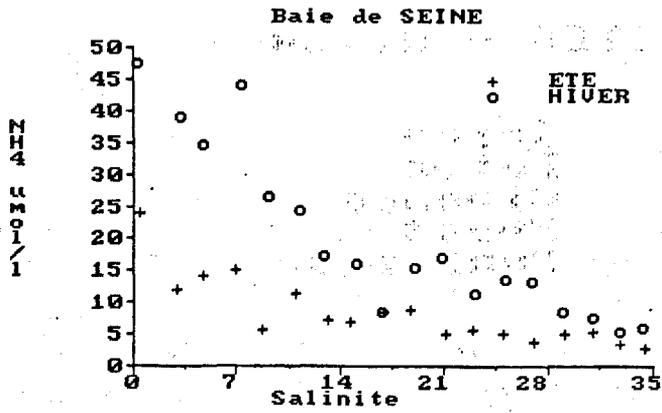
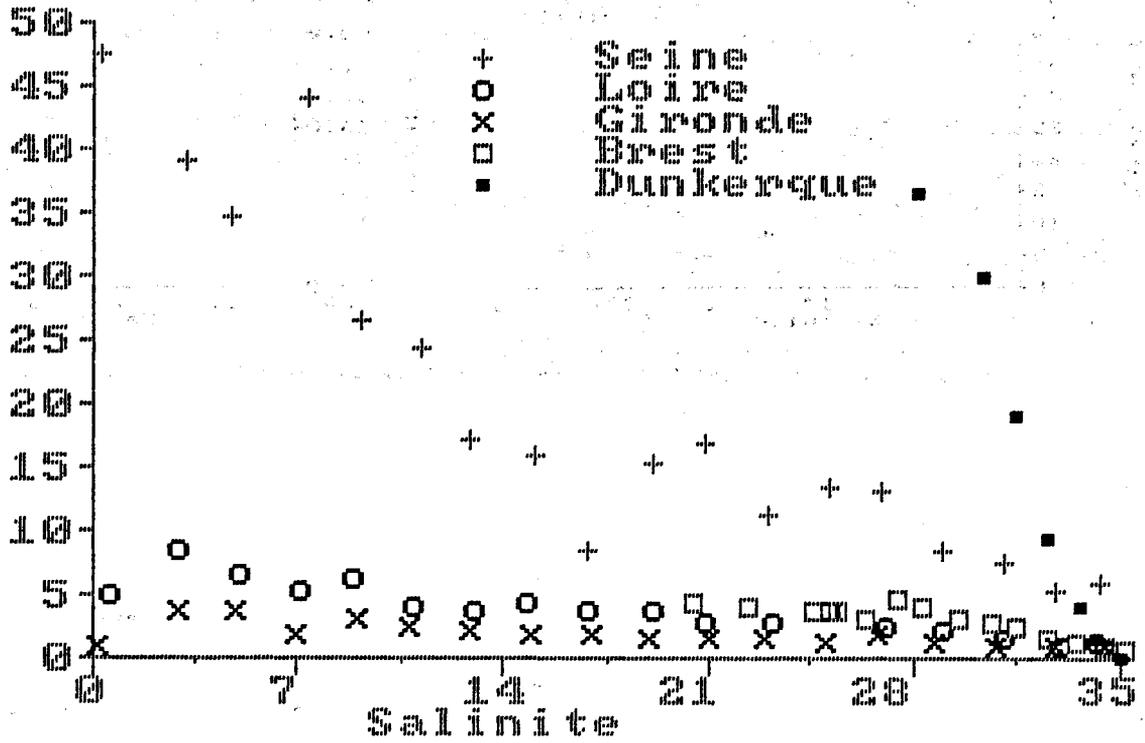


Planche 6

1/1035 4H2

TOUS SITES - HIVER



1/1035 4H2

TOUS SITES - HIVER

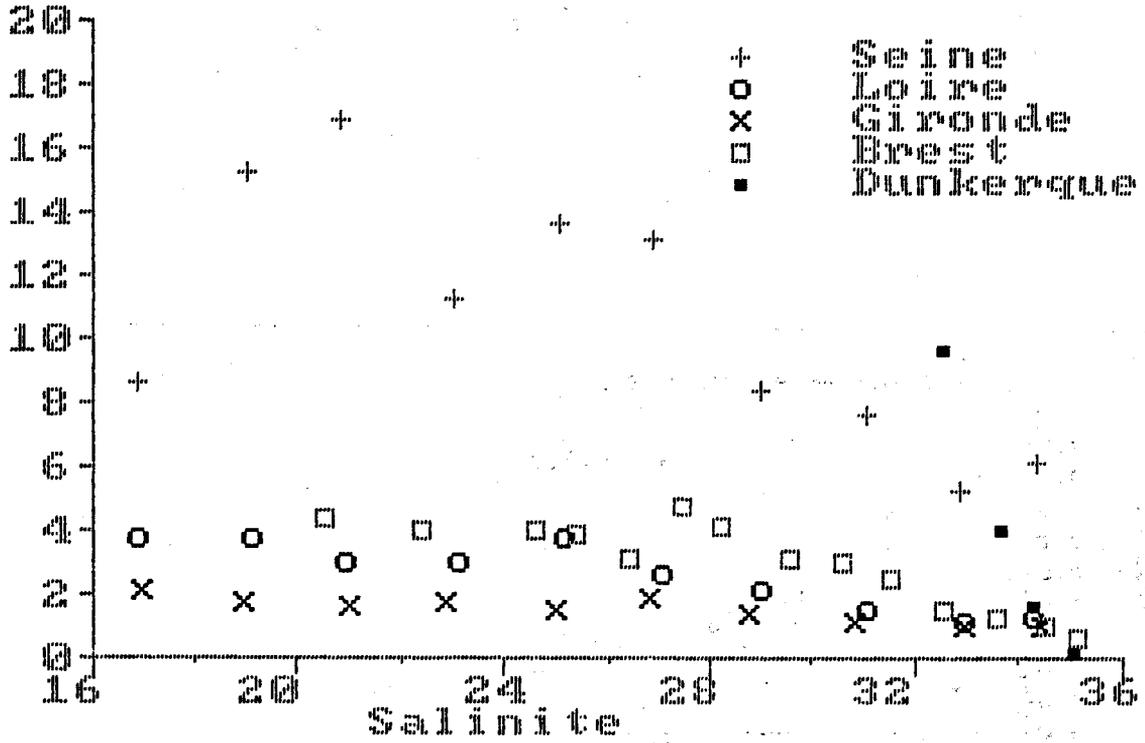


Planche 7

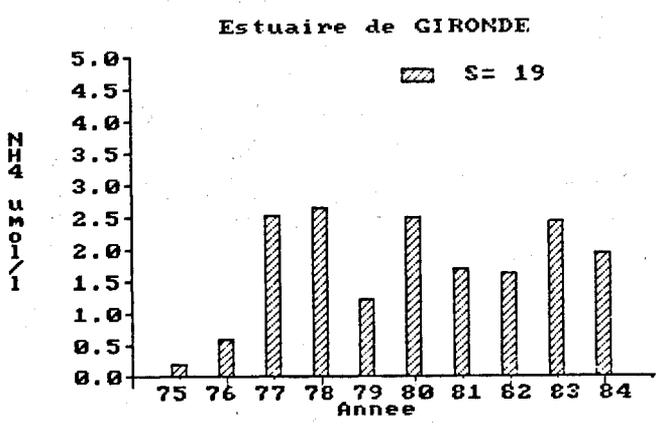
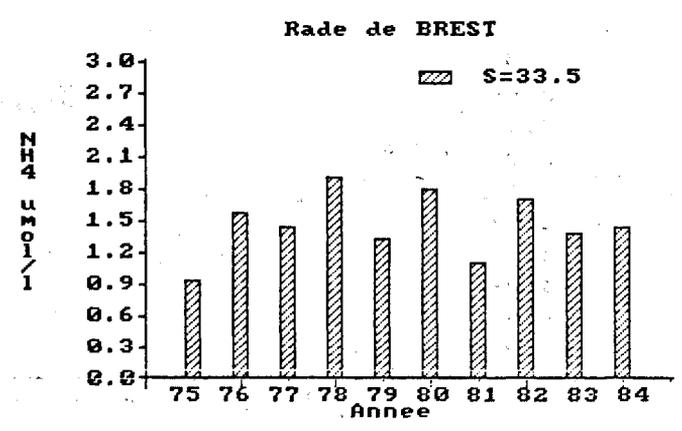
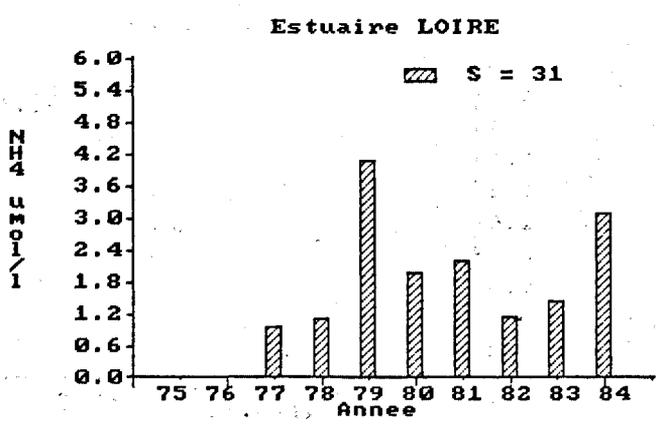
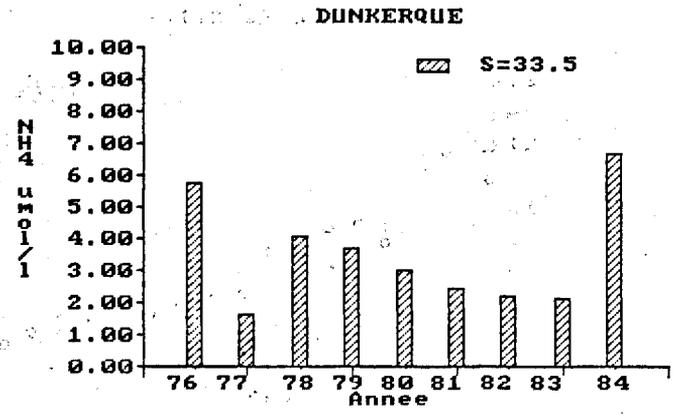
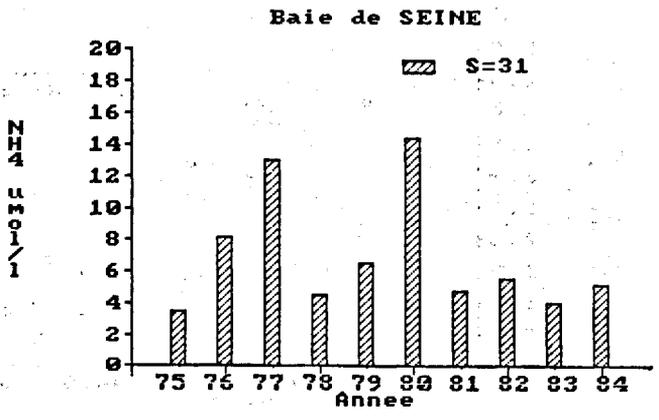


Planche 8

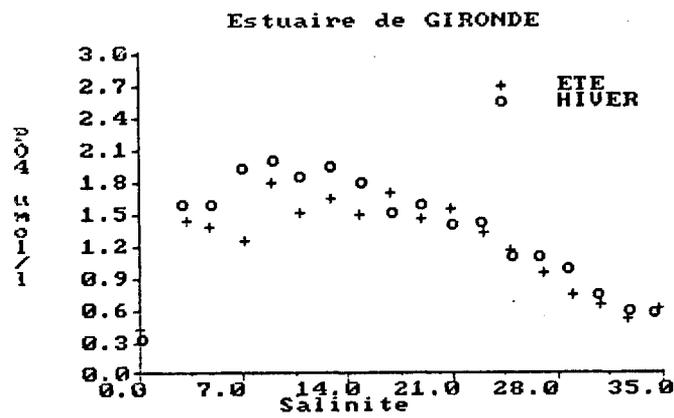
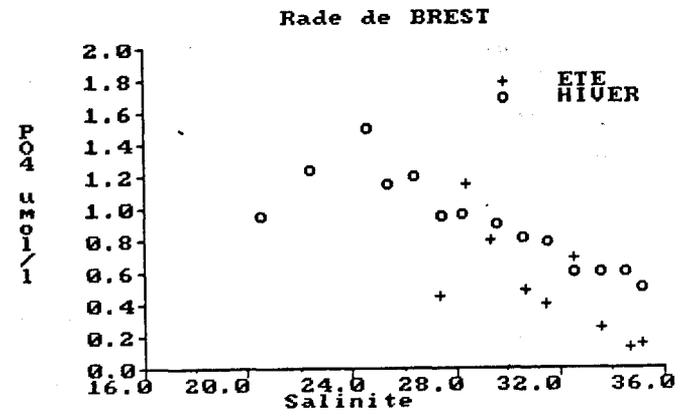
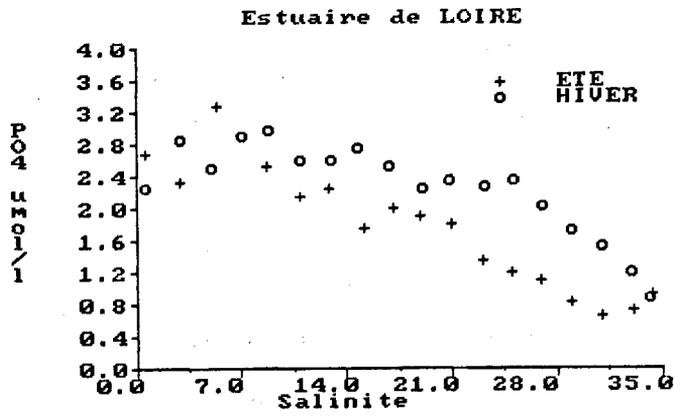
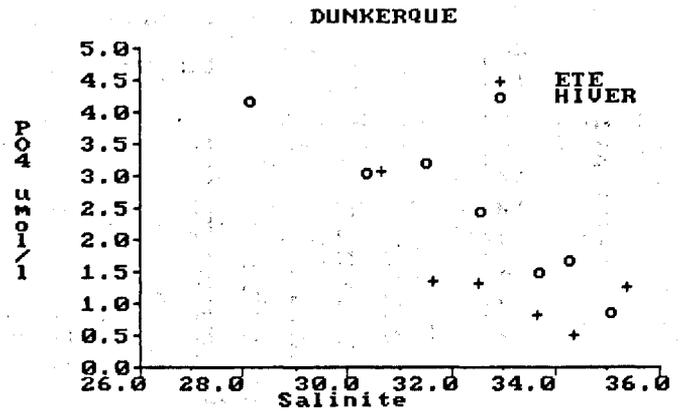
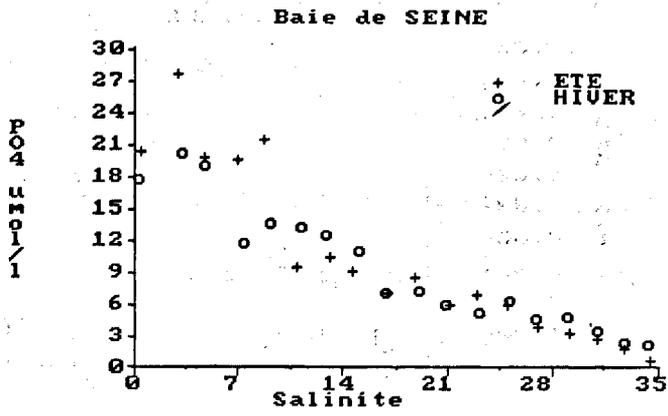
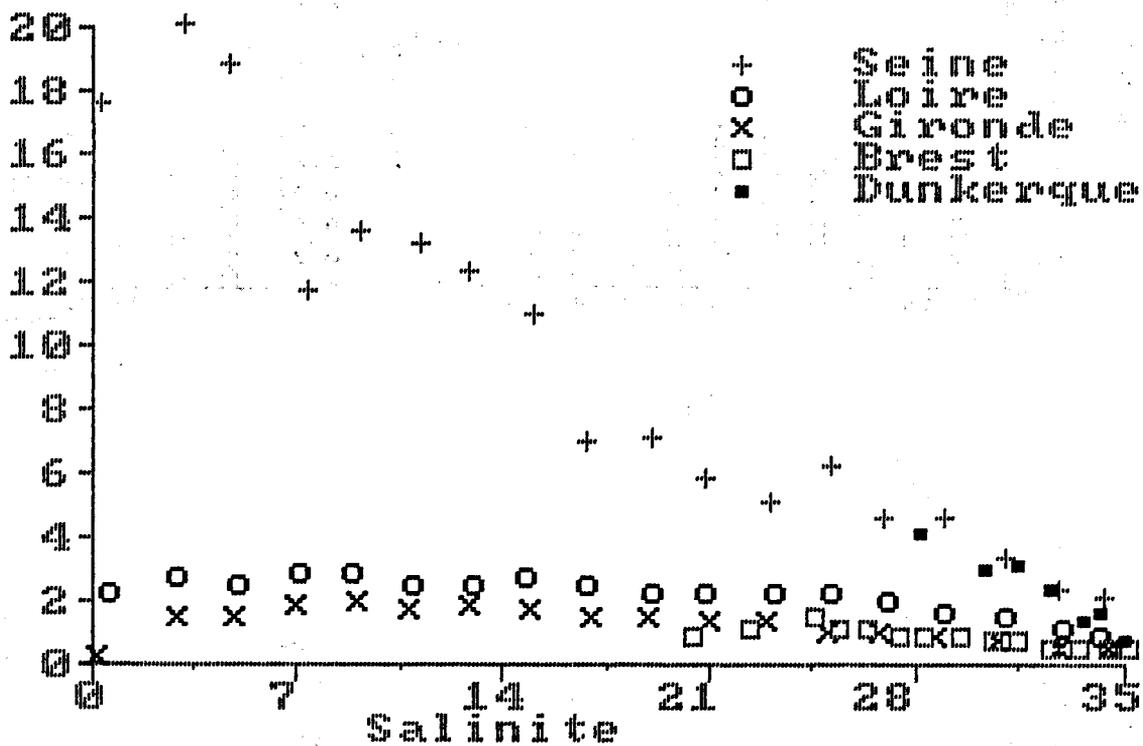


Planche 9

MOIS 3304/1

TOUS SITES - HIVER



MOIS 3304/1

TOUS SITES - HIVER

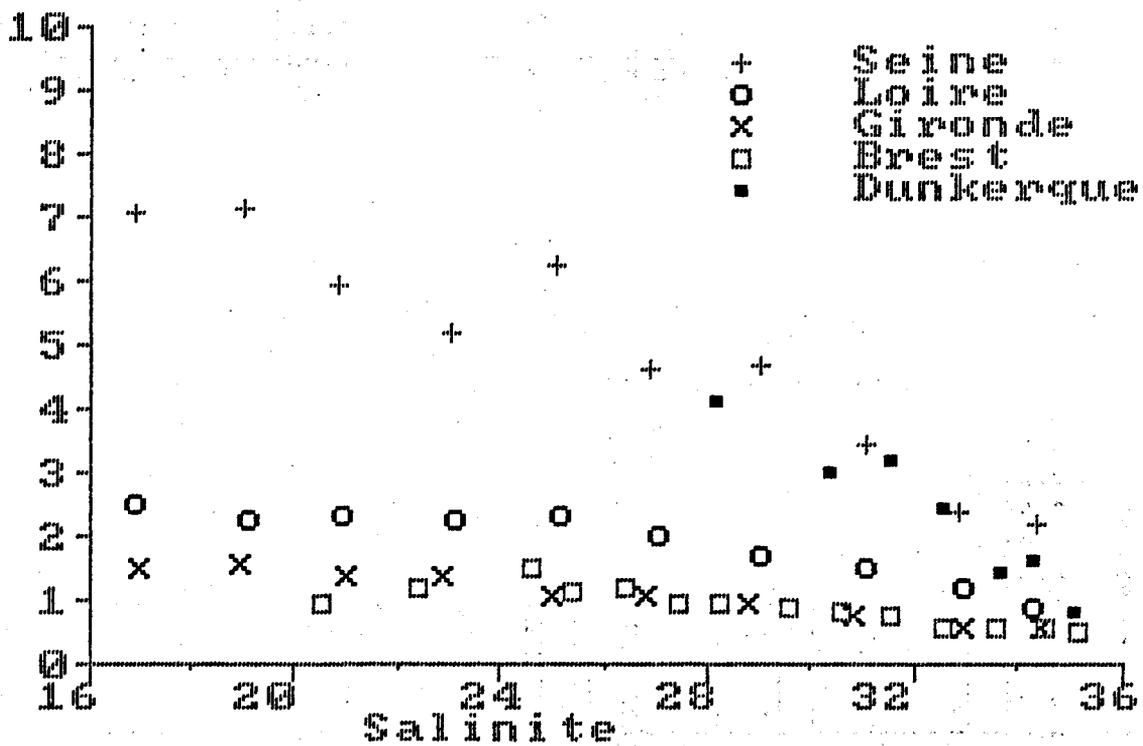


Planche 10

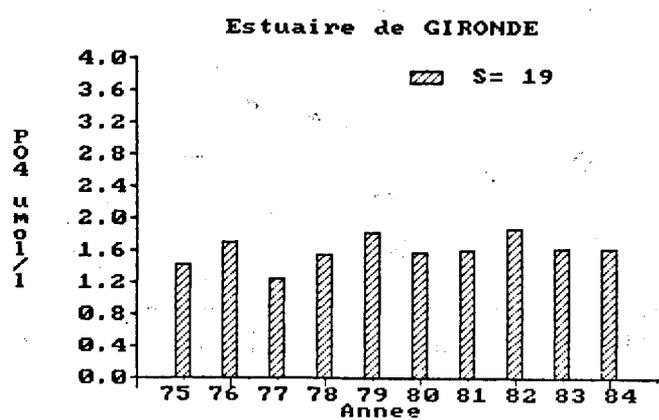
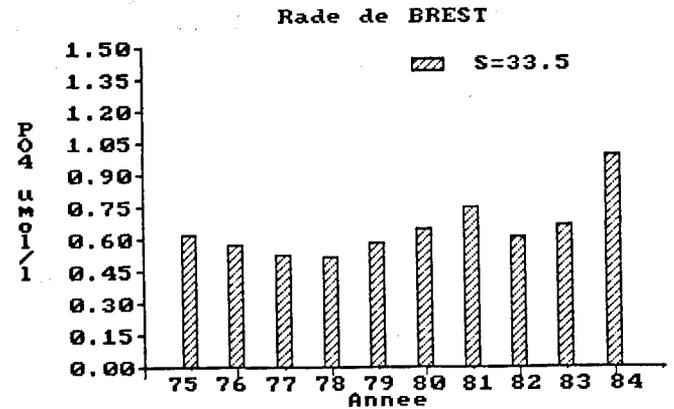
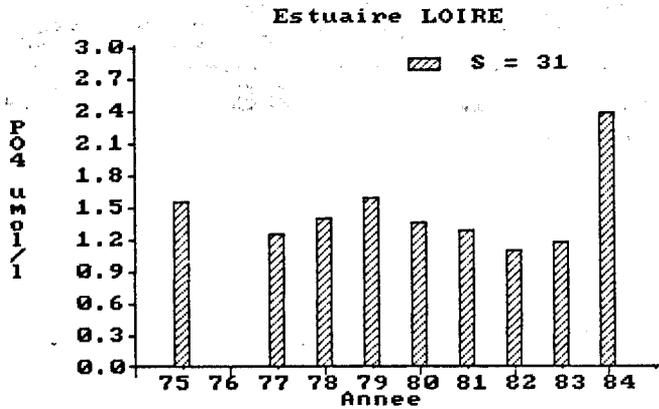
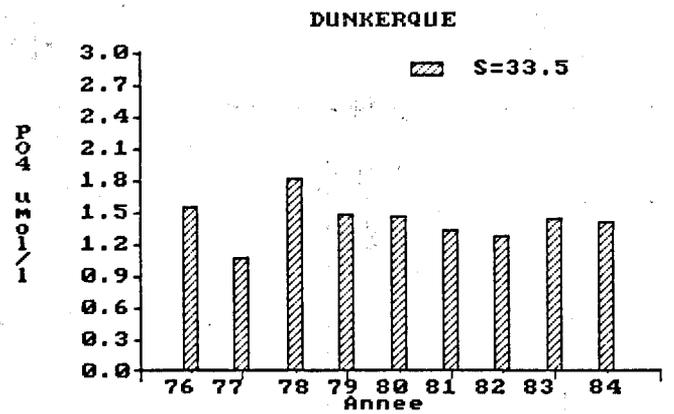
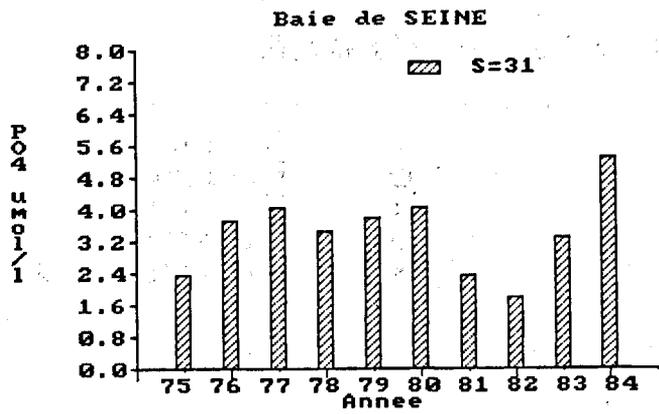


Planche 11

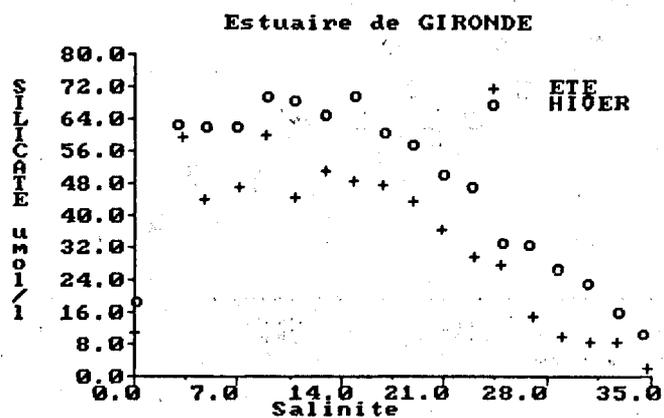
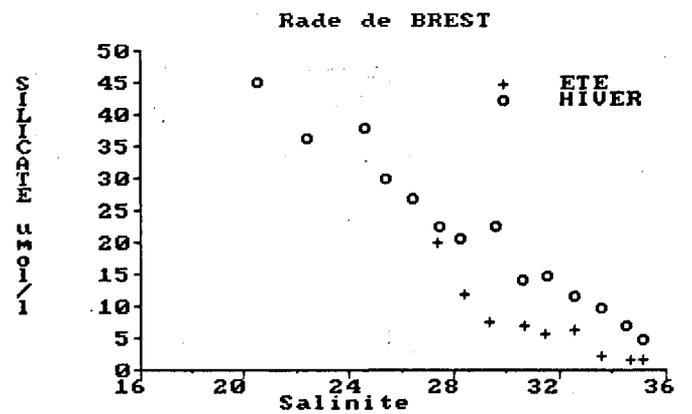
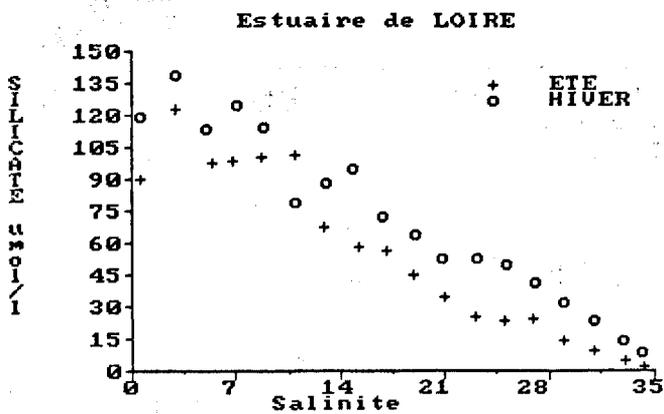
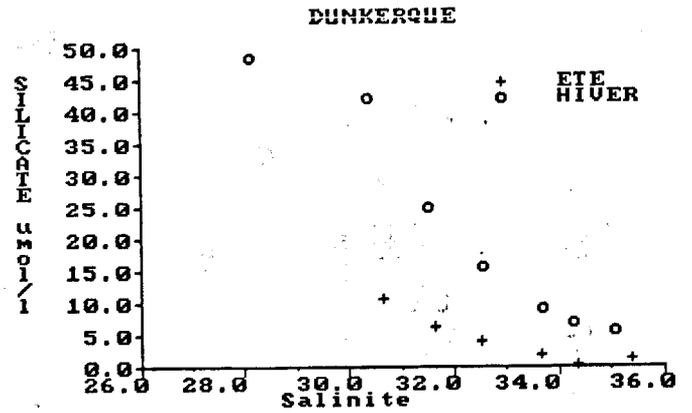
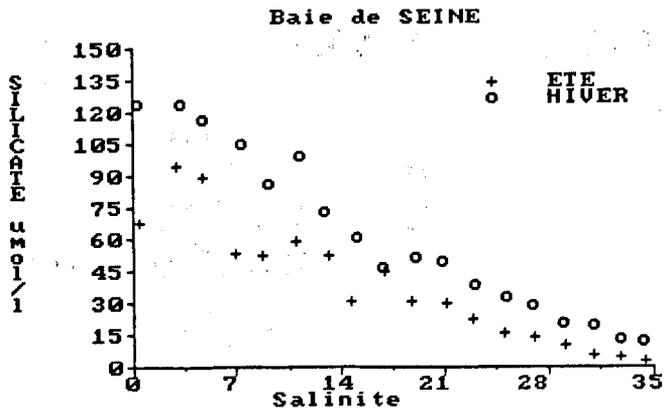
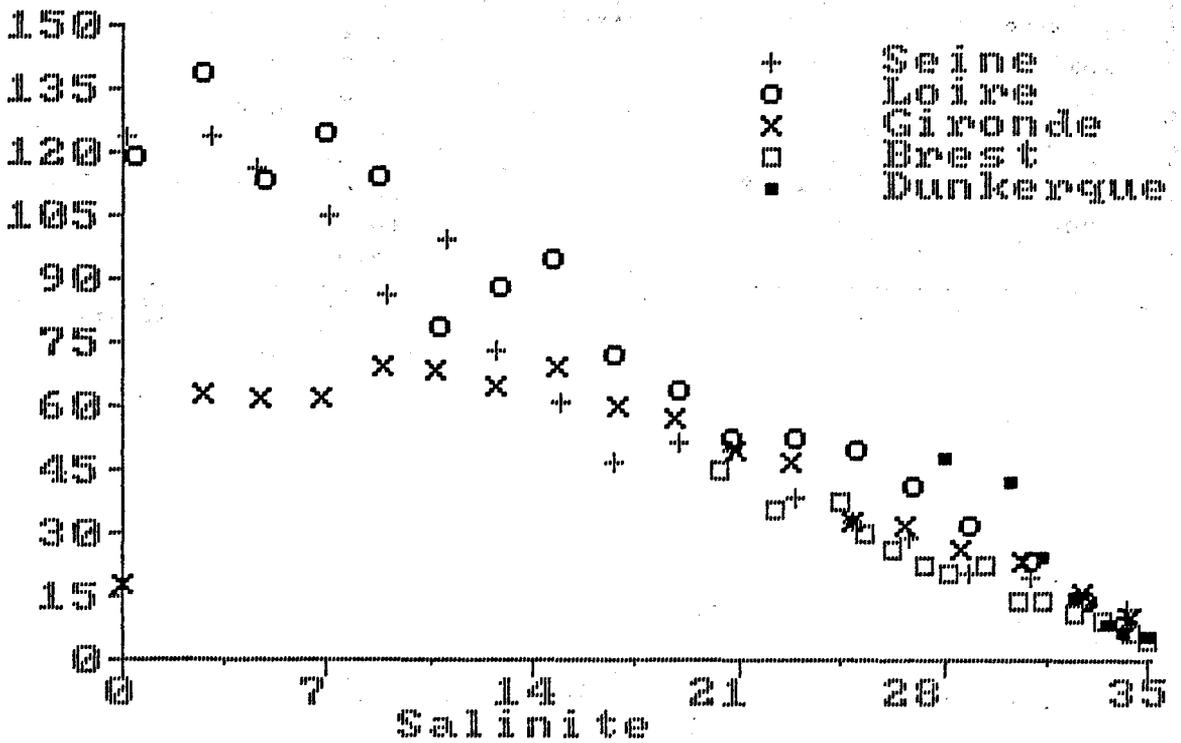


Planche 12

SHHOEHA 3E0A/H

TOUS SITES - HIVER



TOUS SITES - HIVER

SHHOEHA 3E0A/H

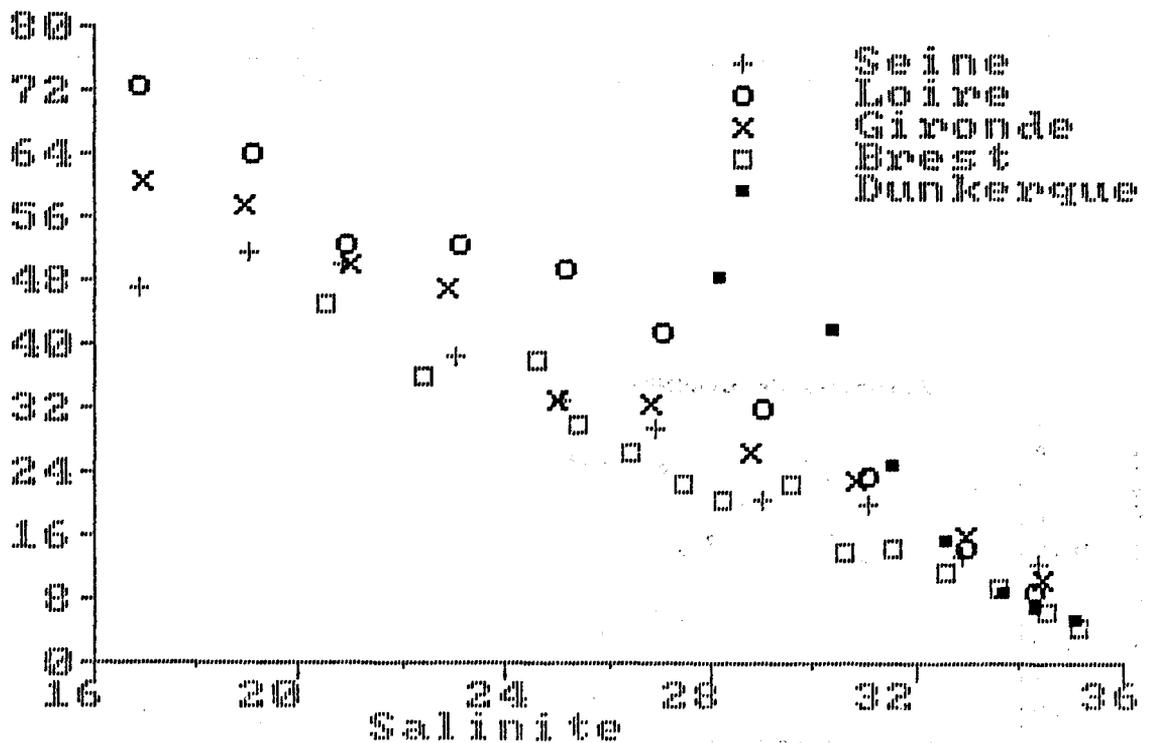
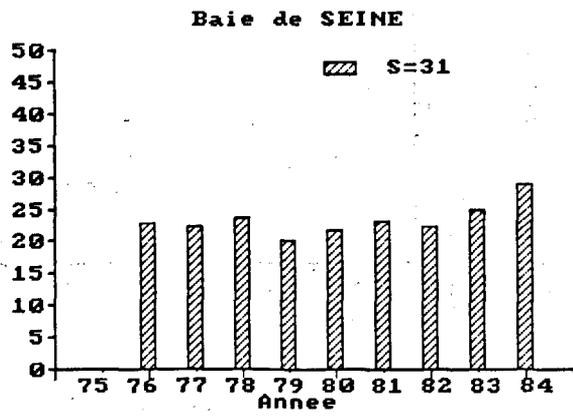
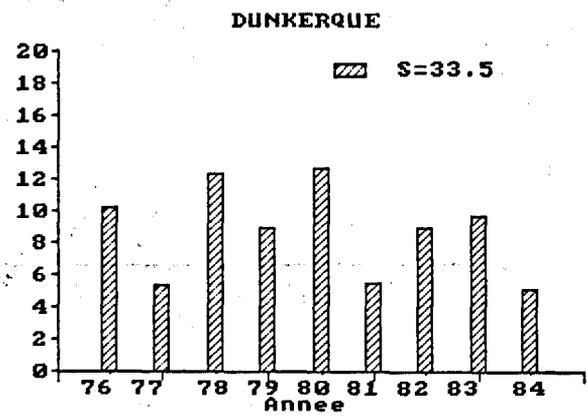


Planche 13

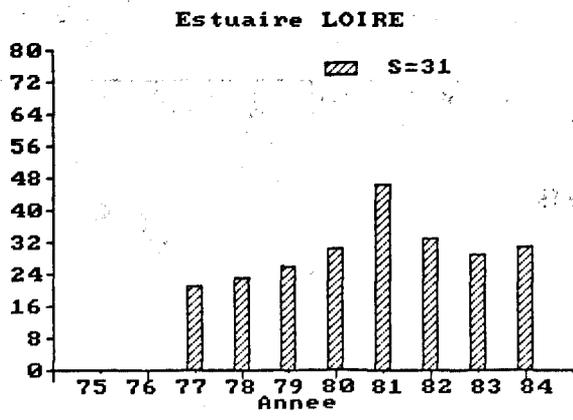
SILICATE NO3/l



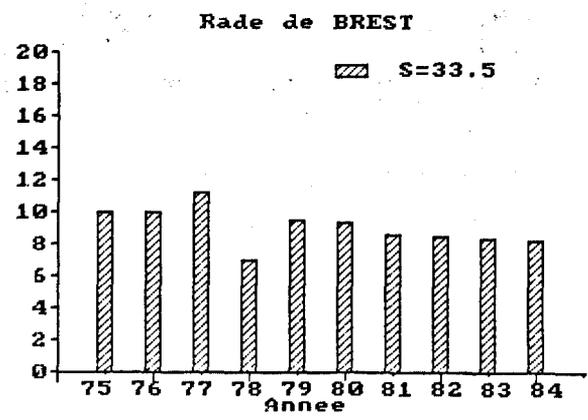
SILICATE NO3/l



SILICATE NO3/l



SILICATE NO3/l



SILICATE NO3/l

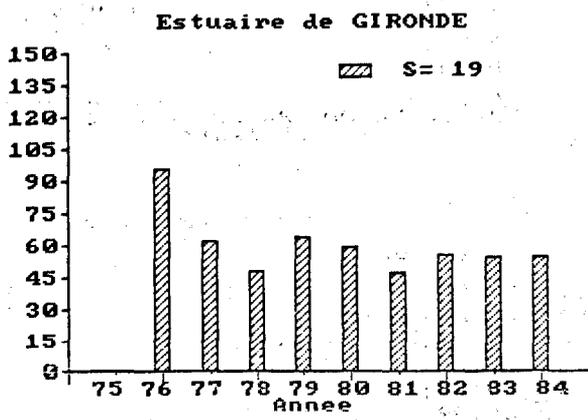


Planche 14

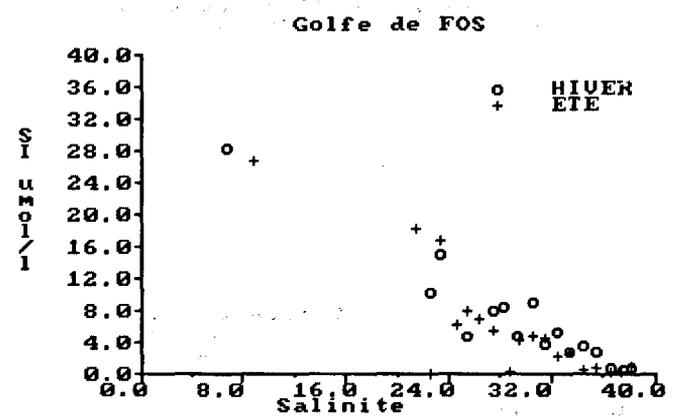
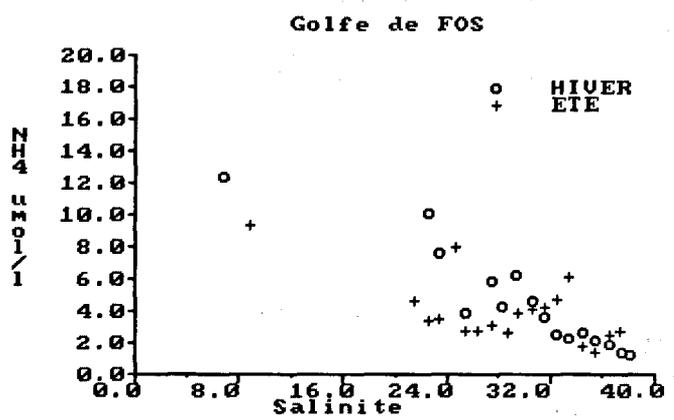
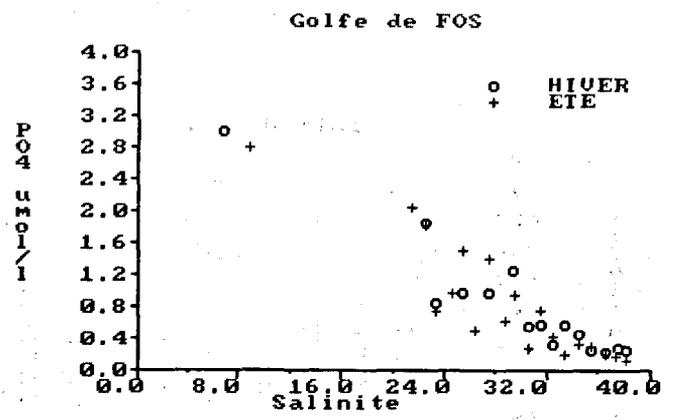
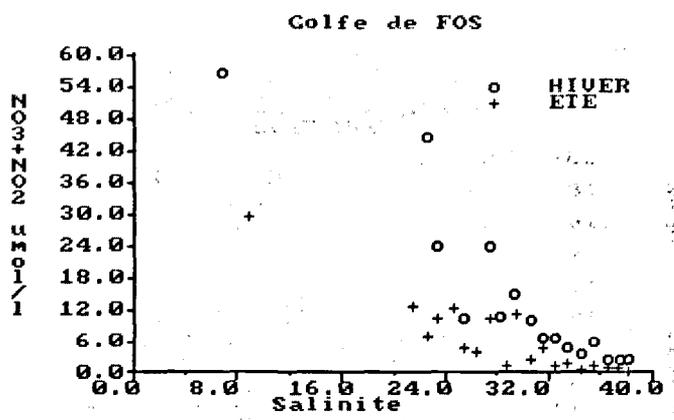
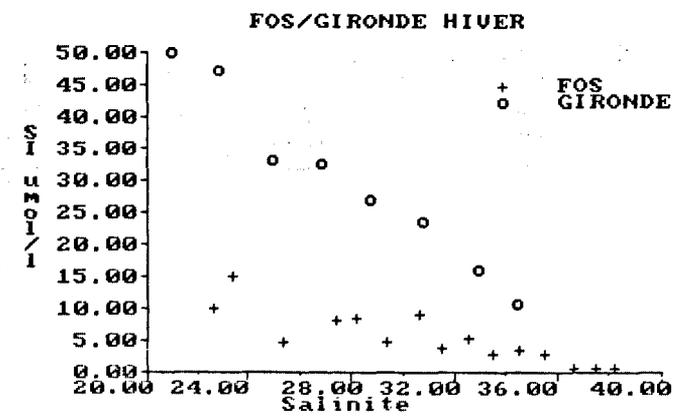
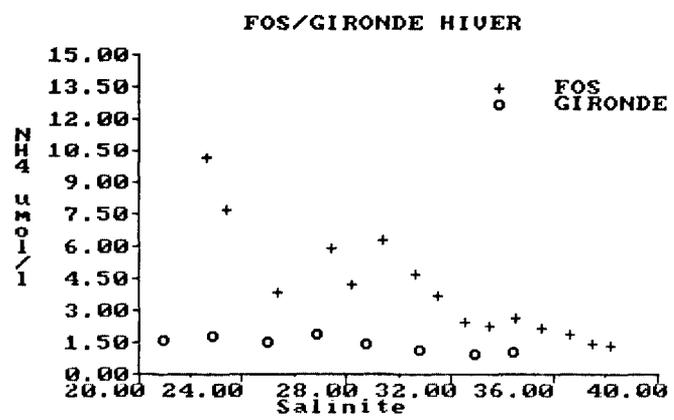
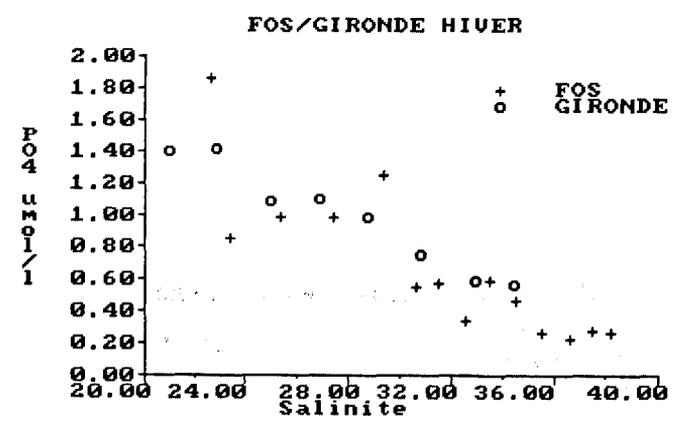
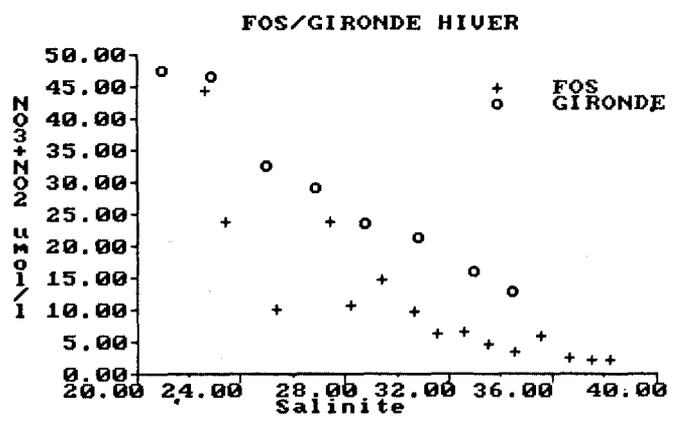


Planche 15



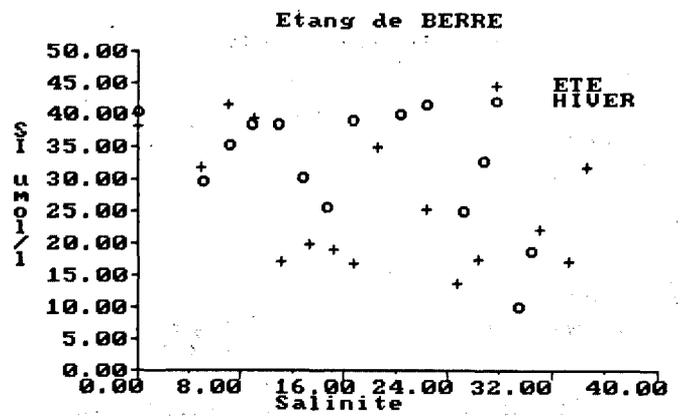
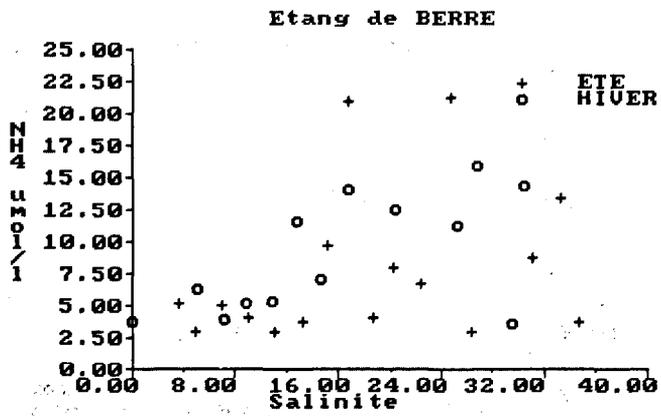
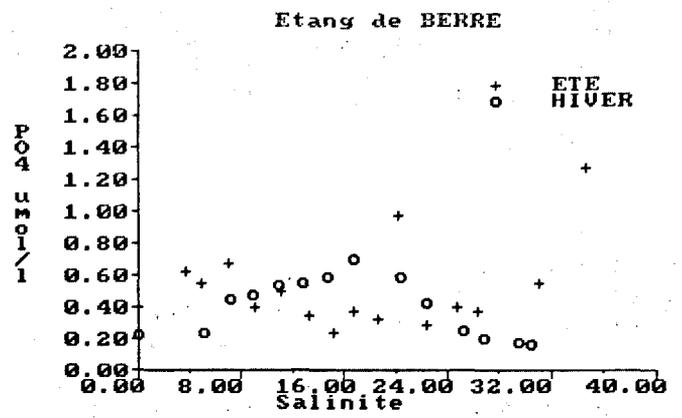
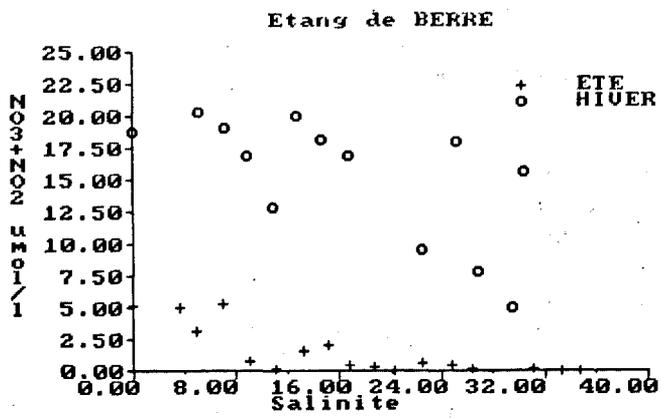
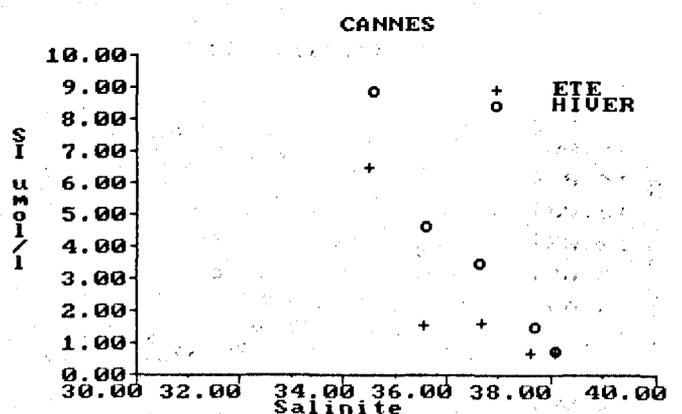
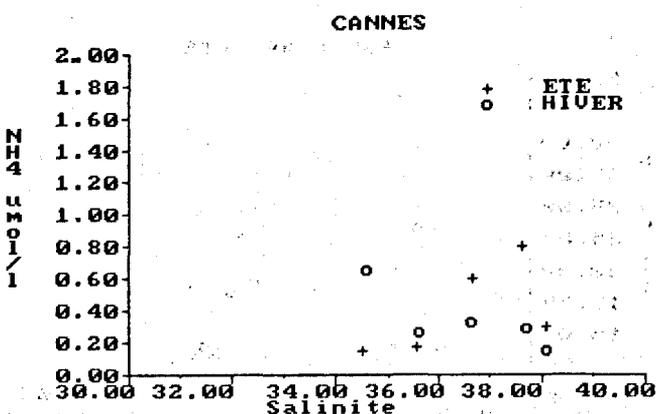
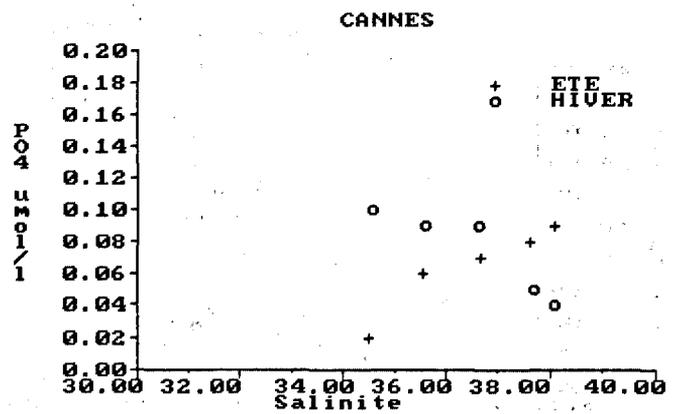
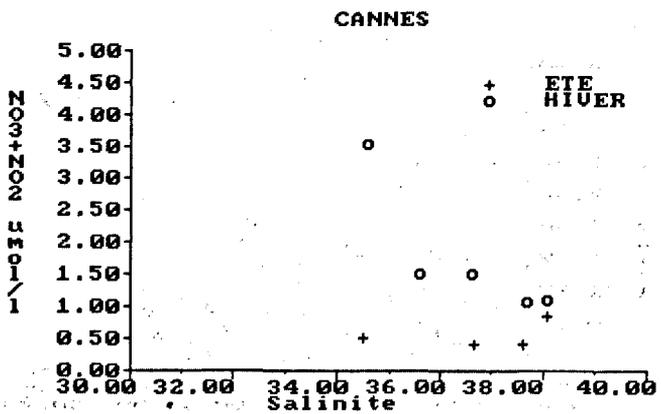
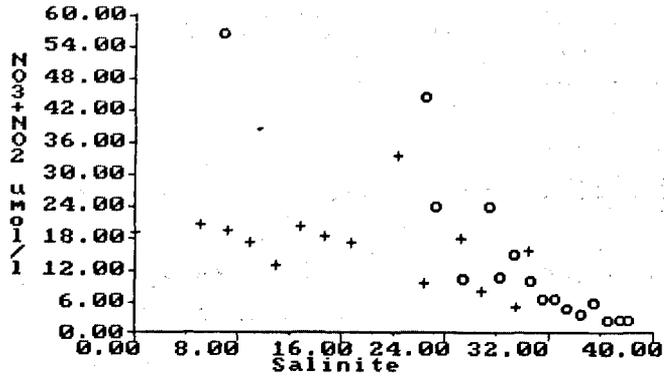


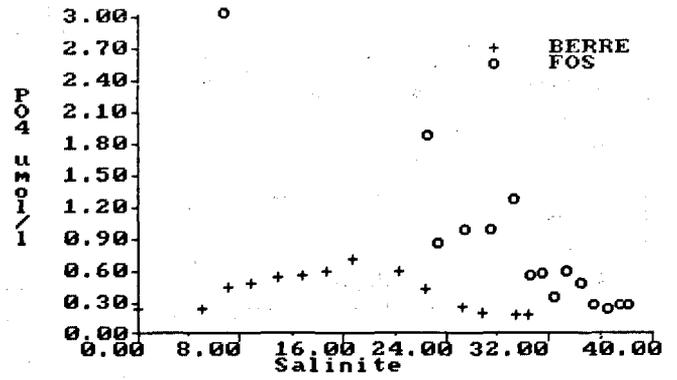
Planche 16



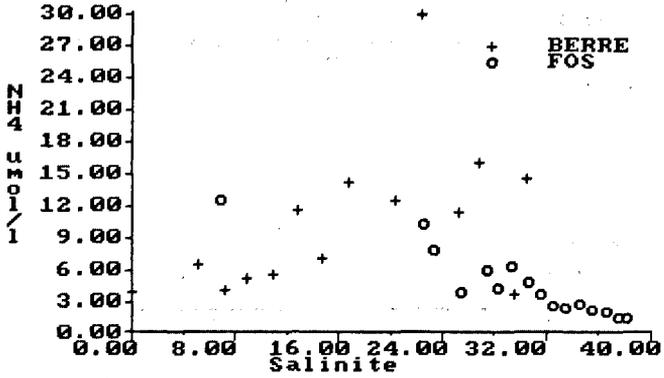
FOS/BERRE HIVER



FOS/BERRE HIVER



FOS/BERRE HIVER



FOS/BERRE HIVER

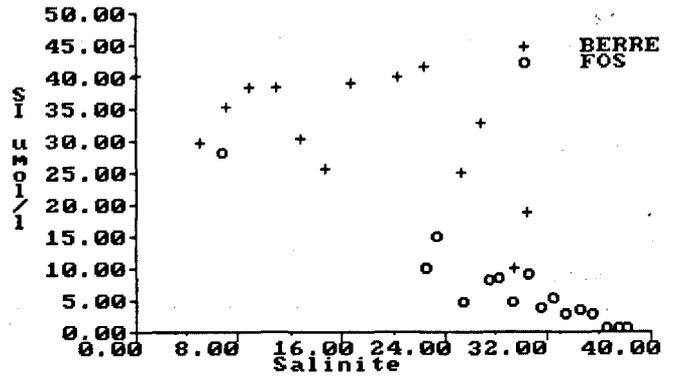
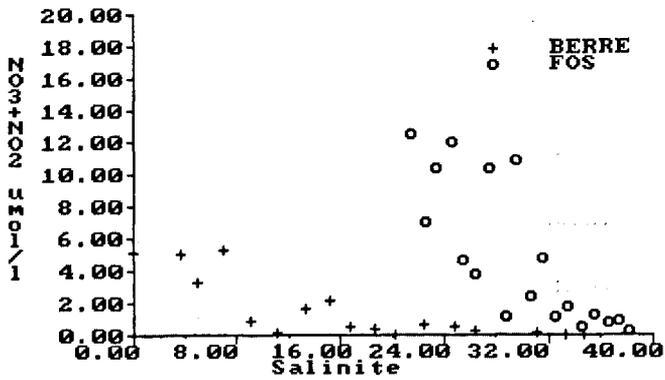
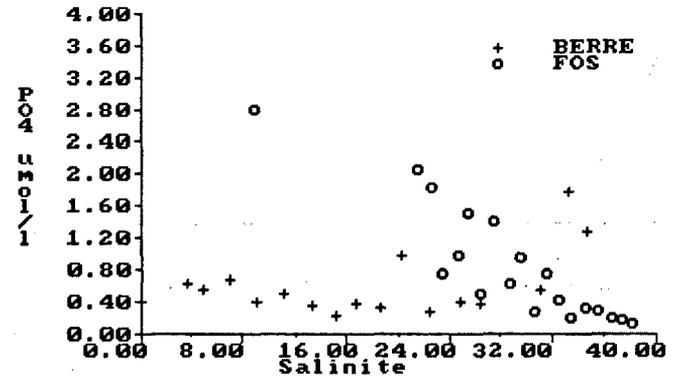


Planche 17

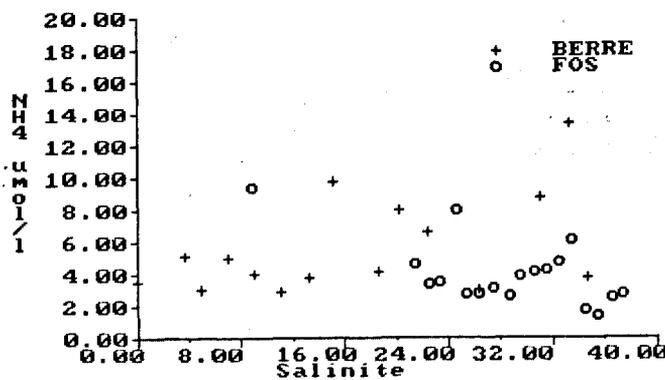
FOS/BERRE ETE



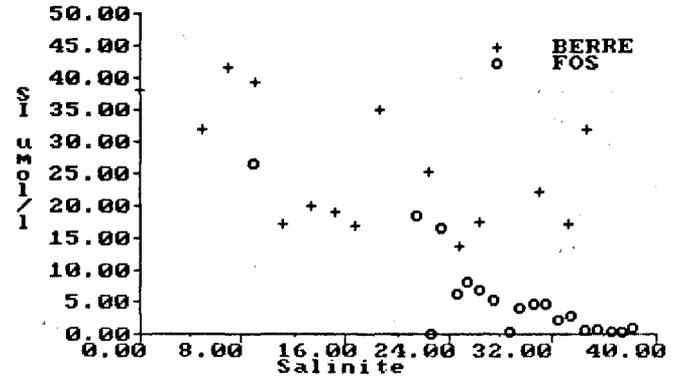
FOS/BERRE ETE



FOS/BERRE ETE



FOS/BERRE ETE



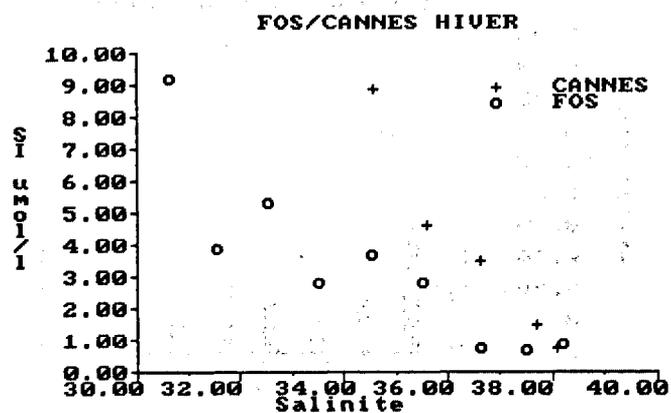
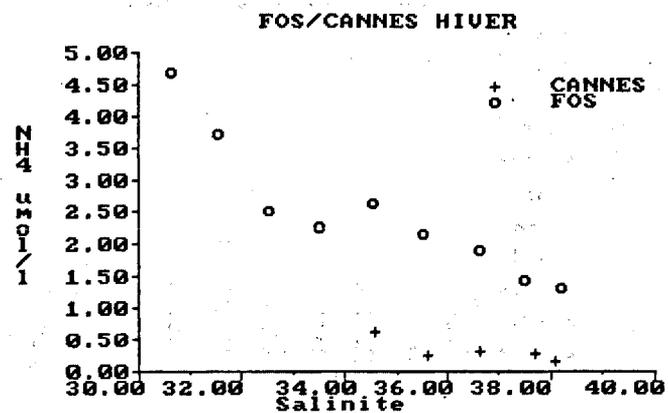
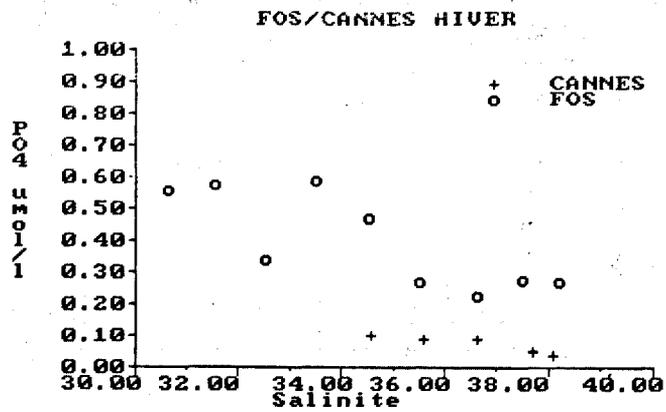
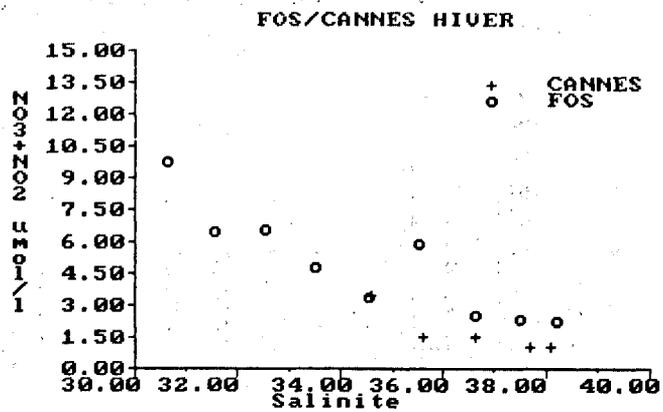
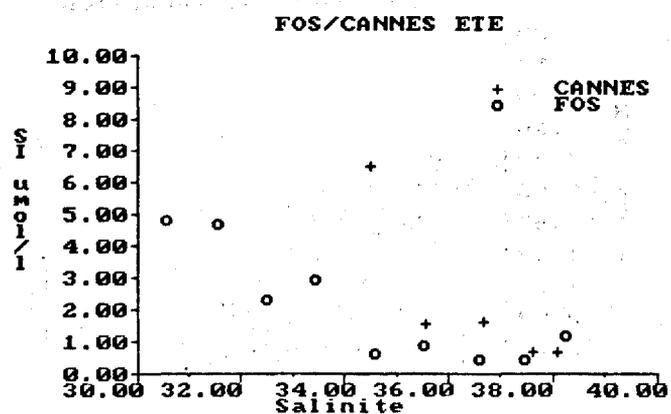
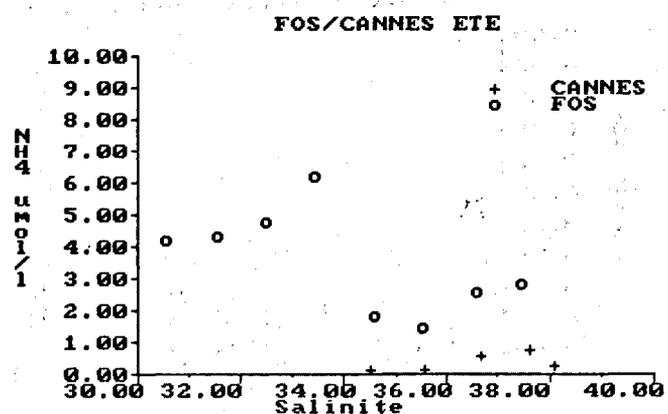
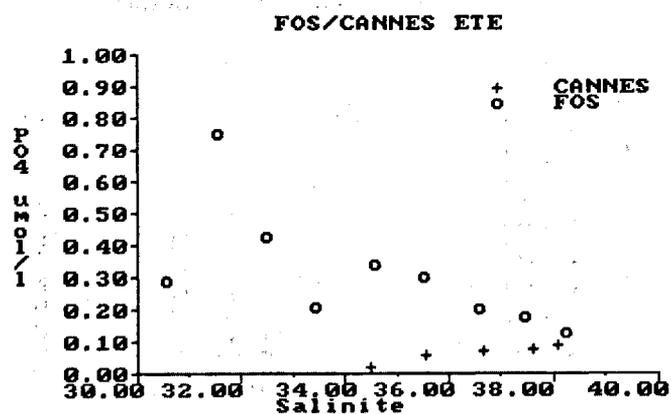
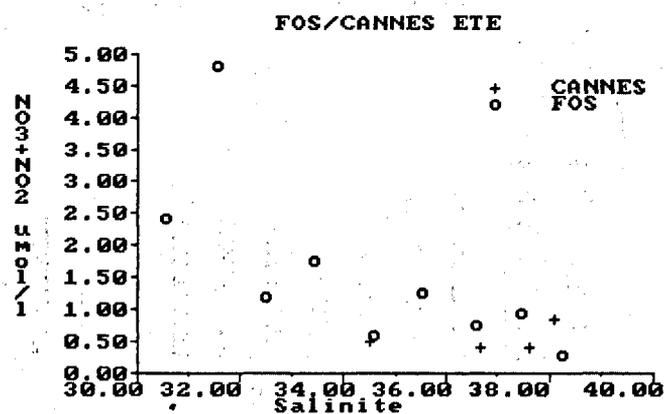
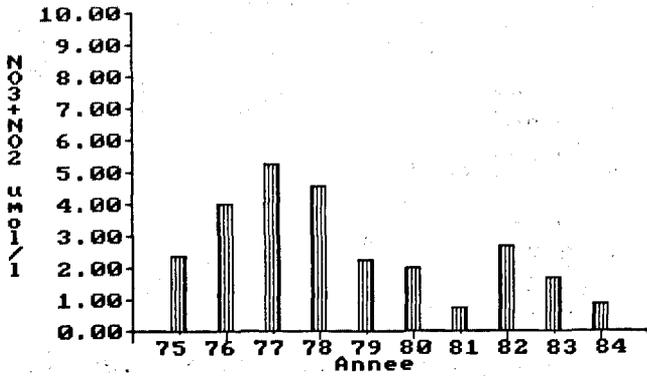


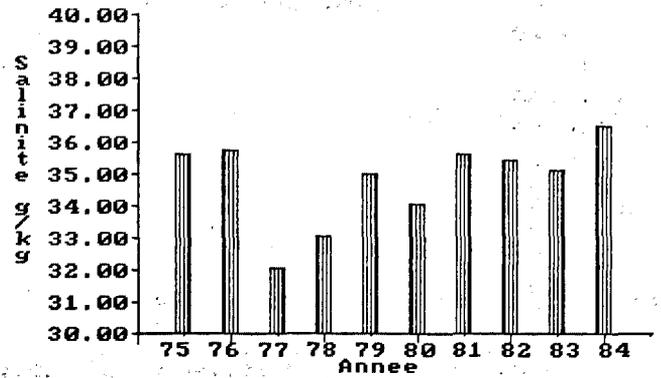
Planche 18



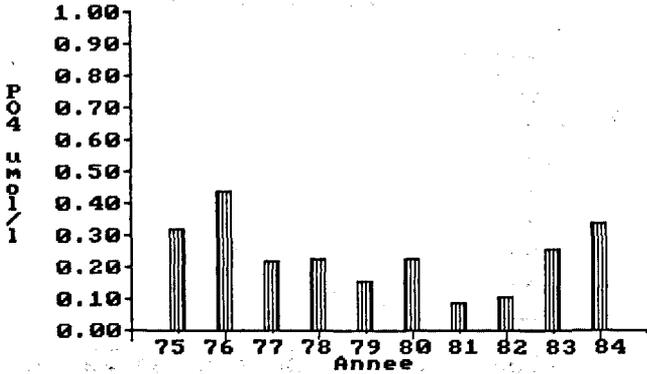
FOS Moyennes annuelles



FOS Moyennes annuelles



FOS Moyennes annuelles



FOS Moyennes annuelles

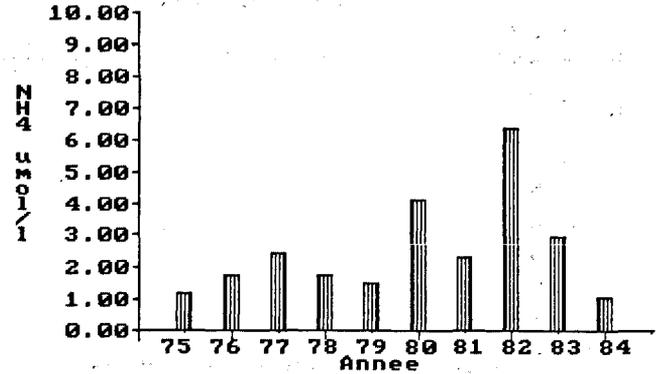
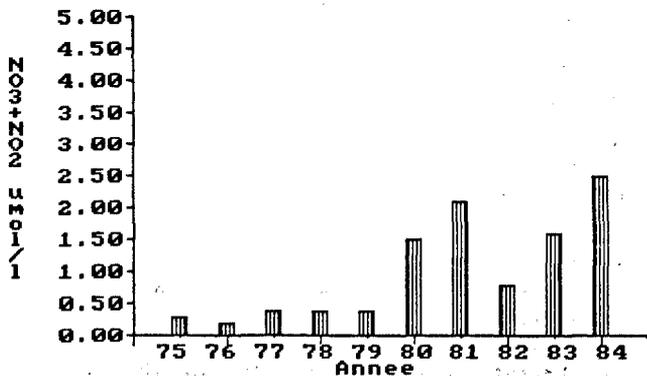
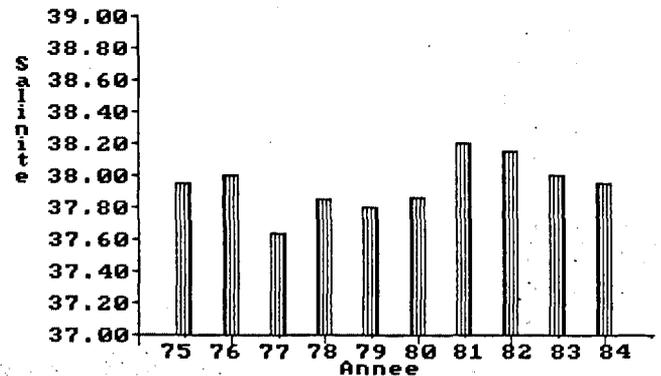


Planche 19

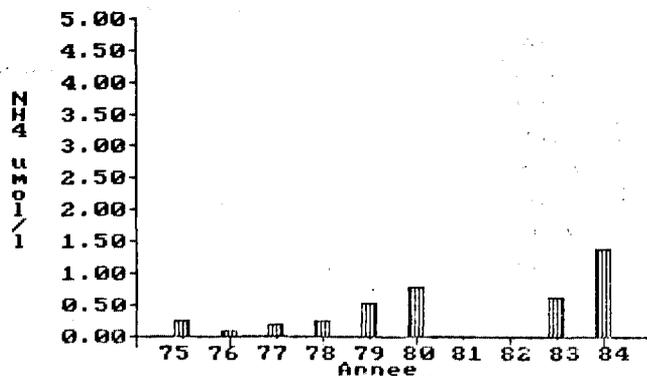
CANNES Moyennes annuelles



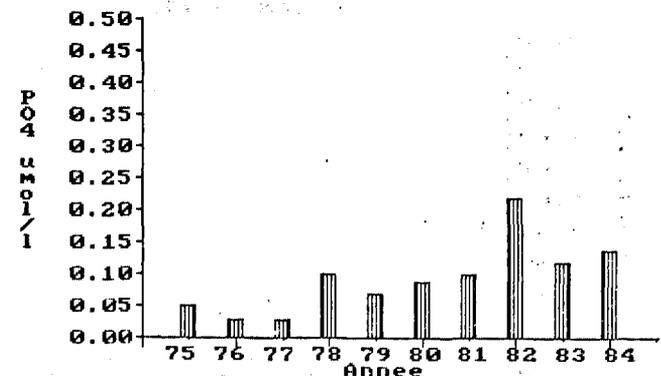
CANNES Moyennes annuelles



CANNES Moyennes annuelles



CANNES Moyennes annuelles



B - MATIÈRE ORGANIQUE ET MATÉRIEL PARTICULAIRE

G. CAUWET

I - INTRODUCTION

Ce rapport se veut une étude critique des paramètres intéressant la matière organique. A ce titre, il examine, outre l'intérêt présenté par chaque paramètre, la validité des mesures fournies. De ce fait, il peut parfois paraître très critique, alors que son seul but est de permettre de tirer les résultats suffisamment fiables pour être interprétés et d'inciter à rechercher une meilleure qualité de ceux-ci lorsque c'est possible.

L'objectif du RNO est appliqué à la protection de l'environnement, ce qui ne doit pas l'opposer aux recherches scientifiques fondamentales mais plutôt s'appuyer sur elles. La prise en compte de paramètres écologiques généraux qui ne sont pas à priori des marqueurs de pollution permet cependant de bien connaître le milieu étudié et son fonctionnement. Cette connaissance approfondie est peut-être à l'heure actuelle la meilleure protection du milieu naturel. Seule la connaissance des processus autorise les modèles prédictifs et permet d'apprécier à moyen terme les effets d'un stress ou d'une pollution.

C'est donc dans cet esprit que ce travail a été effectué, critiquant le choix des variables mesurées et son bien fondé, examinant la qualité des résultats et la limite d'utilisation des données. Un bilan global sera tiré qui doit permettre d'établir une prospective quant au choix des paramètres et des sites et aux techniques à utiliser.

II - ANALYSE DES RÉSULTATS PAR PARAMÈTRE

Les résultats pris en compte sont ceux directement reliés à la matière organique : carbone organique total (COT) et particulaire (COP), azote organique particulaire (NOP), chlorophylle et phaeopigments mais aussi matières en suspension (MES) et salinité qui sont des paramètres généraux influant directement sur les valeurs mesurées.

Nous examinerons successivement chacun de ces paramètres, son intérêt, la validité des résultats, l'évolution éventuelle. Nous ne ferons intervenir les points d'appui que pour mettre en évidence la distorsion pouvant exister avec les résultats des autres sites.

1. SALINITÉ

Mesure indispensable qui ne présente aucune difficulté particulière, encore que certaines valeurs sur le site de Fos soient étonnantes (19 de salinité à - 29 m) ou que des chlorinités mesurées dans le Rhône montrent deux valeurs exceptionnelles ne correspondant pas aux 2 valeurs non nulles de la salinité.

2. MATIÈRES EN SUSPENSION

C'est également un paramètre facile à mesurer. Cependant, dans les zones de faible turbidité, un soin particulier doit lui être apporté, non seulement pour l'intérêt du paramètre lui-même mais parce qu'il sert au calcul des pourcentages (%) de COP et de NOP. Une erreur acceptable sur les MES peut entraîner des valeurs aberrantes de ces deux paramètres.

D'autre part certaines valeurs de COP (%) qui semblent trop élevées pour être plausibles, peuvent avoir comme origine une mauvaise détermination du carbone mais aussi être rapportées à des MES mesurées avec un autre type de filtre. Il est fréquent de voir mesurées les MES sur des filtres millipore (0,45 μm) ou nuclépore (0,4 μm) alors que les analyses de COP sont faites sur des filtres en fibre de verre dont le pouvoir de rétention peut être très différent et quelquefois variable avec la nature de l'échantillon (plus ou moins grande quantité de colloïdes). Les MES peuvent être exprimées à partir de n'importe quel filtre, sous réserve que celui-ci soit précisé et qu'une norme soit établie au sein du RNO. Par contre, le COP (%) ne peut être exprimé qu'à partir du filtre ayant servi à l'analyse de ce paramètre.

Enfin, établir des turbidités moyennes n'a de sens que dans des situations comparables, ce qui n'est pas le cas en estuaires macrotidaux (Seine, Loire, Gironde).

3. CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE

La plupart des résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{l}$ de COP. En milieu marin hauturier, où la turbidité reste faible, on obtient ainsi des résultats significatifs. Il en va différemment en milieu côtier ou estuarien où la turbidité est beaucoup plus importante et très variable. Ce paramètre n'est alors rien d'autre qu'un turbidimètre à carbone dont on peut parfaitement se passer. Il est nécessaire d'exprimer systématiquement les résultats en pourcentage, ce qui suppose, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, d'utiliser des filtres prépesés.

Les valeurs obtenues au sein du RNO sont généralement acceptables. Les résultats trop élevés (56 %) obtenus en Rade de Brest ont sans doute comme origine une erreur sur les MES, de même que les valeurs supérieures à 100 % obtenues en Baie de Marseille (jusqu'à 259 %). Même observation en baie de Seine où certaines valeurs atteignent 93 %. Il faut noter qu'il s'agit dans ce dernier cas de valeurs exceptionnelles et que l'ensemble des résultats semble correct.

Beaucoup de résultats sont un peu faibles (Gironde, Loire, Thau, Fos, Rhône), ce qui demande peut être un contrôle de l'efficacité de la méthode utilisée.

4. CARBONE ORGANIQUE TOTAL

Ce paramètre a été mesuré sur trois sites : Gironde, Fos, Berre.

De façon générale, c'est un paramètre difficile à interpréter dans la mesure où la fraction dissoute est généralement beaucoup plus importante que la fraction particulaire, laquelle peut varier d'un facteur 1000 avec la turbidité. De ce fait nous n'avons aucune valeur de COP sur le Rhône ou l'étang de Berre, ce qui semble pourtant primordial. De plus, dans les trois cas, les valeurs sont de façon évidente, nettement trop faibles, surtout lorsque la teneur en suspensions est élevée. Un exemple peut être donné dans le Rhône pour les résultats du 18 mai 1983. Alors que les MES sont de $629 \text{ mg}/\text{l}$, le COT est de $2,75 \text{ mg}/\text{l}$. Une teneur en COD nulle (ce qui est impossible) autoriserait une valeur en COP inférieure à 0,5 % (ce qui n'a jamais été mesuré par ailleurs sur ce fleuve). Dans le cas de ce paramètre, il semble bien que l'on doive mettre en cause la méthode analytique elle même qui ne prend pas en compte la matière en suspension, et peut être de façon incomplète la matière organique dissoute.

C'est un paramètre qu'il faut abandonner au profit d'une détermination séparée du COP et du COD.

5. CHLOROPHYLLE ET PHAEOPIGMENTS

Le premier de ces deux paramètres représente essentiellement le phytoplancton et est un indicateur de la production primaire. Il permet de se rendre compte de la qualité du milieu et de son altération éventuelle.

On note une importante différence entre les points d'appui du littoral mer du Nord - Manche - Atlantique, très productifs et ceux de la Méditerranée où la production - à l'exception de l'étang de Berre - est faible (moins de $2 \text{ mg}/\text{m}^3$).

Il est difficile d'apprécier a priori la validité des mesures sur un paramètre très fluctuant, mais l'expérience, déjà longue dans ce domaine, des laboratoires effectuant les analyses autorise un degré de confiance élevé.

Lors des études approfondies menées par des équipes de recherche sur certains sites côtiers, on a pu mettre en évidence une relation directe entre la production primaire, repérée par les mesures de chlorophylle et les teneurs en carbone des suspensions. Les particules détritiques, à quelques exceptions près rencontrées en milieu tropical, sont généralement pauvres en carbone (<5 %). L'élévation des valeurs au-dessus de ce seuil et jusqu'à des teneurs de 15-20 %, est liée soit à l'existence d'une forte production, soit à une pollution très importante compte tenu de l'effet de dilution. Toute élévation des teneurs en COP qui n'est pas liée à un accroissement de la chlorophylle demande une vérification susceptible d'établir son origine (erreur analytique ou pollution). La mesure simultanée de ces deux paramètres est donc un bon moyen de contrôle qui permet de mettre en évidence un problème local.

La mesure des phaeopigments est plus difficile à utiliser. Elle est supposée représenter un état de dégradation de la chlorophylle dans les populations planctoniques. En fait, elle peut avoir une origine double - production aquatique ou aérienne - ce qui rend l'interprétation très délicate. Il ne semble pas que dans le cadre du RNO elle soit facilement utilisable.

6. AZOTE PARTICULAIRE

C'est un paramètre assez peu analysé. Il est souvent improprement appelé azote organique particulaire - alors que la méthode analyse l'azote total - mais la grande solubilité des sels azotés (nitrates, nitrites, sels d'ammonium) autorise cette approximation dans la plupart des cas.

C'est un paramètre intéressant car couplé à la mesure de carbone particulaire, il fournit un rapport C/N qui est un bon marqueur - globalement parlant - de l'origine de la matière organique. On a un bon exemple en rade de Brest où le rapport C/N présente des variations saisonnières très nettes : fortes valeurs en hiver lorsque la matière organique est surtout terrigène, donc pauvre en azote, et faibles en été lorsque la production primaire et secondaire - marquée par des valeurs élevées de chlorophylle - est plus abondante.

Il faut cependant, pour que les résultats soient utilisables, obtenir des valeurs correctes pour les deux paramètres. Ainsi, les valeurs extrêmes trouvées pour C/N en baies de Marseille (de 1,8 à 35) sont probablement erronées, sans que l'on puisse dire lequel du carbone ou de l'azote est responsable de cette distorsion.

7. LES TENDANCES

L'étude de l'ensemble des résultats depuis le début des mesures (1974) montre, pour certains paramètres, une évolution qui peut être de trois types.

Le premier type est le brusque changement de l'ordre de grandeur des valeurs à partir d'une date déterminée. C'est le cas, par exemple, en baie de Seine (station 12) où les valeurs de chlorophylle sont très faibles ($<1\text{mg}/\text{m}^3$) jusqu'en avril 1976, plus élevées et variables ensuite. En Loire (station 2), les valeurs de chlorophylle sont plus homogènes à partir d'août 1977.

Ces variations brutales pourraient être dues à des changements dans la technique d'échantillonnage (type de filtre) ou dans la méthode d'analyse (chlorophylle).

Le deuxième type d'évolution montre un découpage par périodes, pendant lesquelles les valeurs du paramètre considéré sont homogènes mais nettement différentes d'une période à l'autre. L'exemple le plus remarquable se situe pour les MES dans le golfe du Morbihan (fig. 1). D'avril 1980 à août 1981 les valeurs sont nettement plus élevées qu'aux autres périodes. Même observation dans le bassin d'Arcachon pour les MES (fig. 2). Fortes jusqu'en 1977 (environ $15\text{ mg}/\text{l}$) les valeurs sont plus faibles de 1978 à 1981, avec une tendance croissante (3 à $8\text{ mg}/\text{l}$), pour être à nouveau plus élevées (12 à $15\text{ mg}/\text{l}$) en 1981-1982. Dans ce cas, il est difficile de savoir s'il s'agit de plusieurs changements de technique ou de la conséquence d'aménagements locaux (dragages, ouvertures...).

Enfin, on note également des tendances évolutives générales pendant la période d'observation. Ainsi, les MES sont en moyenne en augmentation permanente dans le Golfe de Fos depuis 1976 (fig. 3) et dans l'étang de Thau depuis 1977 (fig. 4). Cette évolution continue ne peut résulter d'un changement technique mais plus probablement de la conséquence de travaux d'aménagement régionaux (surcreusement de chenaux, aménagements de ports ou de canaux).

L'existence d'un décalage dans le niveau des valeurs lors des premières années du RNO suggère que l'établissement des moyennes se fasse à partir des données des dernières années (3-5 ans) qui semblent dans l'ensemble beaucoup plus fiables et homogènes.

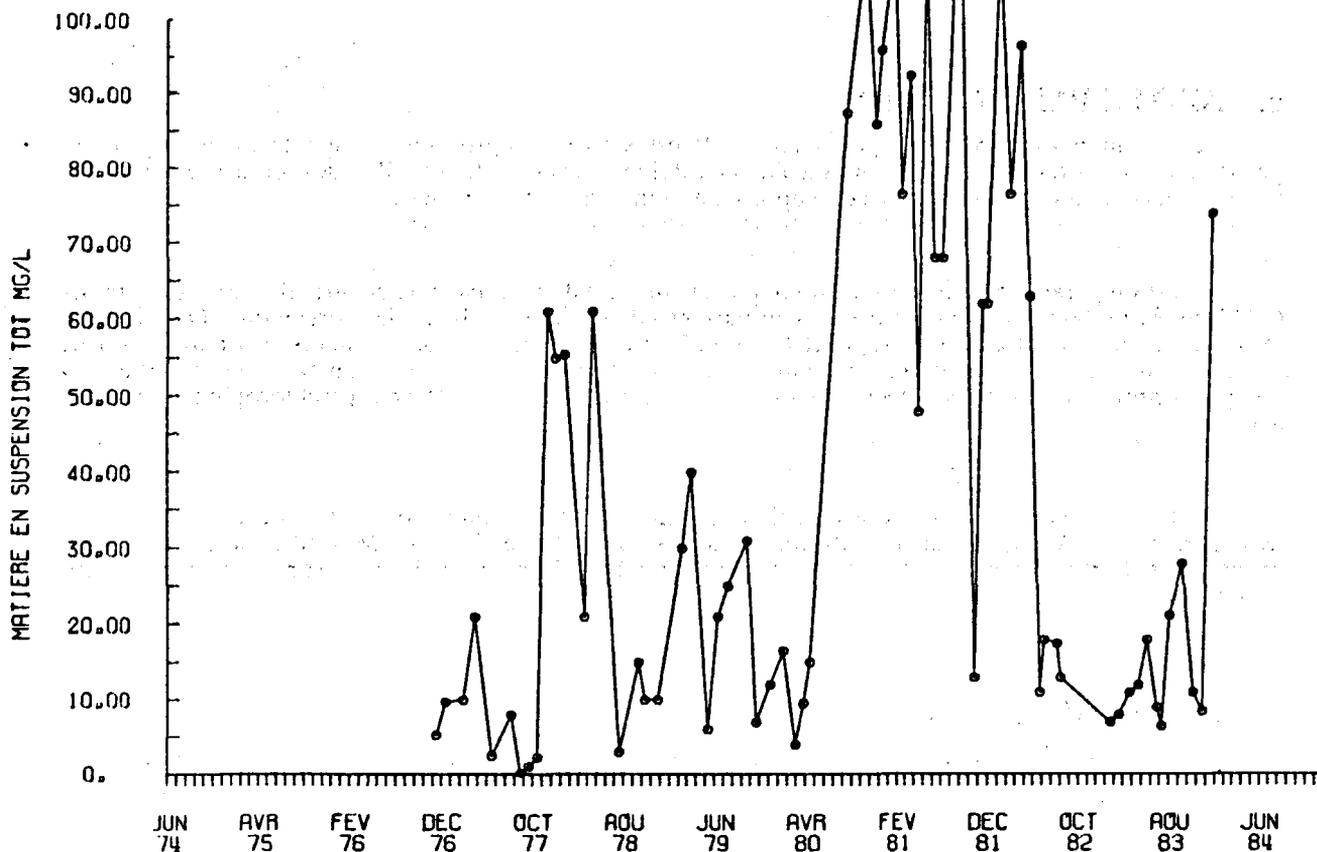


Figure 1 - Variation des matières en suspension (mg/l) dans le golfe du Morbihan.

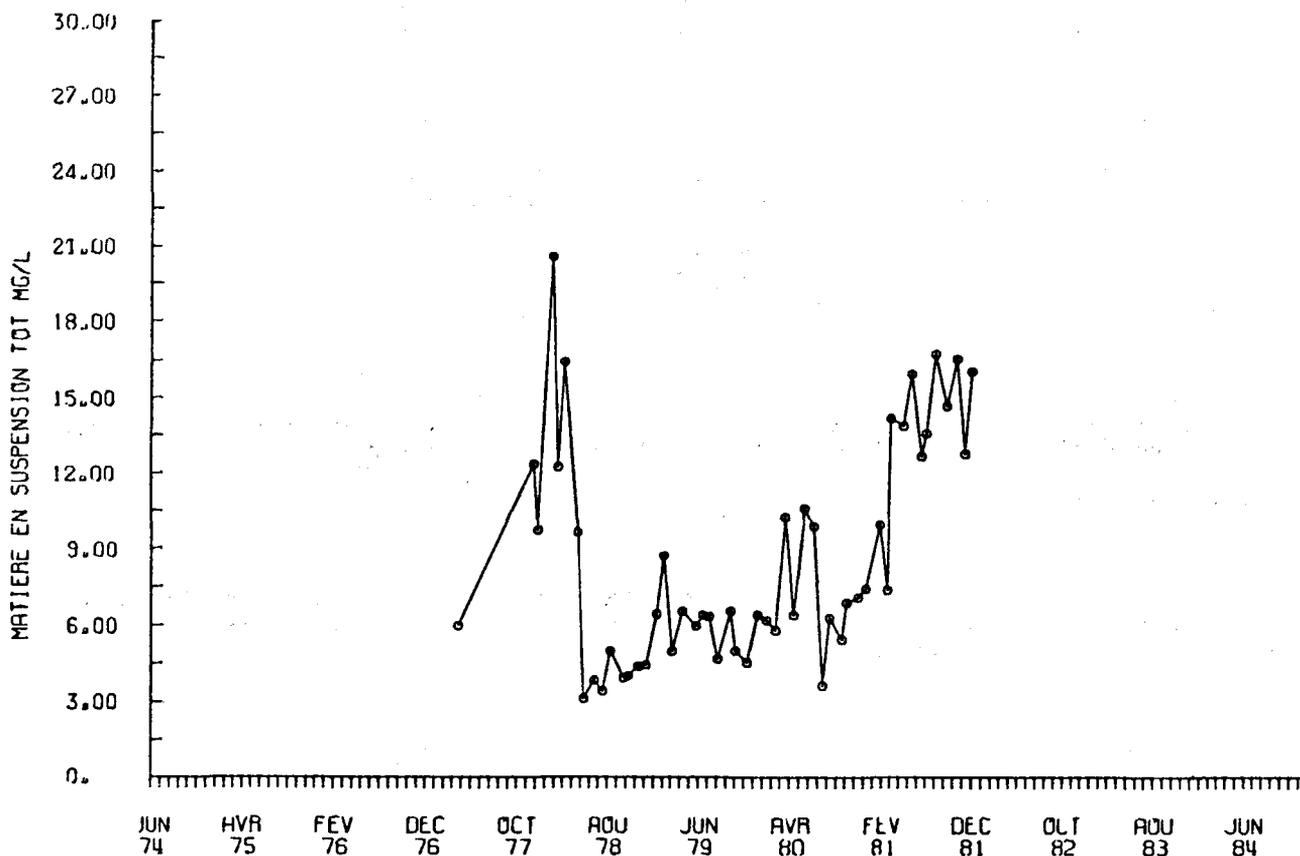


Figure 2 - Variation des matières en suspension (mg/l) dans le bassin d'Arcachon.

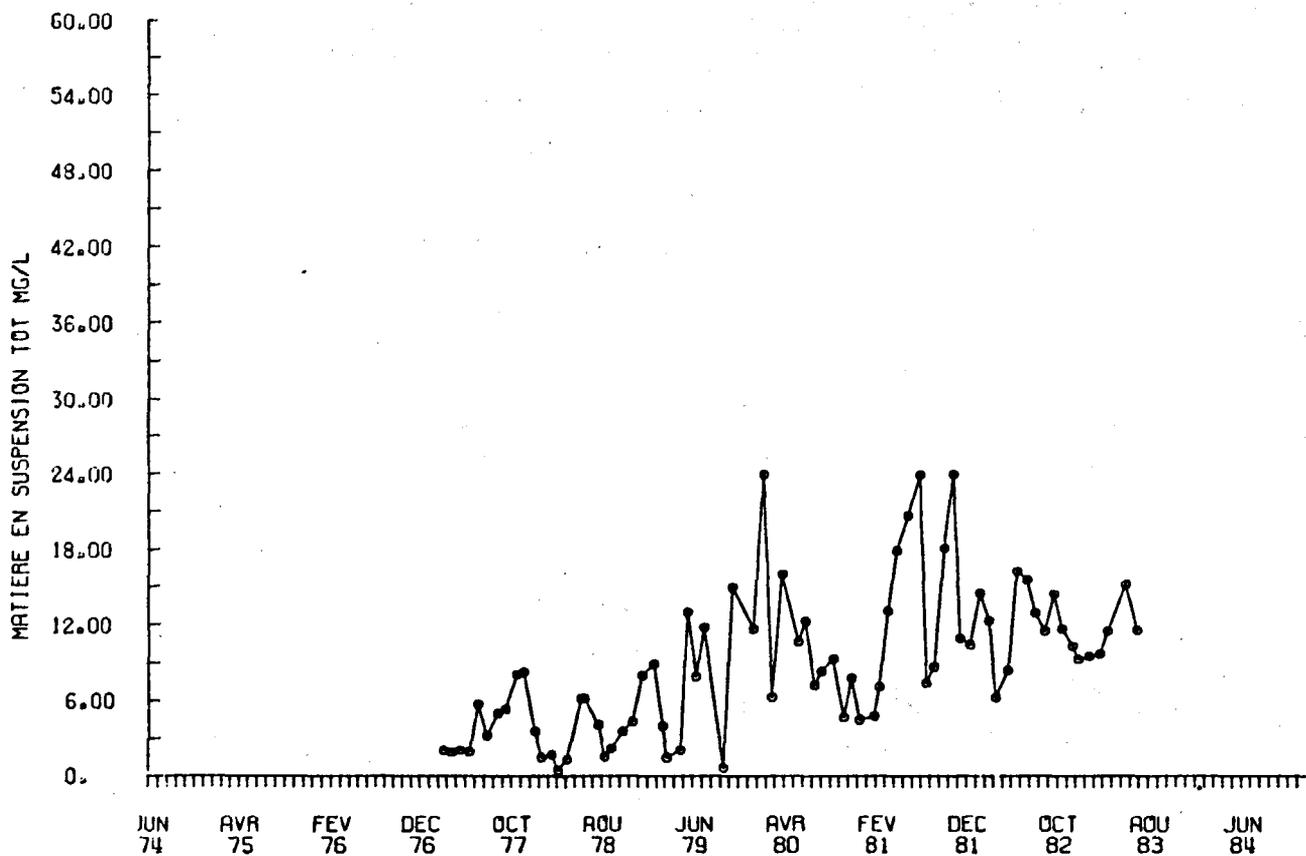


Figure 3 - Variation des matières en suspension (mg/l) dans le golfe de Fos.

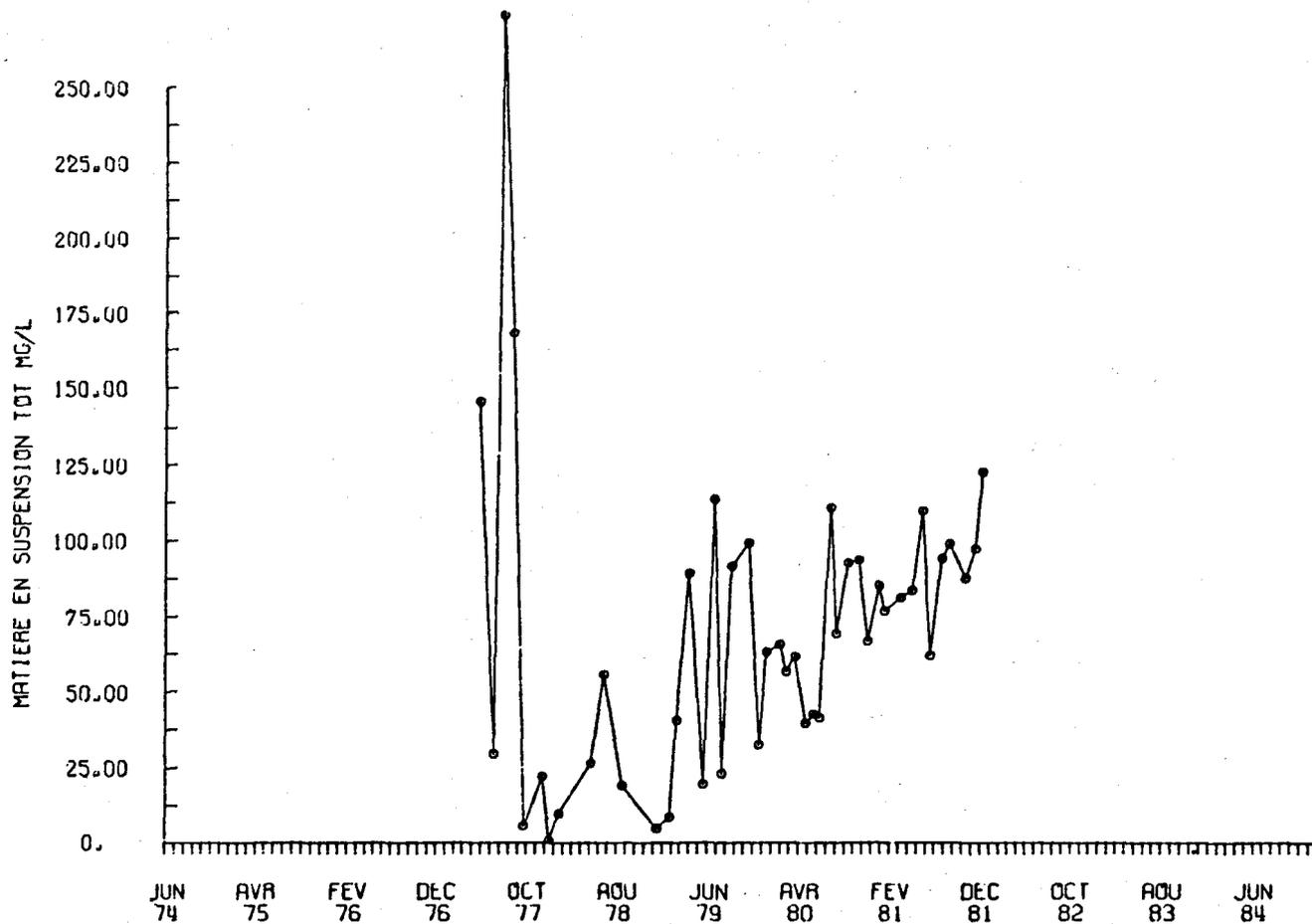


Figure 4 - Variation des matières en suspension (mg/l) dans l'étang de Thau.

III - ANALYSE DES RÉSULTATS DES DIFFÉRENTS POINTS D'APPUI

1. DUNKERQUE

Ensemble de données très cohérent. Les deux stations prises en compte sont marines côtières et présentent des valeurs en MES, COP et chlorophylle homogènes, avec des variations saisonnières classiques. Une bonne corrélation existe à ce niveau entre le COP (%) et la chlorophylle. Les phéopigments restent faibles en hiver, sensiblement plus élevés au printemps et en été, montrant une origine essentiellement marine (directement liée à la chlorophylle).

2. BAIE DE SEINE

Deux points d'échantillonnage, en estuaire externe et à hauteur de Tancarville. On est ici dans un estuaire et les deux stations sont très différentes. La station amont étant située en dehors de la zone d'influence de la marée saline, présente des salinités faibles (<0,5) et constitue en fait une référence fluviale. Les MES y sont assez élevées (50 à 200 mg/l). Les valeurs de COP (%) y sont assez peu variables et restent dans une gamme étroite. Par contre les valeurs de COT sont assez fantaisistes, parfois inférieures au COP ce qui donnerait des valeurs de COD négatives (jusqu'à - 2 mg/l). Elles sont semble-t-il trop faibles presque systématiquement.

La station marine a des valeurs de COP beaucoup plus variables, certaines étant invraisemblables (jusqu'à 149 %!). Il s'agit souvent d'échantillons à faibles MES. Il n'est pas catastrophique d'avoir quelques valeurs aberrantes mais on peut alors s'interroger sur la validité de l'ensemble des résultats, d'autant qu'il n'y a aucune relation entre chlorophylle et COP (%). Des échantillons très riches en plancton (> 20 mg/m³) montrant des teneurs en carbone faibles (<3%).

3. RADE DE BREST

Faible turbidité dans l'ensemble. Les valeurs de COP (%) sont parfois très élevées et on a du mal à croire à leur réalité, d'autant que les valeurs fortes (> 20 %) ne sont pas corrélées aux fortes valeurs de chlorophylle. Par contre, celles-ci montrent des variations saisonnières tout à fait remarquables. Le calcul des rapports C/N montre également des variations saisonnières logiques, ce qui donne à penser que les résultats en COP et NOP sont de bonne qualité. La variabilité des COP (%) pourrait alors être due à une estimation erronée des MES, à moins que les deux stations ne subissent l'influence de rejets organiques non permanents, procédant par bouffées.

4. GOLFE DU MORBIHAN

Les MES sont variables, parfois assez élevées (> 100 mg/l). Les teneurs en chlorophylle sont très faibles pour la côte atlantique. Les valeurs de COP (%) sont faibles, ce qui est logique étant donné la faible production. Cependant, il est étonnant de trouver des valeurs inférieures à 1 %. Il faudrait connaître la teneur moyenne des sédiments pour apprécier l'effet de remise en suspension.

5. ESTUAIRE DE LA LOIRE

Les salinités et les turbidités extrêmement variables pour les échantillons de surface montrent que les prélèvements n'ont pas été effectués au même stade de la marée, ce qui rend difficile leur comparaison. Les valeurs de phæopigments sont parfois surprenantes (jusqu'à 700 mg/m³) pour des suspensions très pauvres en matière organique. De façon générale les valeurs de COP (%) semblent un peu faibles pour ce que l'on sait par ailleurs ; quelques valeurs paraissent au contraire très fortes (> 20 %) pour des teneurs en chlorophylle faibles (< 3 mg/m³).

6. GIRONDE

Le remplacement des mesures de COP par celles de COT n'est pas une réussite. Les premières sont sans doute généralement un peu faibles, mais les secondes le sont nettement. Une comparaison pour la période où les deux paramètres ont été mesurés conduit à des valeurs de COD variant de 11 mg/l à - 28 mg/l ! Les résultats de COT sont donc totalement inutilisables. Par ailleurs, il n'y a que rarement coïncidence entre les fortes valeurs de chlorophylle et les teneurs élevées en carbone, ce qui est surprenant.

7. ARCACHON

Faible turbidité, mais aussi faibles concentrations en chlorophylle. Les teneurs en carbone particulaire sont assez homogènes, surtout la dernière année où elles sont plus faibles.

8. THAU

Les MES sont assez peu variables mais jamais faibles (toujours plus de 10 mg/l, moyennes supérieures à 50 mg/l). Les teneurs en COP (%) sont très faibles (< 5 %), ce qui confirme les valeurs peu élevées en chlorophylle. L'étang de Thau, bien que l'ostréiculture y soit très développée, semble peu productif. On note une évolution depuis le début des mesures, la valeur moyenne de la salinité et des MES croissant régulièrement. Peu de différences apparaissent entre les deux stations.

9. FOS

La turbidité y est faible, en accroissement sensible depuis le début des mesures. Les valeurs de COT sont inutilisables car elles ne permettent pas de reconnaître la nature des suspensions et elles sont de toute évidence beaucoup trop faibles dans un certain nombre de cas.

Les teneurs en chlorophylle sont irrégulières, assez peu élevées dans l'ensemble.

La station 7 située dans le Rhône présente des salinités négligeables et constituerait une bonne évaluation des apports du fleuve. Malheureusement les valeurs de COT sont beaucoup trop faibles, surtout quand la turbidité augmente, et de ce fait inutilisables. La chlorophylle montre des valeurs assez élevées, même en période de crue ce qui est surprenant.

10. BERRE

Mêmes observations concernant le COT, quelquefois trop élevé, souvent faible. La production primaire semble assez élevée pour une zone méditerranéenne.

11. BAIE DE MARSEILLE (CORTIOU)

Les pourcentages en COP sont assez surprenants, très élevés dans l'ensemble. La proximité de Cortiou pourrait l'expliquer si certaines valeurs n'atteignaient pas 250 % ! Dans ces conditions, il est difficile de décider si l'on peut avoir confiance dans les résultats forts mais possibles (10 à 30 %). Remarque identique pour l'azote particulaire, qui fournit des rapports C/N variant de 1,8 à 35, ce qui semble exagéré. Les valeurs en chlorophylle sont ridicules (<< 1 mg/m³) ce qui correspondrait à des rapports C/N relativement élevés (10 à 15), mais il est impossible de descendre à des valeurs < 4. Avec les apports sans doute importants en sels nutritifs, en provenance de l'émissaire, c'est un résultat surprenant. Certains polluants seraient-ils des inhibiteurs de photosynthèse ? La plupart des résultats de ce site devraient sans doute être vérifiés.

12. BAIE DE CANNES-VILLEFRANCHE

Assez bizarrement, les MES ne sont pas estimées sur ce point d'appui ne permettant pas de comparaison valable, ni de calcul de COP (%). On ne peut donc tester la validité du COP et du NOP ($\mu\text{g}/\text{l}$). Par contre les rapports C/N obtenus sont parfois fantaisistes atteignant 106 en une occasion, ou restant faibles (< 5) avec des teneurs en chlorophylle pratiquement nulles. Dans ces conditions les résultats fournis ne présentent aucun intérêt du fait de l'impossibilité à les interpréter.

IV - CONCLUSION

Les résultats pourraient être présentés sous forme d'un tableau donnant pour chaque paramètre et chaque point d'appui la valeur moyenne et les valeurs extrêmes. Cependant ce procédé est dangereux à deux points de vue. L'établissement de moyennes masque la dispersion des résultats et fait disparaître les valeurs extrêmes pouvant être aberrantes (par exemple des pourcentages de COP > 100). Le calcul d'un écart type ou l'exclusion des valeurs trop éloignées de la moyenne ne se conçoivent que pour plusieurs analyses d'un même échantillon qui devraient normalement donner des résultats identiques. Ils n'ont guère de sens lorsqu'il s'agit d'échantillons différents pour lesquels existe une dispersion naturelle. Par exemple, la très grande variabilité des MES en zone estuarienne enlève toute signification à leur moyenne. Pour apprécier la validité des résultats et les interpréter, il semble préférable d'avoir recours à la logique et de comparer les divers paramètres en s'appuyant sur des références antérieures.

1. CHOIX DES PARAMÈTRES

En se plaçant dans l'optique du RNO on peut essayer de déterminer les paramètres utiles en fonction des objectifs fixés : flux de polluants, évolution de la qualité du milieu à moyen et long terme. Banalement, il s'agit d'apprécier l'origine, la nature et la quantité de matière organique présente dans le milieu.

L'origine - marine ou continentale - est assez bien représentée par une mesure de **chlorophylle** qui fournit une estimation de la densité de phytoplancton. Elle permet également d'apprécier la productivité du milieu et son évolution dans le temps en fonction des apports de sels nutritifs ou de polluants. C'est donc un paramètre qu'il faut conserver.

L'analyse des **phaéopigments** est moins évidente. Dans une population planctonique, elle peut permettre d'estimer son degré de vieillissement dans la mesure où elle représente un niveau de dégradation de la chlorophylle. Cependant si son interprétation est assez simple en milieu hauturier du fait de l'origine unique de la chlorophylle, il n'en est plus de même en milieu côtier. Les apports importants de matière organique continentale sont porteurs des produits de dégradation de la flore aérienne au rang desquels on compte les dérivés de la chlorophylle (phaéophytine, phaéophorbide, porphyrines diverses). Dans ces conditions, l'interprétation sur les sites RNO est pour le moins approximative et l'utilité de ce paramètre reste à démontrer.

La mesure du **carbone organique particulaire** est bien entendu indispensable puisqu'elle permet d'estimer le stock particulaire. Elle doit cependant s'accompagner systématiquement d'une évaluation des MES sur filtre identique pour pouvoir être exprimée en pourcentage. L'expression des résultats en $\mu\text{g/l}$ permet de se faire une idée du stock de matière organique particulaire. Mais la grande variabilité des MES transforme souvent ce paramètre en mesure de turbidité.

L'appréciation des teneurs (%) permet d'approcher la nature (ou l'origine) des particules : sédiment resuspendu, particules détritiques continentales, organismes marins. L'expression des résultats sous les deux formes facilite beaucoup leur interprétation. Quand le stock global ($\mu\text{g/l}$) augmente, il est important de savoir si la raison en est une augmentation de la turbidité (MES) ou de la teneur en matière organique (%) qui peut signifier une production locale ou une pollution.

Le **carbone organique total** est un paramètre très difficile à interpréter dans la mesure où il représente la somme de deux paramètres (carbone dissous et particulaire) qui varient différemment. Dans de nombreux cas, le COD est beaucoup plus abondant et l'on n'a aucune information sur le COP. Dans d'autres cas, les MES varient beaucoup et le COP représente une fraction non négligeable et variable. Dans ces conditions, il est généralement impossible d'interpréter les résultats.

De plus, les quelques points d'appui où ce paramètre a été mesuré présentent des résultats souvent erronés, montrant la difficulté qu'il y a à analyser correctement ce paramètre. Dans ces conditions, il semble préférable de l'abandonner.

Le **carbone organique dissous (COD)**, par contre, pourrait être ajouté à la liste des paramètres mesurés. Outre qu'il représente une grande part du stock organique, il est apporté en quantité importante par les eaux continentales. L'exemple de la Loire (fig. 5) montre la relation entre COD et débit et sa conservativité en fait un bon traceur de mélange des eaux. Sa mesure au moment des blooms planctoniques permettrait aussi d'estimer la contribution de la production aquatique en carbone dissous.

De plus, les rejets urbains sont traités essentiellement sur la base des matières en suspension et leur contribution sous forme dissoute reste très importante, dans la plupart des cas du même niveau qu'à l'entrée de station. C'est donc un bon marqueur d'une possible pollution organique, domestique ou industrielle.

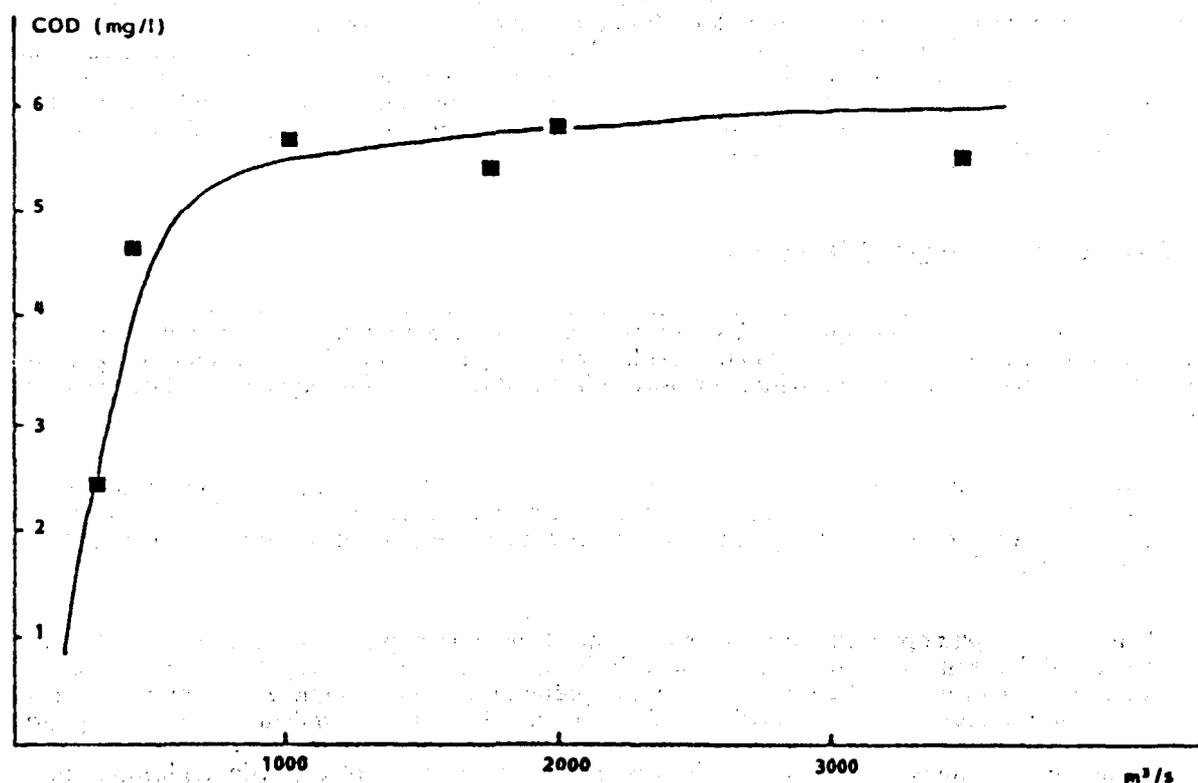


Figure 5 - Evolution des teneurs en carbone organique dissous (mg/l) en fonction du débit en Loire.

L'azote organique particulaire n'est que rarement analysé. Dans les cas où il l'est correctement (rade de Brest par exemple), il s'avère très utile. En effet, utilisé avec le COP dans le rapport C/N, il montre, mieux que la chlorophylle, les variations saisonnières de la production autochtone. C'est un marqueur imparfait certes, mais satisfaisant de la nature - donc de l'origine - de la matière organique, et il facilite ainsi l'interprétation de l'ensemble des données. Il serait souhaitable de généraliser son analyse.

L'azote organique dissous serait également un marqueur très intéressant de la nature de la matière organique dissoute. Par contre, c'est un paramètre assez difficile à appréhender correctement et peu de laboratoires sont capables de l'analyser.

2. LES PRÉLÈVEMENTS

Il est nécessaire de faire quelques remarques concernant les prélèvements.

Du fait de l'omniprésence de la matière organique, il est nécessaire de prendre quelques précautions pour les analyses de carbone afin d'éviter des contaminations. C'est particulièrement vrai pour le COD, relativement peu élevé en milieu marin.

D'autre part le choix du lieu de prélèvement doit tenir compte de l'originalité du site. Ainsi en estuaire macrotidal, lorsqu'il y a plusieurs points de prélèvement est-il nécessaire d'en fixer un en référence fluviale, c'est à dire au delà de la limite amont de la marée dynamique en période d'étiage. De plus, dans la zone de battement des marées, il faudrait que tous les prélèvements soient effectués au même moment par rapport à celles-ci, par exemple à l'étales de basse mer. On pourrait ainsi mieux comparer les résultats entre eux et apprécier les variations réelles.

3. LES ANALYSES

L'étude des résultats montre une assez grande irrégularité dans la qualité des mesures. Dans l'ensemble, elle n'est pas mauvaise pour MES - COP - Chlorophylle. Cependant sur certains points d'appui, les valeurs de COP (%) calculées à partir des MES et du COP exprimés en $\mu\text{g}/\text{l}$ montrent de telles distorsions qu'il faut admettre que l'un des deux paramètres est erroné. Il semble d'autre part que certaines valeurs de COP soient un peu faibles au regard des connaissances acquises par ailleurs.

Les valeurs de carbone organique total sont, comme on l'a déjà signalé, beaucoup trop faibles dans l'ensemble. Il reste cependant à démontrer que les laboratoires associés au RNO seraient capables d'analyser le carbone dissous correctement en remplacement du carbone total.

En ce qui concerne l'azote particulaire, ses faibles teneurs rendent l'analyse délicate mais sans difficulté particulière. Avec quelques exercices d'intercalibration, il semble possible de généraliser l'analyse de ce paramètre.

De façon générale, il est souhaitable d'effectuer périodiquement soit des exercices d'intercalibration, soit des exercices croisés pour ces trois paramètres (COP - COD - NOP), en vérifiant au passage les évaluations des MES.

En résumé, on peut dresser un tableau donnant pour chaque paramètre une appréciation des résultats et des perspectives à envisager (tableau I).

TABLEAU I : Résumé synthétique des conclusions.

	Qualité des résultats	Perspectives pour le paramètre	Exercices d'intercalibration à prévoir	
MES	++	Maintenir-Vérifier	}	
COP ($\mu\text{g}/\text{l}$)	++	Maintenir-Contrôler		+
COP (%)	+	Maintenir-Contrôler		
COT	-	Supprimer		
NOP	+-	Généraliser	+	
Chlorophylle	++	Maintenir		
Phaeopigments	+	Supprimer		
COD		Ajouter	+	
NOD		Ajouter (?)		

DEUXIÈME PARTIE

EXPLOITATION APPROFONDIE DE RÉSULTATS

A - VARIATIONS HYDROLOGIQUES PLURI-ANNUELLES DANS LE BASSIN D'ARCACHON

J.M. BOUCHET

D'après les données de température et salinités relevées depuis 1971.

I - BUTS DE CE TRAVAIL

Nous espérons fournir une vue synthétique de l'évolution des masses d'eau utilisable pour les différents secteurs exploités du bassin. Déplacements et évolution des masses d'eau revêtent une importance capitale pour l'ostréiculture et la pêche ; rappelons que le déclenchement de la plupart des fonctions biologiques est lié directement ou indirectement aux variations des températures et salinités du milieu, c'est-à-dire aux gradients spatio-temporels, avec mention spéciale aux stratifications verticales qui accusent les extrêmes près de la surface, niveau où se pratique l'ostréiculture.

Ce schéma directeur sera vérifiable pour les six stations du RNO et à la station B 2 du large. Nous essayerons, d'autre part, de tirer quelques enseignements et d'établir quelques critiques, sur le choix des méthodes utilisées, sur le choix des stations et sur les améliorations à apporter dans une éventuelle poursuite ou reprise du point d'appui "bassin d'Arcachon".

II - CAMPAGNE ET STATIONS

Les positions de la majorité des stations suivies par J.M. BOUCHET (1971, 1972, 1983, 1984), puis par J.C. SORBE (1983) et J. d'ELBEE (1983), sont portées sur la carte de la planche 1. Elles sont numérotées B 1 à B 18.

Des suivis très réguliers ont été effectués par l'ISTPM de 1977 à 1981, sur six stations, dont cinq sur des points identiques aux nôtres (planche 1), dans le cadre du point d'appui RNO "bassin d'Arcachon". Dans la suite du texte, les stations seront référencées de la façon suivante :

RNO 1	=	B 16	lieu-dit Grand Piquey
RNO 2	=	pas d'équivalent	lieu-dit Girouasse
RNO 3	=	B 14	lieu-dit Tessillat
RNO 4	=	B 11	lieu-dit rade d'Eyrac
RNO 5	=	B 7	lieu-dit Minbo
RNO 6	=	B 5	bouée 9 - dune du Pilat
RNO 9	=	pas d'équivalent ; n'a pas été exploité	

Nous avons estimé indispensable d'avoir des points de référence à l'extérieur du bassin. Ce sont les stations B 1 et B 2 :

- B 1 (44°31'N ; 1°19'05'W) représente la station n° 1 de la radiale RETROD de J.C. SORBE ;
- B 2 (44°32'02'N ; 1°19'W) bouée d'atterrissage d'Arcachon, stations J. d'ELBEE, J.M. BOUCHET.

III - LES MESURES

Les appareils utilisés tant par les techniciens de l'ISTPM d'Arcachon chargés du RNO, que par nous-mêmes, sont des ponts de températures et salinités EIL-KENT INDUSTRIAL MEASUREMENTS Modèle 5005, type Mc 5 (précision $\pm 0,1$ de salinité).

Nos mesures ont été réalisées à chaque station en coupes verticales :

- au large du bassin, tous les 2 mètres de profondeur ;
- dans le bassin, lors de la descente lente de la sonde, et à chaque variation minimale, sont notées les valeurs des températures et des salinités et la profondeur.

Les mesures RNO ont été effectuées en surface et au fond.

IV - APERCU CLIMATIQUE DU BASSIN D'ARCACHON

La zone étudiée bénéficie pleinement des particularités du climat atlantique. Les moyennes mensuelles sur 20 ans vont de 6,9°C en janvier à 20,5°C en août.

1. LA PLUVIOSITÉ (PARRIAUD, 1975)

“La pluviosité est, dans la région d’Arcachon, relativement faible par rapport à l’ensemble du bassin aquitain. La moyenne annuelle établie sur un total de trente-six années (1922 à 1940 et de 1948 à 1964 inclus) est de 806 mm (LE DANTEC, 1967). Les valeurs extrêmes sont :

- pour les années humides : 1930 (1228 mm), 1960 (1319,1 mm) ;
- pour les années sèches : 1957 (483,4 mm), 1948 (468,3 mm), 1953 (395,2 mm).

L’insolation est forte et dépasse 2 200 heures par an.

L’humidité de l’air est assez constante : juillet (72,7) ; décembre (83,8) ; moyenne annuelle (77,7).

Les vents dominants sont ceux de l’Ouest”.

2. APPORTS D’EAU DOUCE

Le volume d’eau écoulé annuellement dans le bassin s’élève en moyenne à 900 millions de m³ dont 660 millions par l’Eyre, principale rivière du massif forestier landais dont le débit varie dans un rapport de 15 (débit minimum : 7 m³/s ; débit maximum : 100 m³/sec.).

L’Eyre débouche dans la zone sud-ouest du bassin où les eaux sont échantillonnées à la station RNO 3. A partir de 1981, une station RNO 9 a été créée dans la partie aval du cours fluvial de l’Eyre.

3. GÉNÉRALITÉS SUR LES TEMPÉRATURES DE L’EAU (d’après AMANIEU, 1967)

“Le régime thermique des eaux de la baie d’Arcachon est conditionné essentiellement par les influences atmosphériques ; au cycle saisonnier ainsi imposé se surajoute un cycle biquotidien, lié aux pénétrations dans la baie des eaux océaniques venant de la nappe superficielle du golfe de Gascogne avec chaque marée.

Les fluctuations saisonnières de la température sont importantes et présentent un maximum en juillet-août vers 21-22°C, un minimum entre décembre et février vers 7-8°C. Les fluctuations liées à la marée sont plus faibles, inférieures à 3°C ; en hiver l'élévation de température coïncide avec la haute mer (eau du golfe plus chaude que l'eau de la baie), en été avec la basse mer (eau du golfe plus froide que l'eau de la baie) ; au printemps et en automne les températures de l'eau du golfe et de l'eau de la baie passent par un point d'équilibre marqué par l'absence de fluctuation thermique au cours d'une marée ; le point d'équilibre du printemps coïncide avec la pénétration de la faune pélagique dans la baie d'Arcachon".

4. GÉNÉRALITÉS SUR LES SALINITÉS d'après M. AMANIEU (1967)

"L'abaissement de la salinité est évidemment la conséquence la plus immédiate d'une forte pluviosité. A cet égard on doit distinguer plusieurs modes d'actions. En ce qui concerne les chenaux, les eaux météoriques n'ont pas une incidence immédiate sur les fluctuations de salinité ; l'abaissement général de la salinité des eaux de la baie d'Arcachon est conditionné en grande partie par le mouvement des eaux souterraines qui dépend lui-même, mais non pas d'une manière immédiate, de l'importance des pluies..."

"...L'image d'une variation continue de la salinité qui décroîtrait graduellement depuis les passes jusque vers les embouchures des rivières est cependant inexacte ; les variations de salinité en chaque point sont fonction des influences océaniques, donc de l'amplitude des marées, des circonstances atmosphériques, du débit des rivières, de particularités topographiques locales, (les bancs de Bernet et de la Vigne délimitent les lagunes protégées des apports d'eau douce venant d'amont où croissent laminaires et sargasses), de l'orientation des courants qui se déplacent eux-mêmes avec les bancs de sable. Il est utile d'attirer l'attention sur le fait que plus on s'éloigne des passes plus les variations de salinité en un même point sont importantes ; le cycle biquotidien lié à la marée impose alors à ces variations une telle amplitude, que l'estimation de valeurs moyennes saisonnières ou mensuelles perd toute signification. Ainsi nous avons vu qu'à Eyrac, l'amplitude des variations de salinité au cours d'une marée était de l'ordre de 3, mais dans le courant de Lège (station P 419) les dosages effectués le 22 septembre 1964 (marée de coefficient 99) montrent qu'à marée basse la salinité est inférieure à 2, alors qu'à marée haute elle atteint au même point 29,1 soit un écart de 27 au cours d'une marée ; ces indications sont encore incomplètes, en effet, à marée basse la hauteur d'eau n'est guère que de 0,20 m, mais à marée haute elle dépasse 2,20 m ; si à marée basse l'étroite nappe d'eau a une salinité homogène, il n'en est pas de même à marée haute où l'on trouve à la verticale du même point une salinité de 29,1 au fond et seulement de 18,3 en surface ; j'ai noté un peu plus loin un écart plus important encore, avec une salinité de 30,7 au fond et de 5,8 en surface ; lors de l'arrivée du flot, l'eau salée s'étale sur le sol et soulève lentement la nappe d'eau douce qui redescend et s'étale à son tour au prochain jusant ; l'affrontement entre ces nappes d'eau à salinité différente est tranché, brutal, mais prend la forme d'indentations irrégulières et inconstantes qui avancent ou régressent au gré des courants et de la topographie. On ne peut alors ni préciser de salinités moyennes ni même définir avec beaucoup d'exactitude les zones où s'affrontent les eaux douces et salées."

V - INTERPRÉTATIONS DES DONNÉES BRUTES

1. DÉPLACEMENT ET STRATIFICATION DES EAUX

Nous exploitons les données brutes obtenues par coupes verticales sur une vingtaine de stations réparties de l'aval à l'amont dans les deux chenaux principaux (planche 1) : le Teychan au sud du bassin et le Piquey, au nord-ouest. Les mesures ont été effectuées dans la majorité des cas à basse mer. Quelques sorties ont été réalisées le même jour à basse mer et à pleine mer. Les résultats sont présentés sous forme de blocs diagramme (planches 2 à 10).

Nous n'avons conservé ici que les données les plus significatives, c'est-à-dire celles réalisées dans le laps de temps inférieur à 1 heure 30 autour de la pleine mer ou de la basse mer.

Les enseignements que nous pouvons tirer de ces blocs diagramme sont de trois ordres :

- Déplacement de la position des masses d'eau selon les saisons.
- Déplacement des masses d'eau au cours d'une marée.
- Stratifications des eaux.

1.1. Déplacement des masses d'eau au cours des saisons, à basse mer, dans le chenal de Teychan (planches 2 à 10).

Nous utilisons comme base de comparaison l'isohaline 31 qui représente celle qui est la plus fréquemment rencontrée dans la passe principale du bassin d'Arcachon.

Sa position est assez constante, au niveau de B 5 - B 6 de janvier à mars, en 1971, 1972, 1983 et 1984, quel que soit le coefficient (de 114 à 32). L'incursion vers l'intérieur du bassin commence en mai (B 8) et se poursuit en juillet vers la station B 9, puis B 11 en août, B 14 en octobre et B 15 en novembre et décembre.

Cette progression ne peut évidemment pas être régulière. Des exceptions reflètent des conditions atmosphériques particulières, par exemple, en juin 1971, l'isohaline 31 sort du bassin. A la station B 8 - B 9 où elle se trouvait le mois précédent, la salinité est descendue à 23,5 environ, tandis que les salinités à la station B 15 sont inférieures à 10. Cette évolution rapide due à des précipitations particulièrement importantes et anormales pour la saison sur le massif landais (1), est à peu près revenue à la normale le mois suivant.

(1) Débit moyen horaire de l'Eyre en juin 1971 : $47 \text{ m}^3 / \text{s}$, contre $17 \text{ m}^3 / \text{s}$ en moyenne sur 10 ans. En juillet 1971 : $14 \text{ m}^3 / \text{s}$, contre $10 \text{ m}^3 / \text{s}$ en moyenne sur 10 ans.

1.2. Déplacement des masses d'eau au cours d'une marée

Marée de faible coefficient (32), du 8 février 1972 (planche 5). Entre basse mer et haute mer, l'isohaline 31 remonte de la station B 6 à la station B 10, soit de 8 kilomètres vers l'intérieur. Contrairement au chenal de Teychan, il est à remarquer que le chenal du Piquey ne bénéficie pas de cette remontée. Si l'on observe l'isohaline la plus dessalée rencontrée à basse mer (20 à la station B 15), on voit qu'elle remonte à haute mer en amont de notre dernière station d'observation, vers l'Eyre. L'isohaline 28 la remplace après une incursion de 7 kilomètres, venant de la station B 11.

Marée de morte eau moyenne (coefficient 53) du 10 janvier 1983 et du 5 juillet 1983 (coefficient 48). Le déplacement de l'isohaline 31 est de 10 kilomètres environ.

Marée de coefficient moyen (70 à 80). Pour la même isohaline, l'excursion est d'environ 15 kilomètres en mars 1983 et 23 kilomètres en février 1983, ce qui paraît être un maximum.

Marée de vive eau, coefficient supérieur à 90. En mars 1983 pour un coefficient 114, le déplacement est de 18 kilomètres dans le chenal de Piquey. En septembre 1983, dans le chenal du Teychan, pour un coefficient de 109, il est de 13 kilomètres. En novembre 1983, l'isohaline 33 se déplace de 13 kilomètres. La situation est donc voisine de celle observée lors des coefficients de morte eau moyenne.

1.3. Stratification haline des eaux

Plusieurs paramètres peuvent intervenir dans les phénomènes de stratification :

- conditions atmosphériques (brassage dû au vent),
- précipitations,
- coefficient des marées,
- niveau de la marée (basse ou haute mer),
- position de la station par rapport à l'entrée du bassin.

Les plus faibles stratification apparaissent la plupart du temps à haute mer quelle que soit la saison, et quel que soit le coefficient.

A l'inverse, les stratifications les plus marquées se situent toujours aux basses mers, quel que soit le coefficient. Elles sont surtout marquées de décembre à mars, avec quelques exemples estivaux dus à des précipitations anormales (juin 1971).

Il est évident que la stratification des eaux est d'autant plus accentuée que l'on s'adresse aux stations les plus amont. Elle est cependant très sensible dès la station B 6 qui se trouve à 10 kilomètres de la passe sud du bassin (passe la plus profonde). Dans la majorité des cas, c'est en amont des stations B 11 et B 12 qu'elle est la plus marquée.

1.4. Stratification thermique

Elle dépend essentiellement des phénomènes de submersion et d'émersion des bancs.

2. DÉFINITION DES ENVELOPPES DES TEMPÉRATURES ET DES SALINITÉS SUR LE FOND "diagrammes T.S." (planches 11 à 22).

Ces diagrammes sont établis à partir des données du RNO et des données que nous avons pu recueillir. Etant donné que la stratification des eaux peut être importante, et diffère d'une station à l'autre, nous n'utilisons ici que les mesures relatives au fond. Nous avons représenté en trait fin les enveloppes des valeurs obtenues à basse mer et en trait épais celles des valeurs de pleine mer.

Nous avons établi les diagrammes station par station (planches 11 et 20).

Les diagrammes globaux annuels, toutes stations confondues, sont représentés sur les planches 21 et 22. Ils schématisent les enveloppes extrêmes observées.

Il n'est pas question évidemment d'examiner en détail chaque diagramme, mais de voir globalement :

- les rapports existant entre les diagrammes de pleine mer et de basse mer pour une même station,
- la position thermique et de salinité annuelle de chaque station,
- l'évolution comparative de la situation générale entre 1977 et 1982.

2.1. Rapports existant entre la pleine mer et la basse mer pour les stations extrêmes (aval et amont), en 1971, 1977, 1978, 1979, 1980.

2.1.1. Station RNO 6 en aval (planche 11, 13, 15, 17, 19)

L'amplitude de ses variations est la plus faible. L'enveloppe des salinités à pleine mer ne descend pas en-dessous de 31. A basse mer, elle peut atteindre 28 lors des années pluvieuses telles que 1971, 1978 et 1979. Lors des années "sèches", elle demeure supérieure à 34.

2.1.2. Stations RNO 1 et RNO 3 en amont (planches 12, 14, 16, 18, 20)

Elles sont situées à l'extrémité des chenaux principaux : la station RNO 1, hors des influences de la rivière de l'Eyre, et la station RNO 3, sous son influence directe. Il est évident que les surfaces délimitées caractéristiques sont les plus accentuées à la station RNO 3 où les salinités de 15 sont relativement fréquentes. Les températures peuvent atteindre 25°C. Ceci se vérifie en particulier en 1979, année pluvieuse, et 1980, année où la température des eaux est l'une des plus basses enregistrées durant l'activité du point d'appui du RNO. La différenciation de ces deux stations est la plus importante en 1981.

2.2. Positions thermique et haline pour les années 1977 à 1982 (planches 21 et 22).

L'avantage de la comparaison de ces diagrammes est de matérialiser les années de caractère extrême, des plus sèches aux plus humides, et de définir les années les plus homogènes.

Il est incontestable que l'année la plus contrastée est 1982, où la gamme des températures et des salinités est la plus vaste : les températures passent de +3°C à 23°C, les salinités varient de 15 à 35.

L'année la plus équilibrée étant 1981 : températures +6°C à 23°C, pour des salinités variant de 27 à 35. On pourrait à la rigueur parler d'années "océaniques" et d'années "continentales" selon le type de diagramme.

VI - LOIS GÉNÉRALES

1. LA STRATIFICATION DES EAUX (planche 23)

La superposition de tous les blocs diagrammes précédents donne un écheveau d'isolignes qui permet d'interpoler les pentes les plus caractéristiques propres à chaque partie du chenal principal (Teychan). Ces pentes sont celles que l'on peut espérer rencontrer en dehors des périodes d'homothermie du printemps et de l'automne pour un temps "moyen", hors de toutes phases de déséquilibre, comme nous les définirons dans un chapitre ultérieur (chapitre VII - Processus exceptionnels).

2. LA SITUATION DES TEMPÉRATURES ET SALINITÉS EXTREMES SUR LE FOND, DE LA STATION RNO 6 AVAL A LA STATION RNO 1 AMONT

Amplitudes des variations (planches 24 et 25).

Il s'agit de représenter sur le même graphique les valeurs **extrêmes** mesurées ; (en trait fin, les températures, et en traits épais, les salinités pour les années 1971, 1977 et 1981).

Les variations des températures sont les plus faibles entre les stations RNO 6 et RNO 5, avec une deuxième dilatation lorsqu'on s'éloigne de l'entrée du bassin. on note une deuxième dilatation des valeurs en amont de la station RNO 4. Il existe en gros trois types de masses d'eau définies par l'amplitude des variations des températures.

Les variations des salinités suivent à peu près le même schéma évolutif. La station RNO 3 est en outre caractérisée par une chute des salinités indiquant les apports fluviaux que l'on ne retrouve pas à la station RNO 1, symétrique par sa situation géographique.

Il est donc possible de retenir les deux limites hydrologiques aux stations RNO 5-RNO 6 et RNO 4.

3. DÉFINITION ET LIMITE DE LA COUCHE SUPERFICIELLE DES EAUX, DE L'INTÉRIEUR DU BASSIN VERS LE LARGE : THERMOHALOCLINE (planche 26).

La couche superficielle est définie comme étant une discontinuité dans les mesures, soit des températures, soit des salinités lorsqu'on descend la sonde depuis la surface en continu. La courbe de la planche 26 représente une position moyenne de cette limite tirée de nos mesures personnelles faites à basse mer, (les mesures RNO n'étant faites qu'en surface et sur le fond).

On peut noter que la thermohalocline suit assez bien la bathymétrie dans le bassin et que la "barre" des passes d'Arcachon induit une discontinuité très nette dans la stratification superficielle, discontinuité qui se situe à - 8 mètres environ.

4. CORRÉLATION ET SCHEMATISATION DES CARACTÉRISTIQUES DES TEMPÉRATURES ET DES SALINITÉS AUX DIFFÉRENTES STATIONS SUR LE FOND AU COURS DE L'ANNÉE

4.1. Exemples bruts (planches 27 à 29)

Lorsque l'on porte sur un graphique températures et salinités les valeurs obtenues sur les différentes stations, on s'aperçoit que ces dernières se disposent selon un segment de droite (planche 27, années 1971 et 1972) ou selon deux segments de droite faisant un angle entre eux. Ces segments mettent en évidence l'existence du gradient océan - intérieur du bassin, bien sûr, mais aussi une disposition en éventail fonction des mois et des saisons. Ainsi, sur la planche 27 (année 1971), les mesures faites en février démontrent une variation dans la pente des segments fonction de l'évolution des températures et salinités dans le temps, évolution qui peut être rapide.

Ceci se vérifie, les autres années, (planche 28, année 1979), et l'on a ainsi (planche 29) une grande quantité de segments couvrant toutes les saisons et pouvant dans une certaine mesure, par leur pente caractéristique et par leur dimension, définir un éventail des valeurs de températures et de salinités que l'on est susceptible de rencontrer chaque mois, et pour les différentes stations.

4.2. Caractérisation mensuelle

Il est évident que les données mensuelles se chevauchent. D'autre part, il est possible d'observer des cas exceptionnels en particulier lorsque les éventails se prolongent vers la gauche, c'est-à-dire vers les basses salinités (planche 29), ou lorsque la pente des segments caractéristiques s'infléchit brusquement à l'horizontale. Ces phénomènes représentent des anomalies et, dans certains cas, des situations "catastrophiques" (chapitre VII - Processus exceptionnels).

Il est possible de donner cependant une moyenne graphique de ces différents éventails mensuels (planche 30) et de les regrouper en deux phases : la phase où les températures sont croissantes, de décembre à juillet, et celle où elles décroissent, d'août à novembre.

Les salinités, durant le même laps de temps, suivent un gradient décroissant de décembre à avril et croissant d'avril à la fin juillet. Dès un taux de 31, il se stabilise en un mois lors des plus fortes salinités, c'est-à-dire d'août à mi-novembre. Les températures et les salinités sont alors plus homogènes et peu évolutives. On observe deux périodes d'homothermie générale entre le bassin et le large de la fin mars au début de mai, puis de la fin septembre jusqu'au début de novembre.

Les périodes clef, critiques sur le plan écologique, sont les mois de novembre et mars, où les changements thermiques sont brutaux.

4.3. Evolution moyenne annuelle des températures et salinités sur le fond, au niveau des six stations RNO et en surface et au fond à la station B 2 au large (planches 31 à 38).

Les courbes représentent les valeurs moyennes.

Sur les éventails caractéristiques mensuels, nous avons tracé la courbe des moyennes graphiques mensuelles caractéristiques de chaque station. Si cette méthode est critiquable, car assez subjective, les courbes ont cependant le mérite d'avoir été contrôlées par une longue pratique du milieu.

Il est possible de tirer quelques conclusions sur les caractéristiques essentielles de quelques stations :

- Stations RNO 1, RNO 2 et RNO 3 situées dans la partie amont du bassin (planches 31, 32, 33). La station RNO 2 représente une situation intermédiaire exacte entre la station RNO 1, aux températures et salinités les plus élevées en août, et la station RNO 3, toujours plus dessalée quelle que soit la saison, mais aux températures proches de celles de la station RNO 1.

— Dès la station RNO 4 (planche 34), il existe une coupure incontestable d'avec les trois précédentes. Si les températures estivales sont relativement équivalentes aux précédentes, les températures hivernales sont moins basses et surtout, les salinités, de novembre à juillet, sont plus élevées.

— La station RNO 5 (planche 35) suit, en plus accentué, le processus de la station RNO 4, le minimum de salinité se trouvant en mars.

— La station RNO 6 (planche 36) a pour limite inférieure la salinité de 30. Les températures hivernales peuvent être encore assez basses, de l'ordre de 6°C, et les températures estivales, de 22°C.

— Au large en surface (station B 2, planche 37) les salinités tendent vers une constance très nette tout au long de l'année (32 à 34). Quant aux températures, on peut observer une amplitude annuelle de 11°C (de 9,5°C à 21°C). Il existe donc une certaine similitude avec la situation automnale et hivernale de la station RNO 6. Par 30 m de fond, en revanche, (station B 2, planche 38), les conditions sont tout à fait dissemblables de ce que l'on peut observer en surface.

VII - PROCESSUS EXCEPTIONNELS (planche 39)

Les courbes précédentes définissent la situation moyenne des températures et salinités saisonnières. Nous avons cependant observé des discontinuités dans la répartition amont-aval de ces paramètres, dans le chapitre précédent. Aux segments de droites "normaux", c'est-à-dire dont la pente est régulière, se greffent brutalement en certaines stations de l'intérieur du bassin, un autre segment dont la pente tend vers l'horizontale, ce qui traduit une homogénéisation du milieu qui détruit le gradient amont-aval. Cette homogénéisation est le fait de coups de vent qui brassent les eaux ou de crues qui généralisent une baisse des salinités.

Ces phénomènes plus ou moins amples nous permettent d'essayer de rechercher et de définir les amorces de déséquilibres ainsi que les événements "catastrophiques" (bouversements réversibles de durée indéterminée).

La planche 40 tente d'expliquer, dans sa partie droite, ce que sont les situations "normales", les situations de déséquilibre, enfin les situations "exceptionnelles". Dans sa partie médiane, elle illustre ces explications et définit les limites critiques saisonnières où peuvent se produire ces événements. Il est à remarquer que ces situations extrêmes n'ont jusqu'à présent été observées que de janvier à juillet, car beaucoup plus fréquentes au printemps. Mais le processus pourrait être appliqué aux mois suivants.

1. DÉFINITION D'UN SEGMENT "NORMAL" AMONT-AVAL, SEGMENT A

Lors d'une série de mesures amont-aval, les points TS se disposent selon un segment rectiligne, (cas du segment A sur la planche 39). On a une situation **normale**. La pente et dans une certaine mesure la longueur de ce segment sont caractéristiques d'un mois déterminé.

2. DÉFINITION D'UNE SITUATION EN VOIE DE DÉSÉQUILIBRE, SEGMENT B

Lorsque, au cours d'une mission amont-aval, les stations les plus océaniques se répartissent le long d'un segment A régulier, et que, au cours de la progression vers l'amont, on observe une rupture dans la pente de ce segment et l'apparition d'un nouveau segment basculant vers l'horizontale selon un angle plus ou moins important, on a une situation en cours de déséquilibre.

3. DÉFINITION D'UNE SITUATION "EXCEPTIONNELLE" OU "CATASTROPHIQUE", SEGMENT C

Lorsque, au cours de mesures aval amont, la plupart des stations se répartissent non plus selon deux segments de pente différente qui se recoupent, mais que le nouveau segment a subi un décrochement total du segment B, caractéristique de déséquilibre, et à plus forte raison du segment A, le bassin est en partie ou en totalité sous influence continentale, et les processus marins peuvent être plus ou moins refoulés vers les passes, selon la gravité des cas. La situation est alors "catastrophique".

Ces différentes situations plus ou moins graves sont le fait essentiellement de l'homogénéisation des eaux de la baie par une chute des salinités, en été et en hiver, en général inférieure à 31, et au printemps inférieure à 28,5.

Il existe encore une autre possibilité d'homogénéisation, par chute des températures hivernales en-dessous du seuil de 4,5°C, ou par remontée des températures entre 4,5°C et 9,5°C. Au-delà de 13°C à 13,5°C, l'homogénéisation thermique est assurée par une baisse des températures.

Il existe donc trois points critiques dans cette évolution. Ils sont indiqués par les flèches noires (planche 39).

Les exemples les plus caractéristiques sont ceux enregistrés en 1971. Il est à remarquer en particulier le mauvais temps qui a sévi en mai et juin. Le segment du 18 juin, presque horizontal, est situé très en-dessous de celui du 11 mai qui lui-même indique déjà une cassure très nette dans la pente des segments consécutifs. De la situation de déséquilibre de mai, nous passons à la situation "exceptionnelle".

En juin 1972, nous assistons encore à une situation de déséquilibre analogue et parallèle à la précédente.

Autre exemple de déséquilibre estival, les mois de juillet 1971 et 1979 où les cassures sont plus ou moins accentuées.

Processus printanier : 12 avril 1979 : chute des températures et diminution des salinités par rapport à un mois d'avril "normal".

Processus hivernal : au système d'évolution vers un déséquilibre typique observé en janvier 1972 et janvier 1979, dû à une remontée des températures et à une diminution des salinités, on peut ajouter en exemple le refroidissement accompagné d'une chute des salinités du mois de janvier 1985, typique d'un processus "catastrophique".

Le terme de CATASTROPHE, (du grec BOULEVERSEMENT), n'implique rien d'irréversible ou de longue durée sur de vastes étendues. Sur le plan écologique, cela peut se traduire, mais très rarement, par la disparition provisoire d'une ou plusieurs espèces parmi les plus marines.

VIII - RAPPORTS AVEC LE LARGE (planches 40, 41, 42 et 43)

L'étude sommaire des interactions entre l'océan et le bassin a été faite à basse mer et à haute mer sur cinq stations : B 2, B 3, bouée 5, B 4 et B 5 (RNO 6). Rappelons que la station B 2 est celle de la bouée d'atterrissage d'Arcachon. La station B 5 est la station RNO la plus aval du bassin.

Il ne s'agit pas ici de tenir compte des valeurs absolues mais des isolignes caractéristiques. Il est important de remarquer la nécessité des mesures verticales en continu de la surface au fond pour l'étude de la stratification des eaux.

1. COMPARAISON ENTRE UNE HAUTE MER DE FORT COEFFICIENT (3 octobre 1983, coefficient 110) ET DE FAIBLE COEFFICIENT (5 juillet 1983, coefficient 50)

Les températures et les salinités ne sont évidemment pas comparables, mais la structure générale le reste.

Nous avons déjà remarqué que les couches d'eau superficielles, au large, se situent vers - 8 mètres. Nous pouvons vérifier ce principe, tant au niveau des températures que des salinités, quel que soit le coefficient. Cette couche superficielle, à pleine mer de vives eaux, pénètre dans le bassin jusqu'au niveau de la station B 5 (RNO 6) d'isohaline 32,8. Pour les faibles coefficients, on peut considérer que la pénétration de la couche d'eau équivalente s'arrête à la station "bouée 5".

2. COMPARAISONS ENTRE DEUX BASSES MERS DE FORT COEFFICIENT (19 février 1984, coefficient 110 et 5 novembre 1983, coefficient 104)

La structure des isolignes n'est évidemment plus la même qu'à haute mer. Leur pente est dans le sens amont-aval et la stratification est sensible surtout au large, en éventail le 19 février 1984, et sous forme de plis couchés le 5 novembre 1983. On retrouve une certaine stabilité dans l'allure des stratifications tant à haute mer qu'à basse mer, au large, au-delà de - 10 mètres.

L'essentiel de ces observations est de démontrer que les eaux sorties du bassin tendent à rester en surface (dans les 8 à 10 premiers mètres) et que les eaux qui pénètrent dans le bassin, quel que soit le coefficient, sont encore des eaux superficielles. Le gradient thermique vertical au large est particulièrement sensible en juillet et octobre 1983, et faible en février 1984 et novembre 1983, au moment où existe une certaine homothermie, avec une particularité à noter en novembre 1983 : l'isotherme 15°C départage les eaux toujours plus froides du large, en été et automne, de celles déjà refroidies de l'intérieur du bassin. A noter aussi que le gradient de salinité existe en permanence, avec une amplitude assez constante qui est de l'ordre de 1,5 entre la surface et le fond, au large.

IX - CRITIQUES SUR LA MÉTHODE D'ÉCHANTILLONNAGE

1. CHOIX DES STATIONS

Il semble qu'il n'y ait rien à redire dans le choix et dans la situation des stations. Cependant une station en aval de la station RNO 1 et une station intermédiaire entre la station RNO 4 et la station RNO 3 auraient été souhaitables, ces stations possibles étant situées dans deux zones particulièrement sensibles aux conditions de déséquilibre.

2. ÉCHANTILLONNAGE DES TEMPERATURES ET DES SALINITÉS

Il nous est apparu, surtout dans le cadre de l'étude des échanges océan-bassin, que les coupes verticales en continu, sont indispensables. Elles doivent être réalisées en descendant lentement la sonde et en effectuant une lecture à chaque variation soit des températures, soit des salinités, et en notant la profondeur. Or, les mesures RNO n'ont été faites qu'en surface et au fond. L'expérience prouve qu'il est possible de faire une coupe verticale en eau "profonde" (20 mètres) en moins de deux minutes.

3. CRITIQUES RELATIVES A LA RELATION TEMPS-DISTANCE A PARCOURIR

Nous avons sélectionné les mesures RNO faites tant à haute mer qu'à basse mer. Celles qui ont été réalisées dans un laps de temps supérieur à 2 heures, encadrant soit la haute mer soit la basse mer, ou celles intermédiaires entre une basse mer et une haute mer, ont été éliminées. Exemple : pour les années 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 75 sorties ont été réalisées. Nous en avons éliminées 13, soit 23 %.

Cette sélection a été faite selon les critères obtenus d'après nos propres mesures que nous essayons de collecter le plus rapidement possible, en ne parcourant que le chenal du Teychan ou que le chenal de Piquey (tout en travaillant sur 10 à 12 stations TS dans le chenal du Teychan au lieu de 4 pour le RNO).

Les meilleurs résultats ont été obtenus lors de mesures faites à haute mer ou à basse mer en partant de la station B 4, vers la station B 15, pour un laps de temps de 2 heures. L'arrivée à la station B 4 doit avoir lieu 30 minutes avant l'étalement de basse mer ou de haute mer à cette même station, c'est-à-dire 30 minutes avant l'heure de l'étalement indiquée pour la rade d'Eyrac (correspond à la station RNO 4). La fin des mesures à la station B 15 a lieu environ 30 minutes après l'étalement de basse mer à cette même station, c'est-à-dire 40 minutes environ après la basse mer indiquée pour Eyrac.

Il est illusoire de faire lors de la même marée basse les mesures dans le chenal de Piquey (station RNO 1), ainsi que la station RNO 2, avec les bateaux actuels (8 nœuds au maximum).

Dans tous les cas, les sorties faites à basse mer comme à haute mer doivent débiter à la station la plus aval. La rapidité des opérations est une nécessité, ce qui implique, lors de la même mission, un échantillonnage exclusif, soit des paramètres directement mesurables par sonde, soit des prélèvements en vue d'analyse ultérieure.

4. CHOIX A FAIRE, AVEC LES MOYENS ACTUELS : AMÉLIORATIONS POSSIBLES

Bateaux classiques actuellement en service : ou bien seules les coupes verticales TS sont réalisables ; ou bien seuls les prélèvements le sont.

Bateaux légers et rapides (amélioration envisageable), il serait possible de respecter à la fois l'échelle des temps, l'intégralité des stations dans les deux chenaux et l'intégralité des mesures et prélèvements à chaque station.

5. UTILISATION DE TECHNOLOGIES COMPLÉMENTAIRES

Il est possible d'envisager des bases de mesures interrogeables : thermoconductivimètres émettant toutes les dix minutes, avec enregistrement au laboratoire IFREMER, des données collectées sur le fond.

La station RNO 3 de référence "continentale" pourrait recevoir un tel équipement. Son choix est dicté par sa position vis-à-vis des débouchés fluviaux et sa sensibilité particulière aux vents du nord-ouest dominants. C'est une station indicatrice d'arrivée sur le bassin, de conditions de déséquilibre : choc thermique ou variations brutales de salinités ; ce qui nous paraît utile pour l'écologie générale du bassin, et surtout pour l'ostréiculture. A partir de ces données vérifiables instantanément, il serait alors possible sur le terrain de suivre la progression du front thermique ou de dessalure.

Une station (facultative) serait à envisager entre les stations RNO 4 et RNO 5 au niveau du Grand Banc, station caractéristique par sa position de transition entre les eaux internes à basse mer et celle des eaux de l'entrée du bassin à haute mer. Les possibilités de mesures en transmission hertziennes sont encore possibles.

Une station de référence "océanique" pourrait être installée en aval de la station RNO 6. Mais l'enregistrement devrait être effectué *in situ*, les dunes et la forêt ne permettant pas la propagation radio vers Arcachon avec des moyens simples.

6. UN PARAMÈTRE FONDAMENTAL RESTERAIT A EXPLOITER

Nous avons enregistré sur un grand nombre de stations, en 1979, tant au large, que dans le bassin, et par temps calme, les teneurs en matières en suspension dans toute l'épaisseur de la couche d'eau.

Ce paramètre est particulièrement intéressant, car son évolution dans le temps suit assez exactement celle des phénomènes de déséquilibre. En effet, les rivières n'interviennent que très peu dans les apports de particules. Ce sont les conditions atmosphériques qui déterminent surtout les remises en suspension.

Quoi qu'il en soit, ces quelques années d'existence du point d'appui du RNO "bassin d'Arcachon" ont été fructueuses et complètent bien nos propres données, sans toutefois combler toutes les lacunes.

BIBLIOGRAPHIE

AMANIEU (M.), 1967. - Recherches écologiques sur les faunes des plages abritées et des étangs saumâtres de la région d'Arcachon. Thèse (Sciences). Fac. Sc. Bordeaux I.

LE DANTEC (J.), 1967. - Ecologie et reproduction de l'huître portugaise *Crassostrea angulata* (Lamarck) dans le Bassin d'Arcachon et sur la rive gauche de la Gironde. Thèse (Université) Fac. Sc. Bordeaux.

PARRIAUD (H.), 1975. - Recherches phytoécologiques sur le bassin d'Arcachon : les unités de végétation et leurs relations avec les marées. *Le Botaniste*, 57 : 167-312, tabl. I - IX en pl.h.t.

PLANCHES DE REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

(\ominus = Température en °C, S = Salinité)

STATIONS

Planche 1 : Les stations du RNO et les stations (B 1 à B 18) de l'Institut de Biologie Marine.

DONNÉES BRUTES

Planches 2 à 10 : Blocs diagramme. Position des masses d'eau. Leur stratification à haute mer et à basse mer.

Planches 11 à 20 : Définition des enveloppes TS sur le fond, par station en 1971, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981.

Planches 21 à 22 : Les enveloppes T et S sur le fond pour l'ensemble du bassin, en 1973, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982.

LOIS GÉNÉRALES

Planche 23 : Stratification moyenne des eaux dans le chenal du Teychan

Planches 24 et 25 : Les températures et salinités extrêmes sur le fond. Amplitude des variations des salinités (en gros trait). Amplitude des variations des températures (en trait fin).

Planche 26 : Limite de la couche superficielle des eaux, de l'intérieur du bassin vers le large : Thermohalocline.

Planches 27 à 29 : Corrélation et schématisation des caractéristiques TS aux différentes stations sur le fond.

– 27 à 28 : données brutes.

– 29 : classement élémentaire.

Planche 30 : Eventail caractéristique mensuel des TS sur le fond.

Planches 31 à 38 : Courbes TS caractéristiques de chaque station au cours de l'année.

– 31 : RNO 1 ;

– 32 : RNO 2 ;

– 33 : RNO 3 ;

– 34 : RNO 4 ;

– 35 : RNO 5 ;

– 36 : RNO 6 ;

– 37 : B 2 surface ;

– 38 : B 2 fond.

B 2 est la station bouée d'atterrissage.

PROCESSUS EXCEPTIONNELS

Planche 39 : Processus exceptionnels

RAPPORTS AVEC LE LARGE

Planches 40 à 43 : Interactions Océan-Bassin.

– 40 : haute mer de coeff. 100 ;

– 41 : basse mer de coeff. 110 ;

– 42 : haute mer de coeff. 50 ;

– 43 : basse mer de coeff. 104.

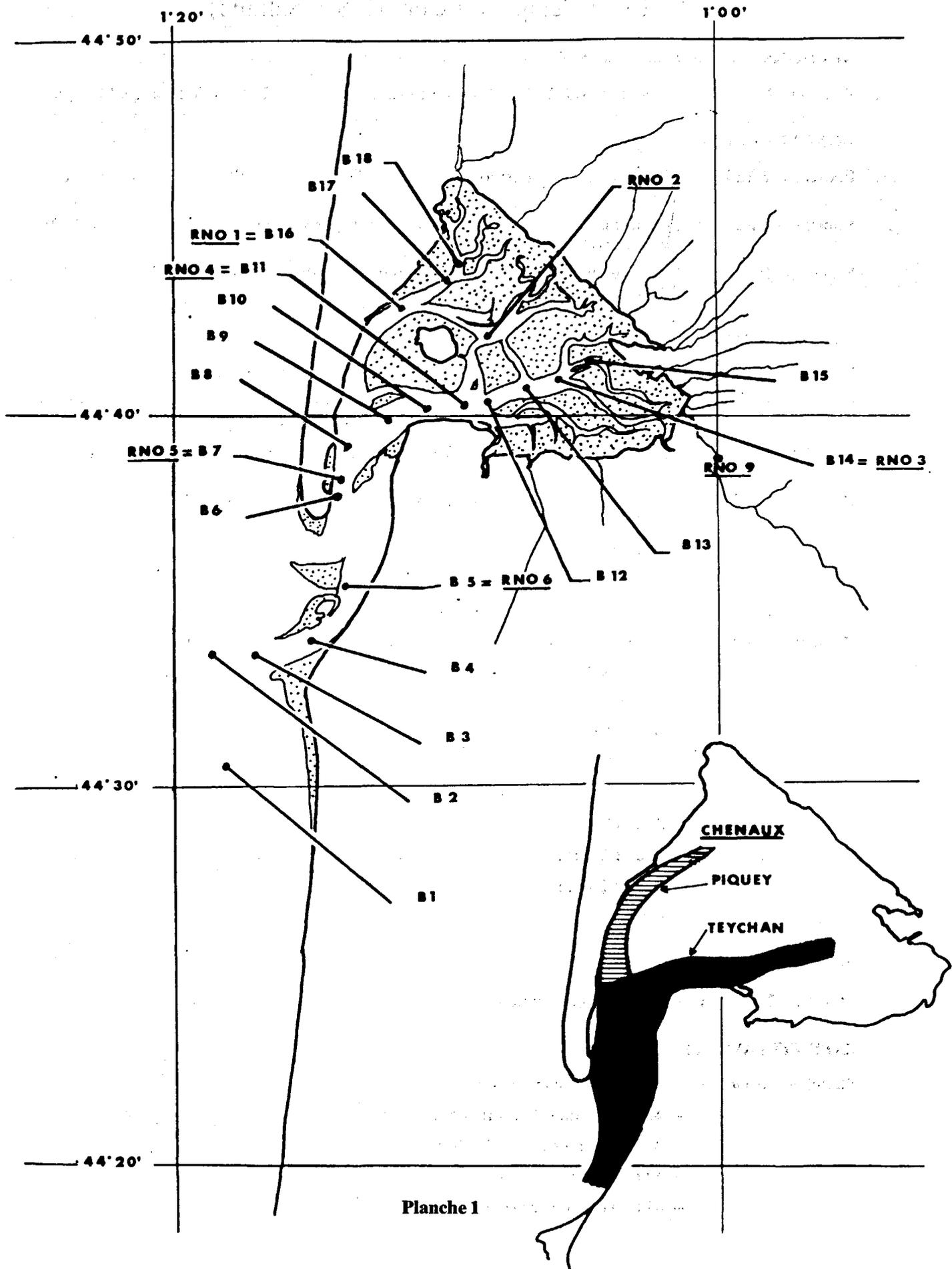


Planche 1

Planche 2

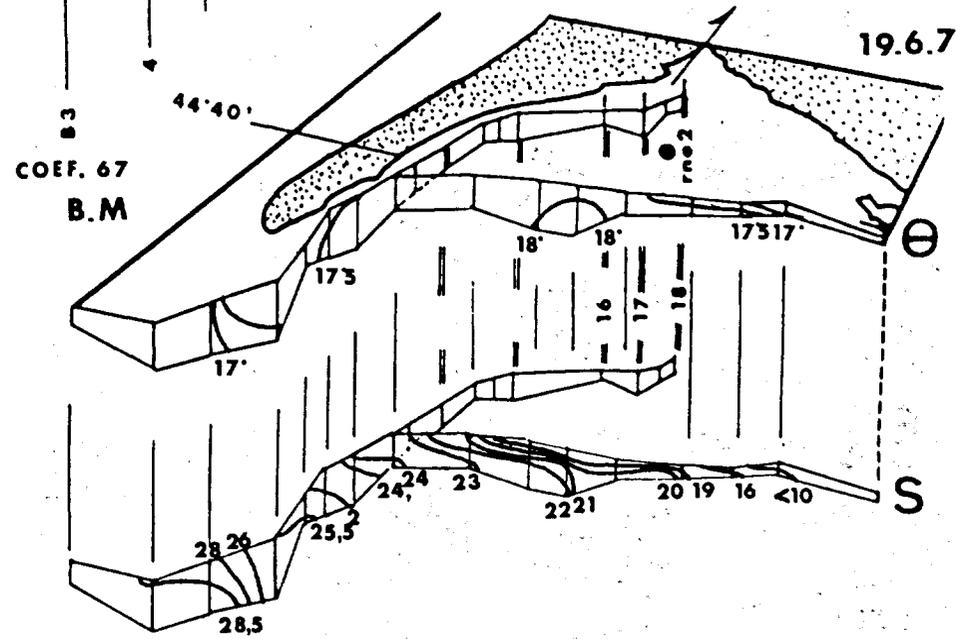
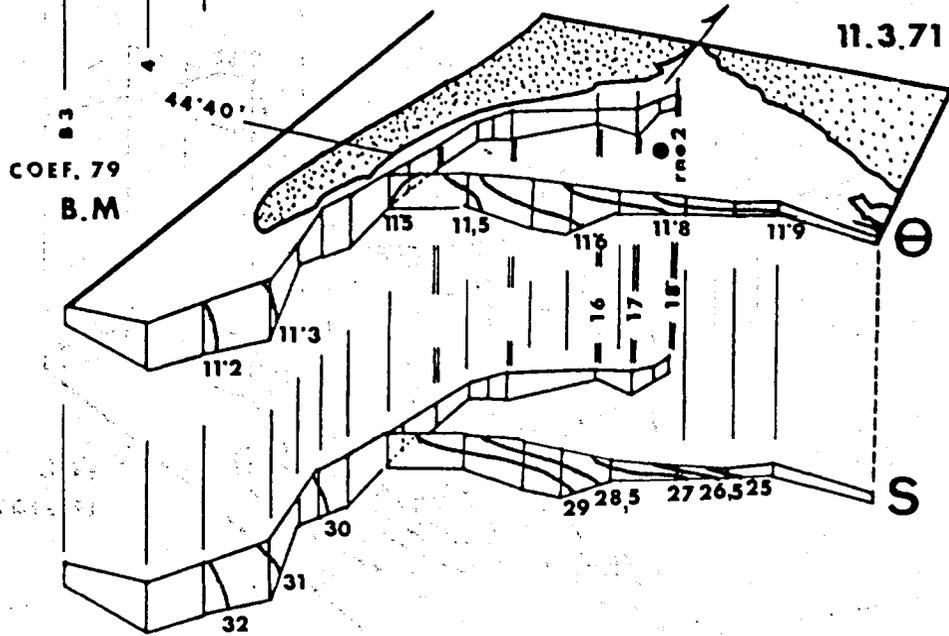
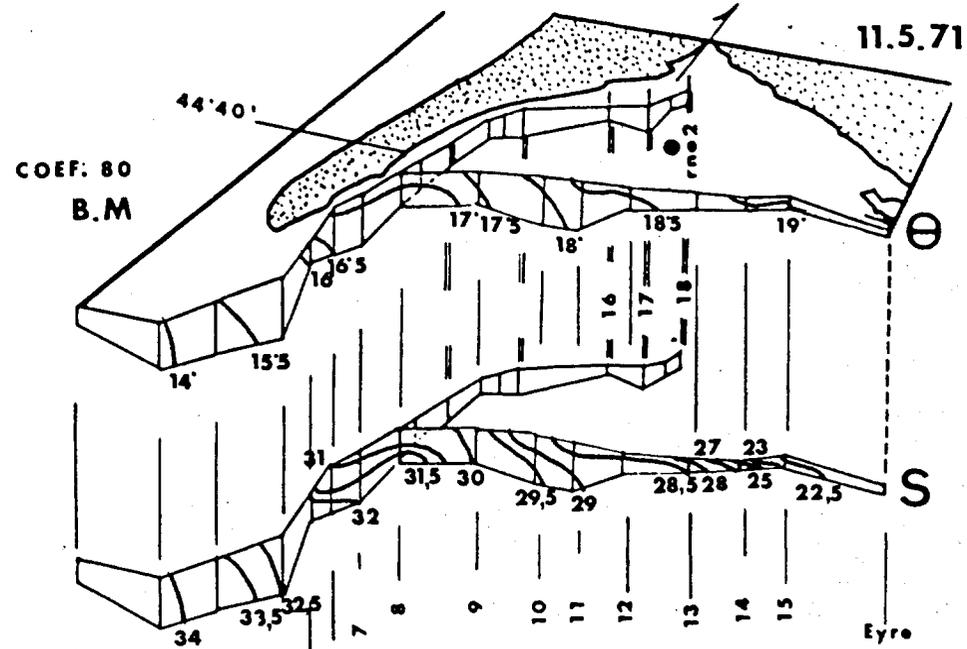
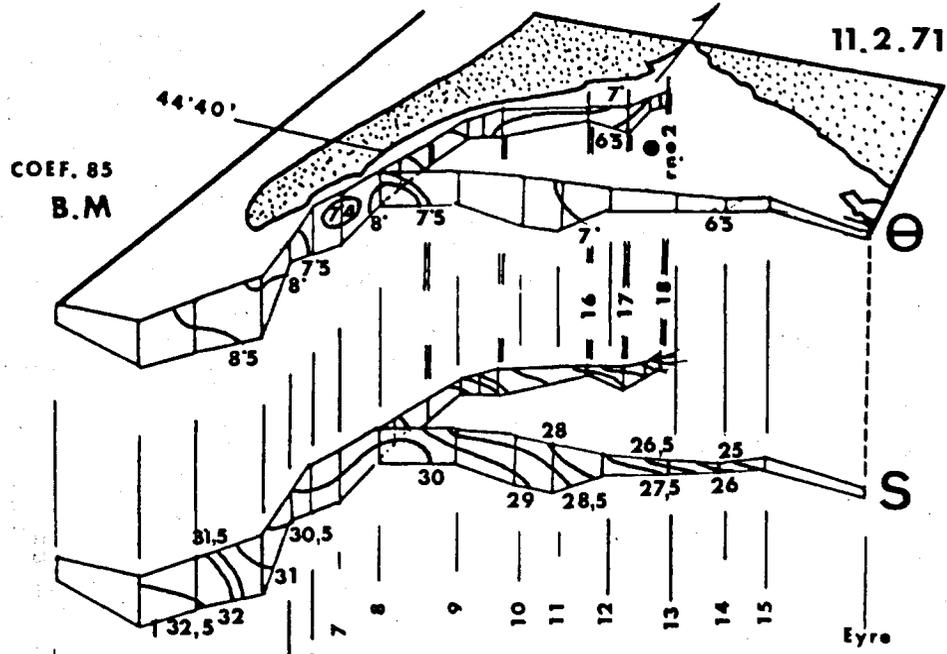


Planche 3

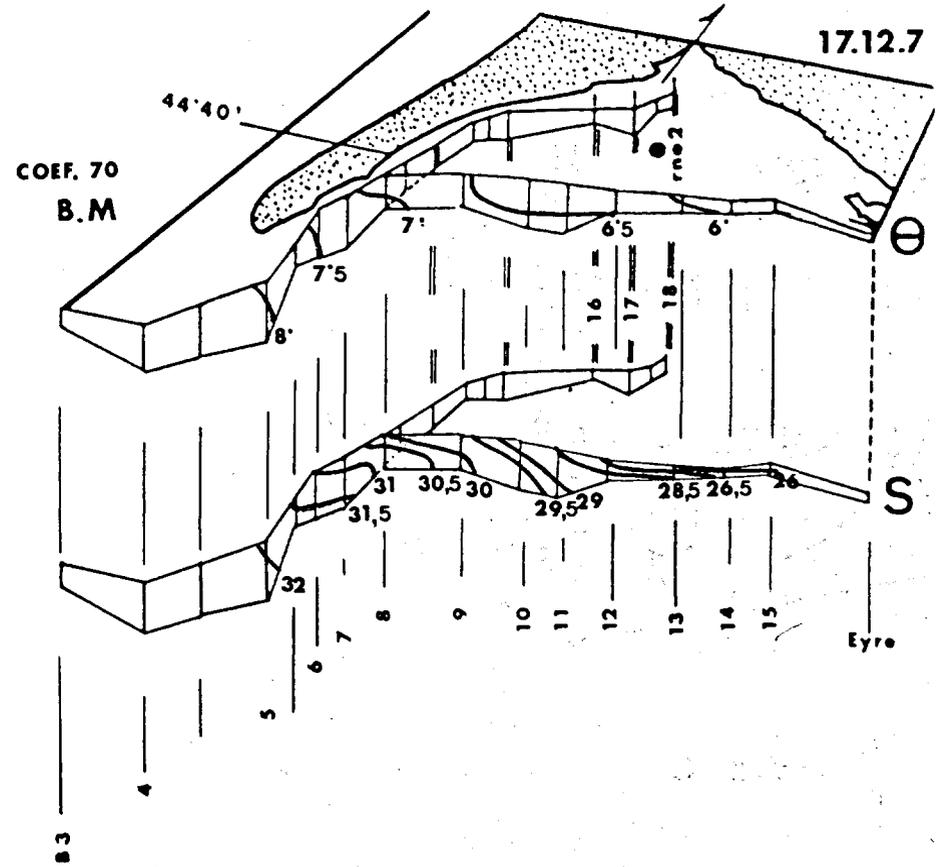
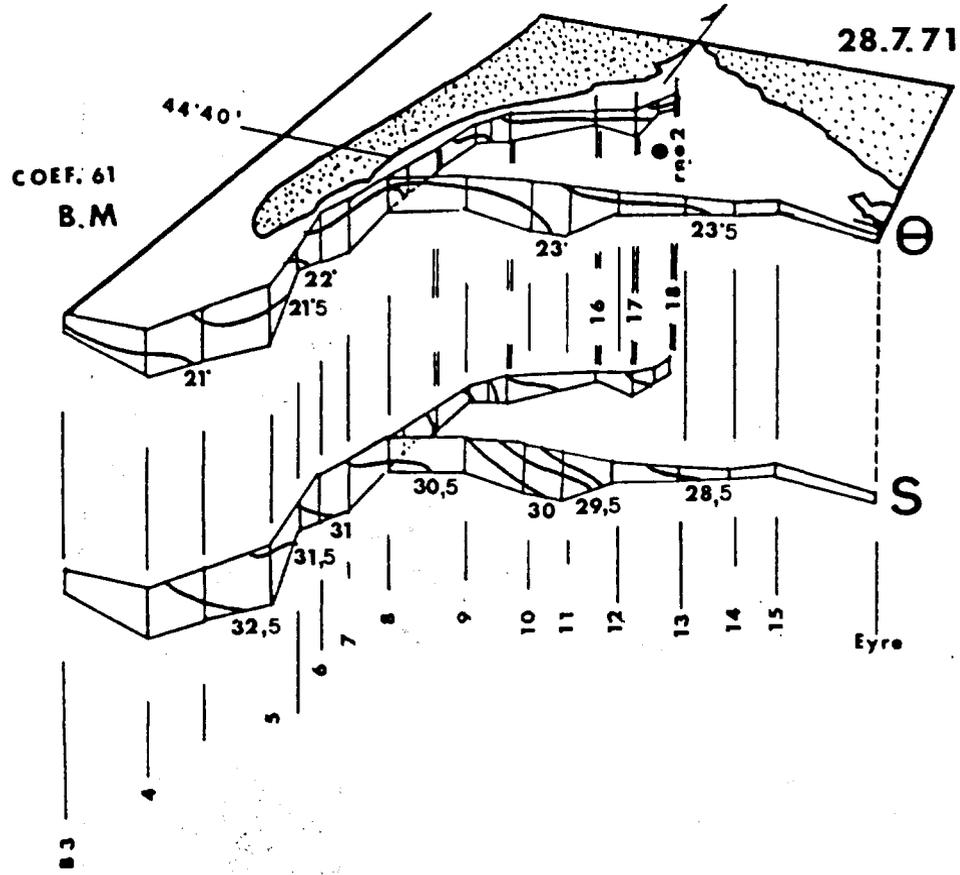
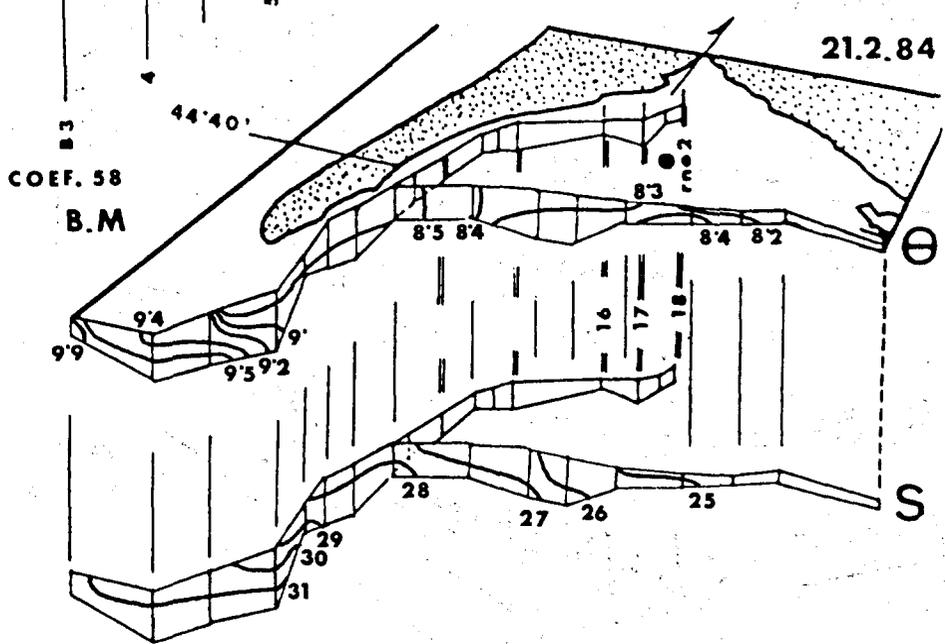
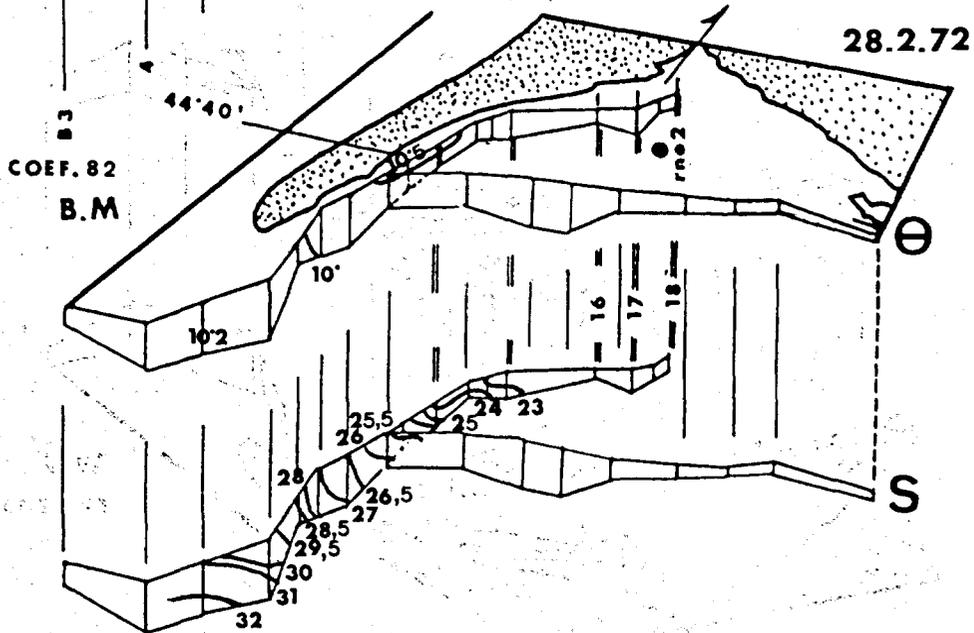
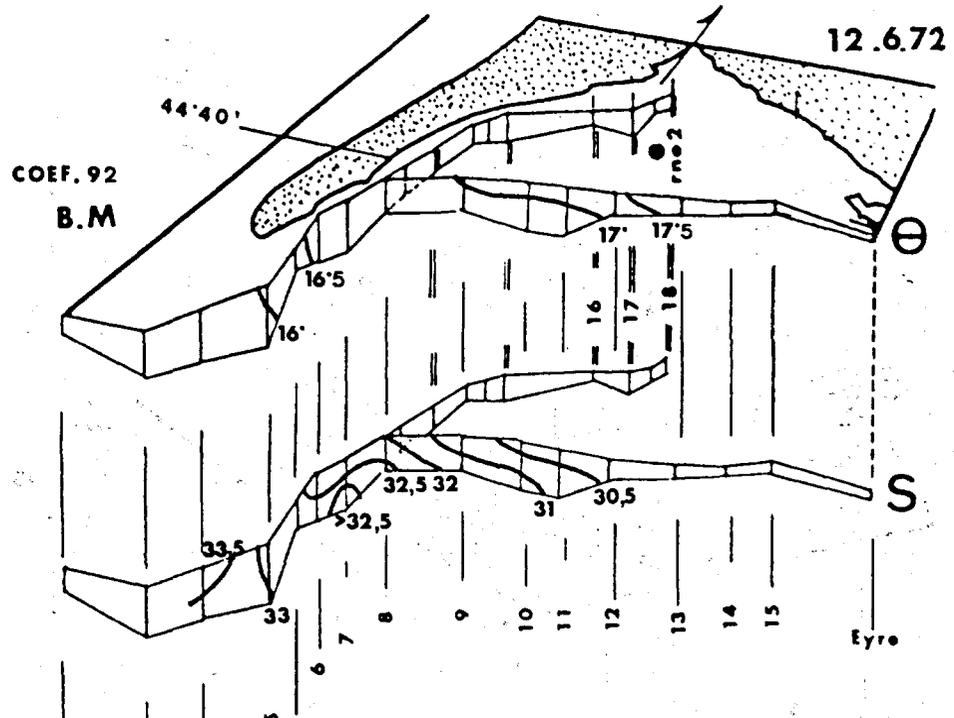
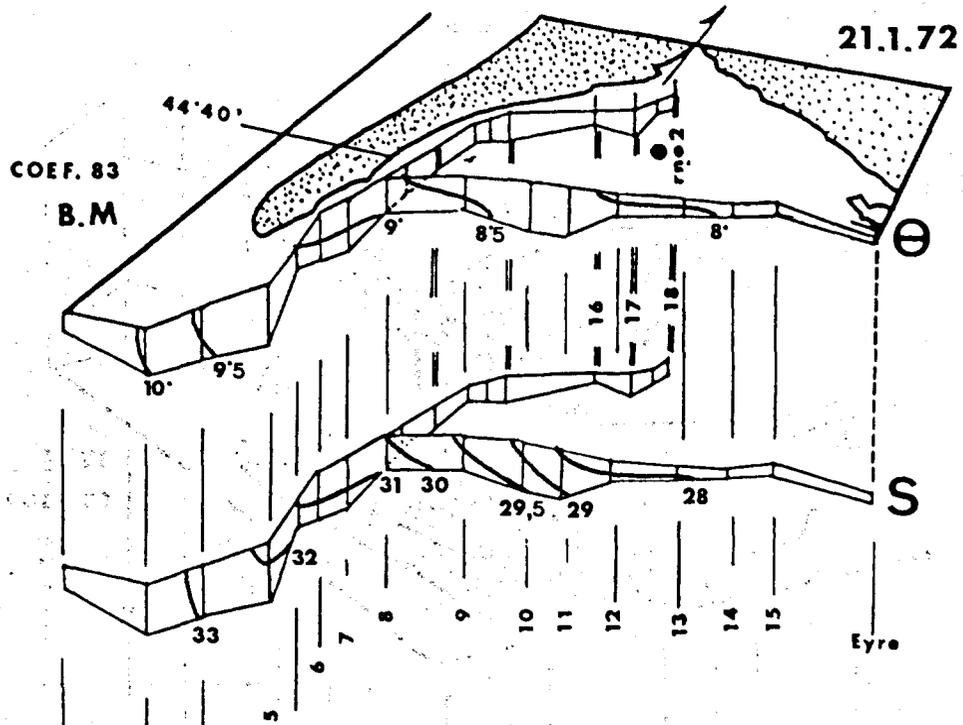
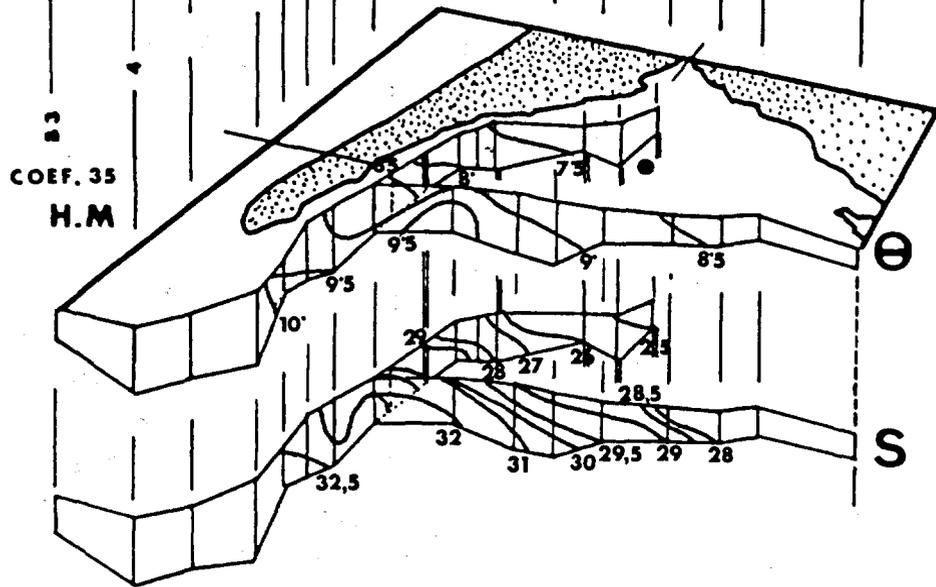
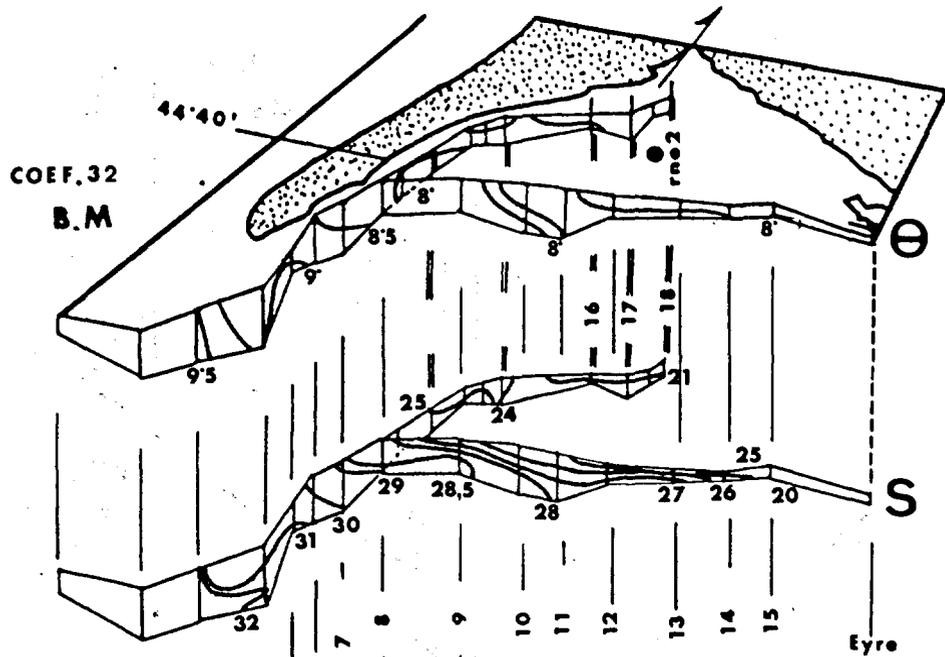
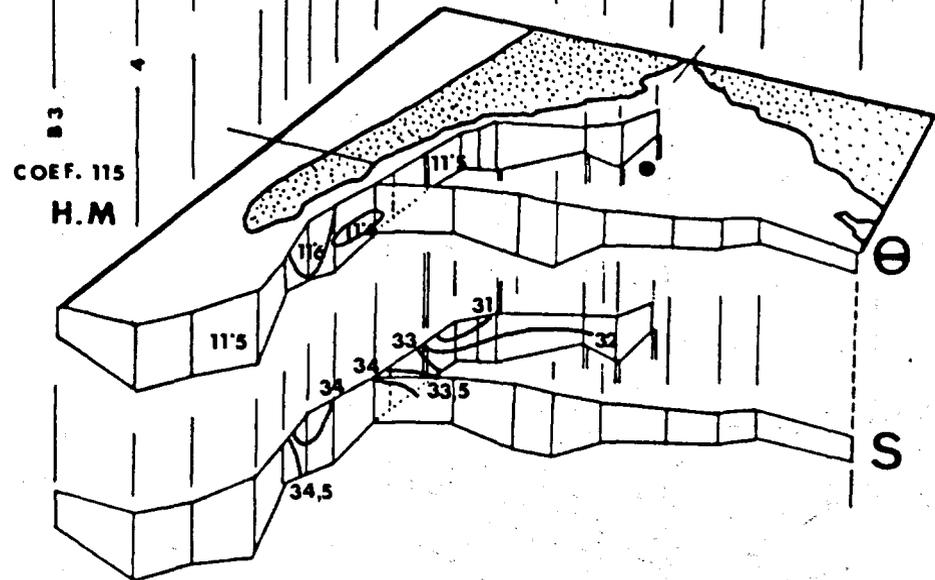
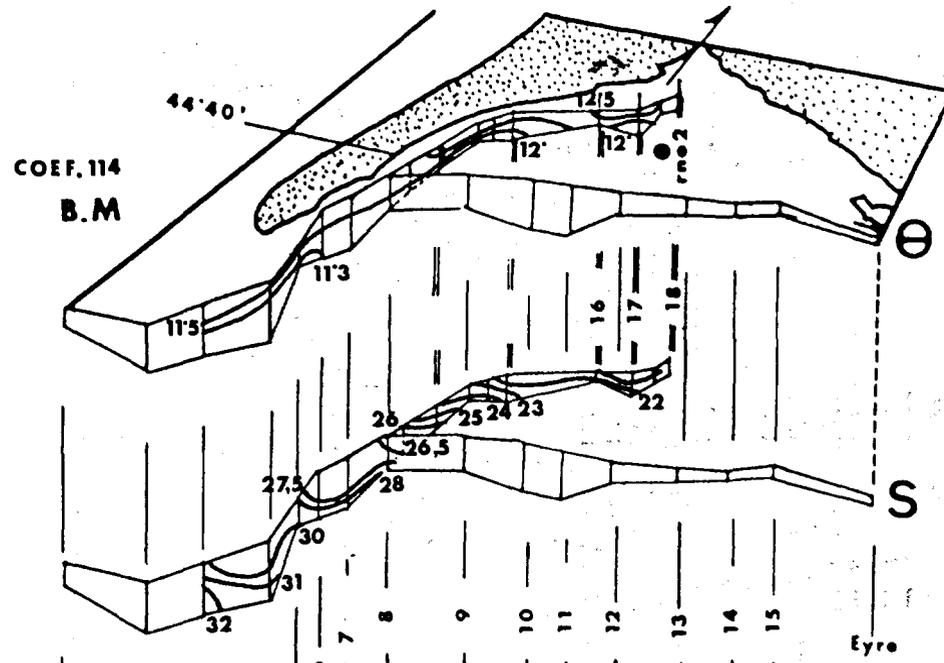


Planche 4



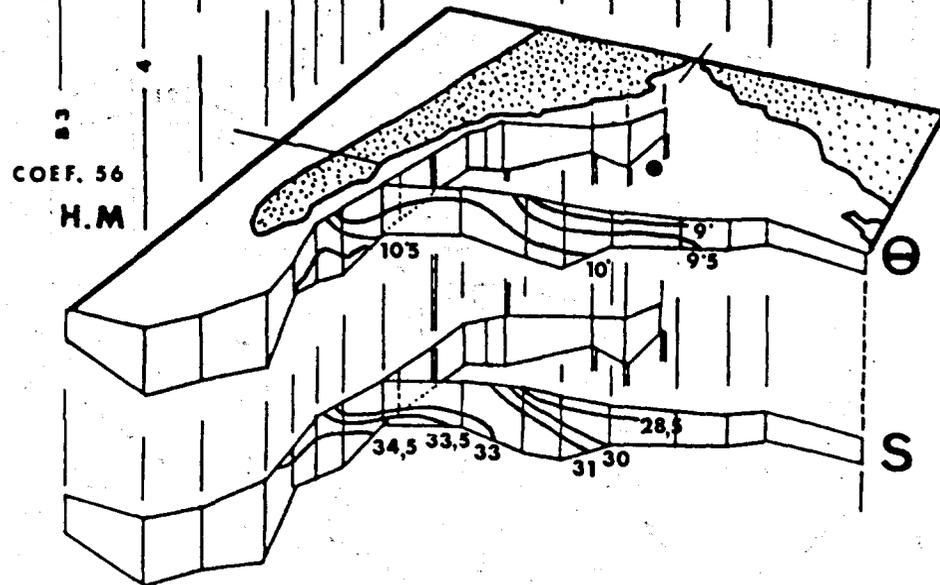
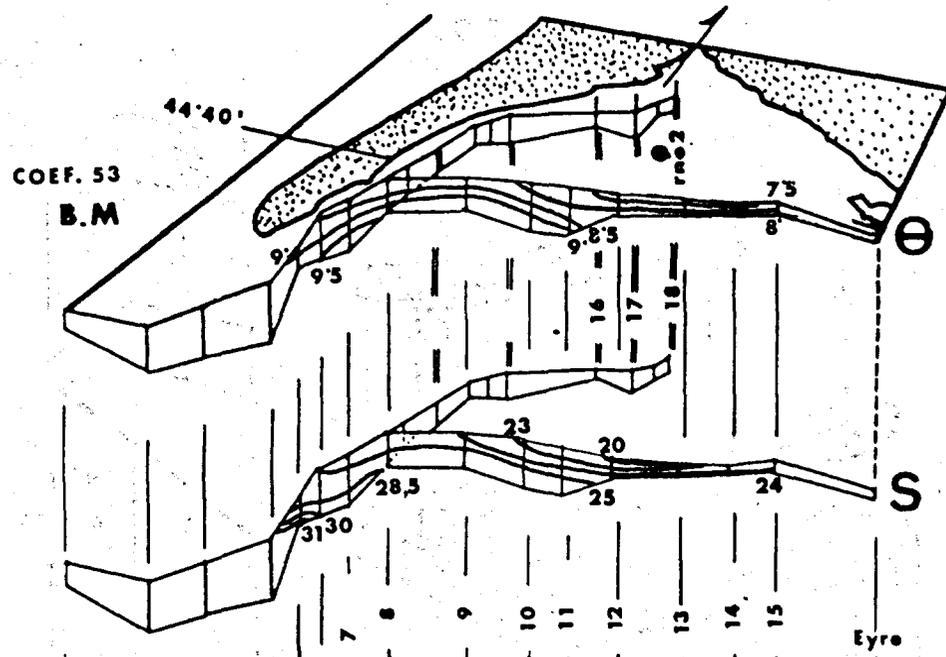


8.2.72

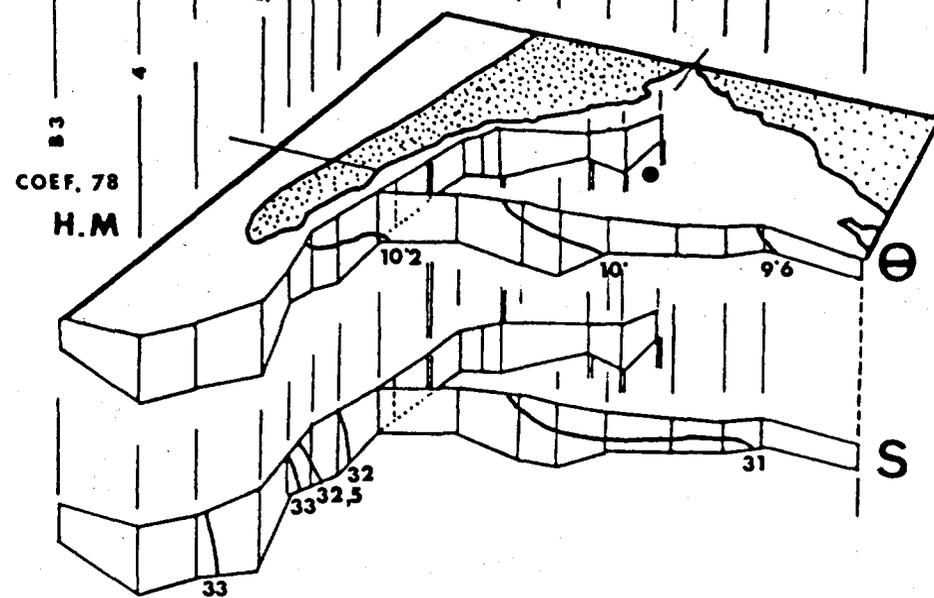
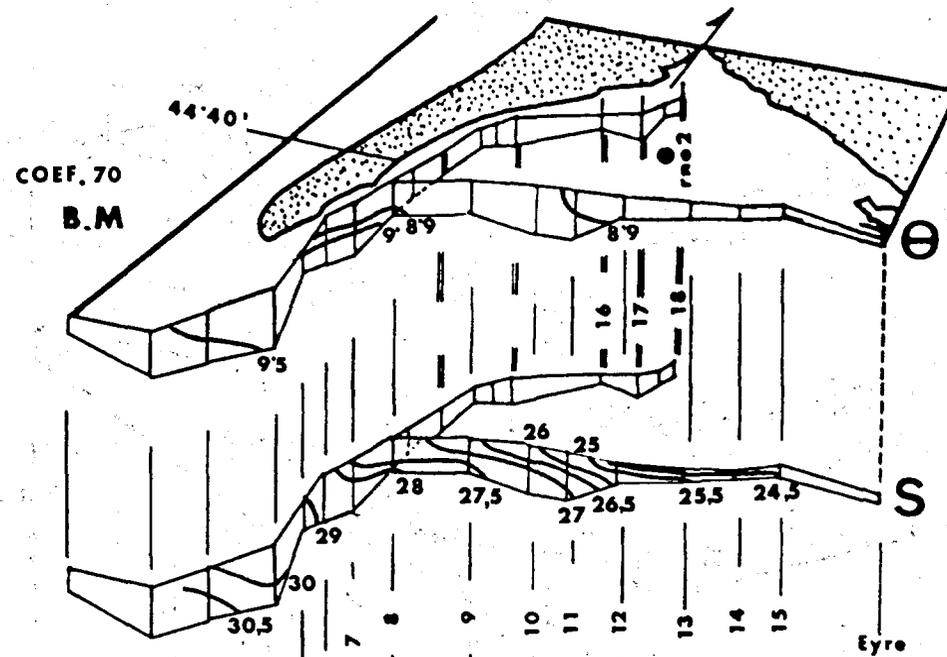


173.72

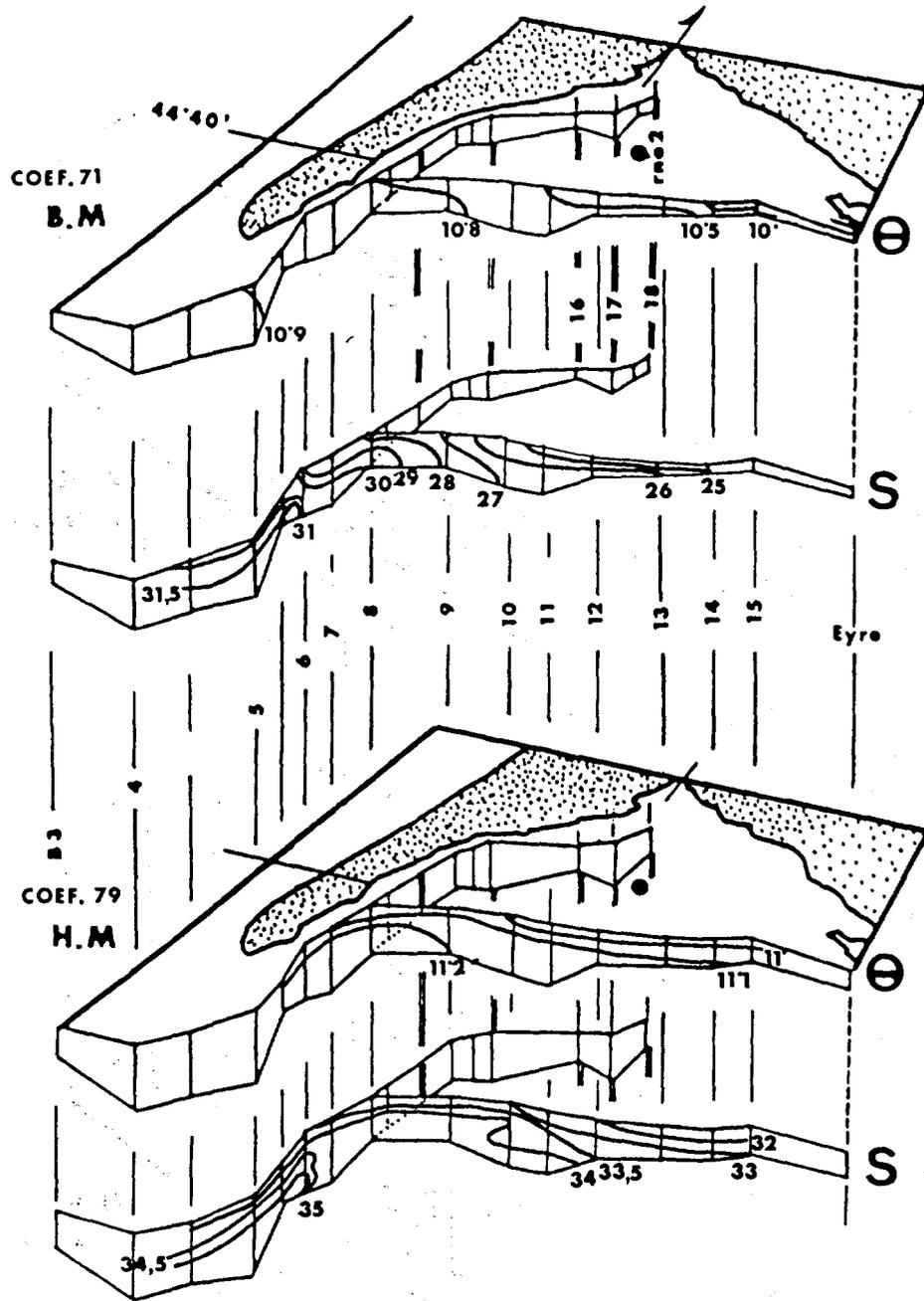
Planche 6



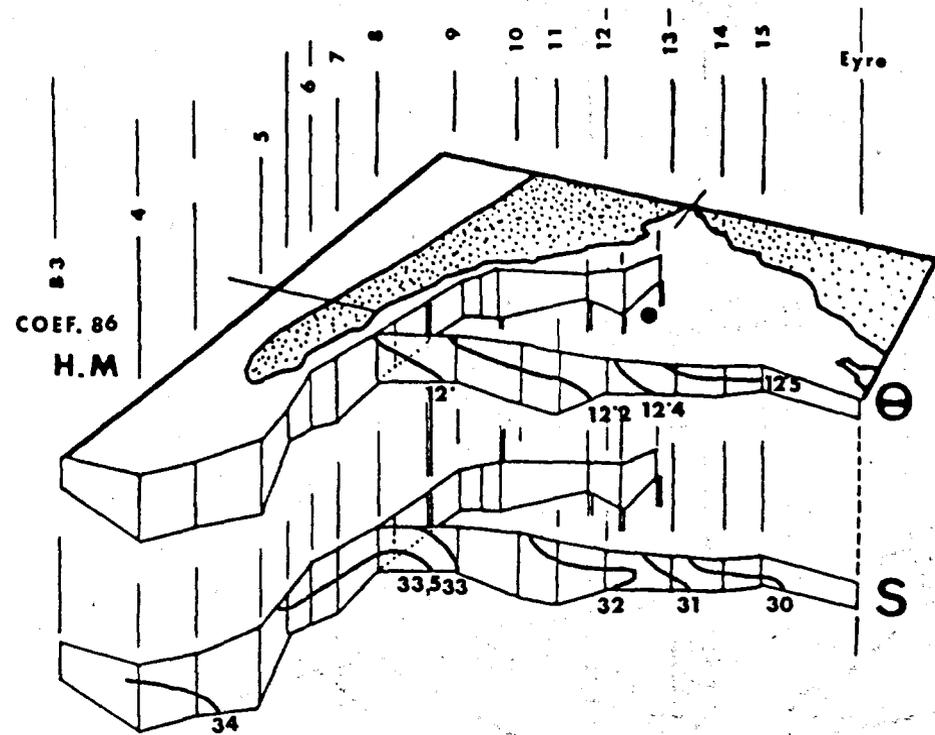
10.1.83



25.2.83

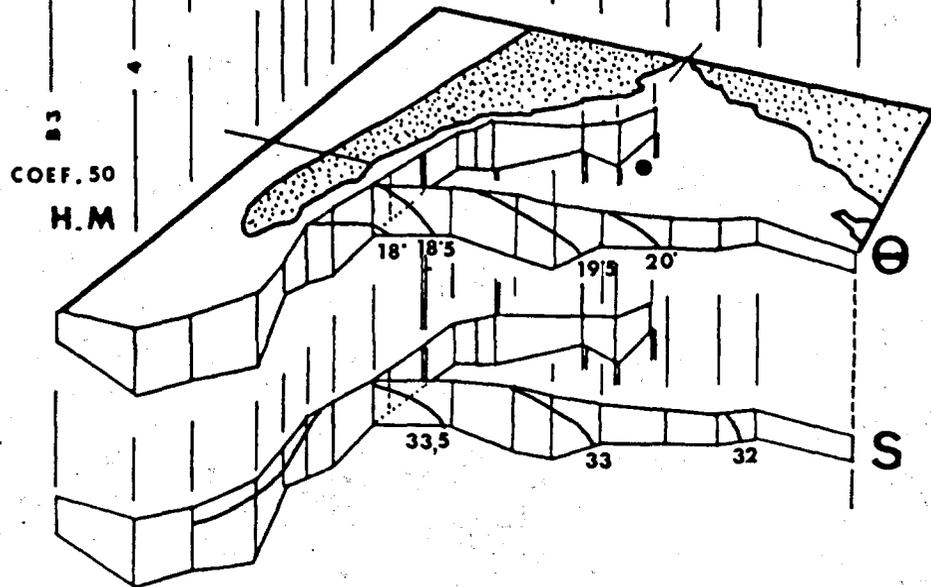
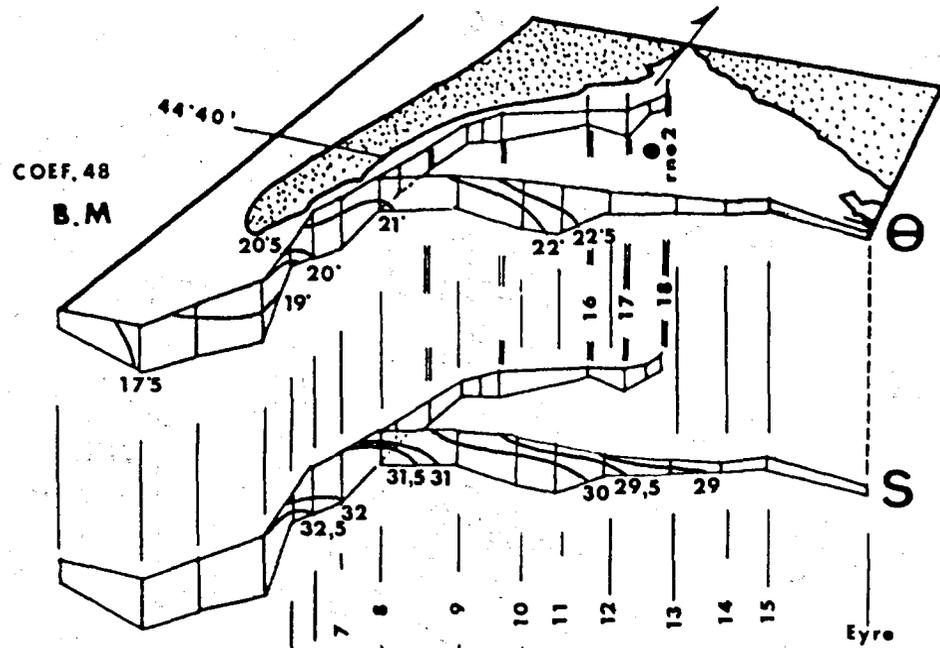


26.3.83

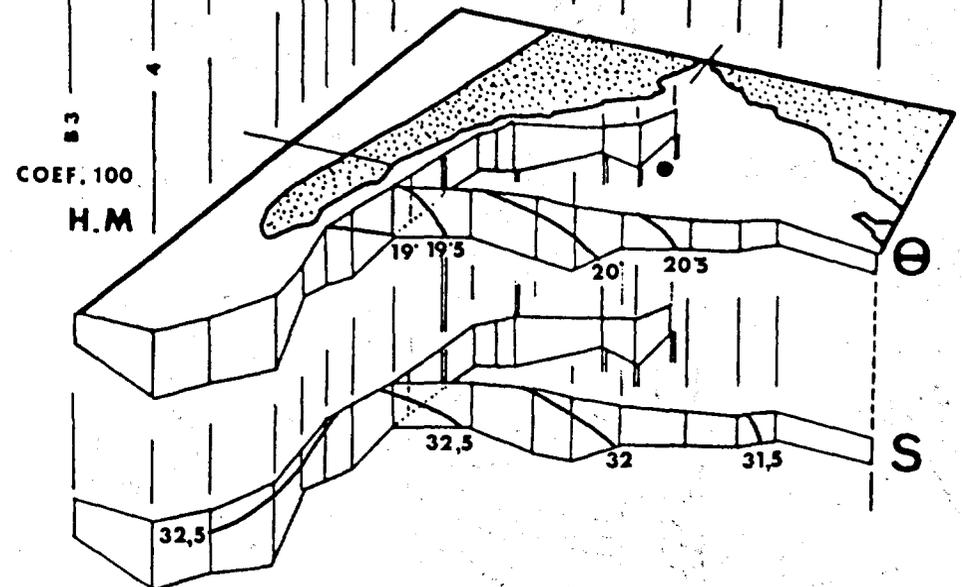
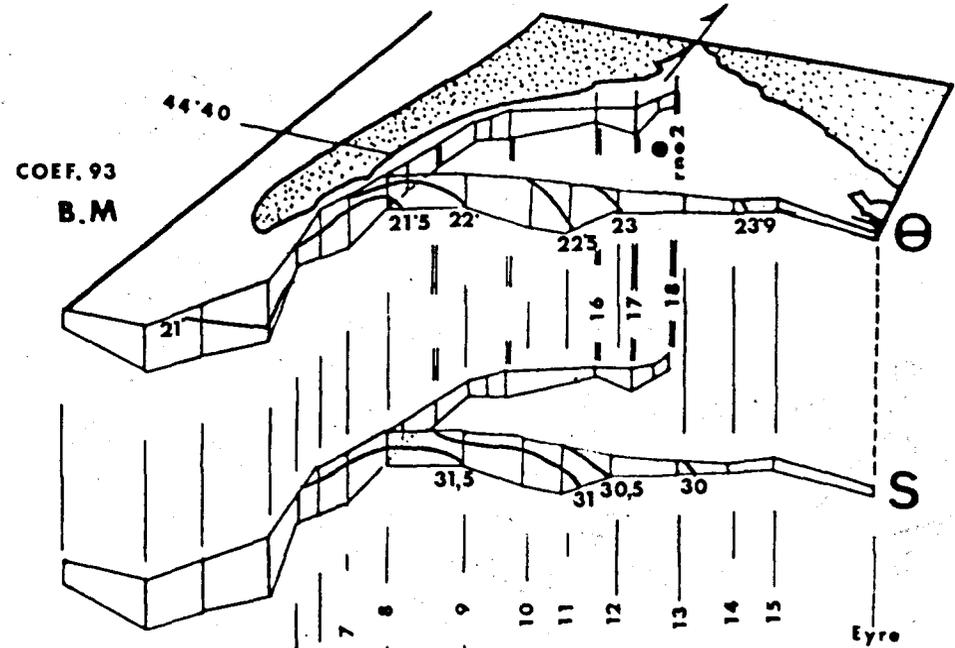


17.4.83

Planche 8

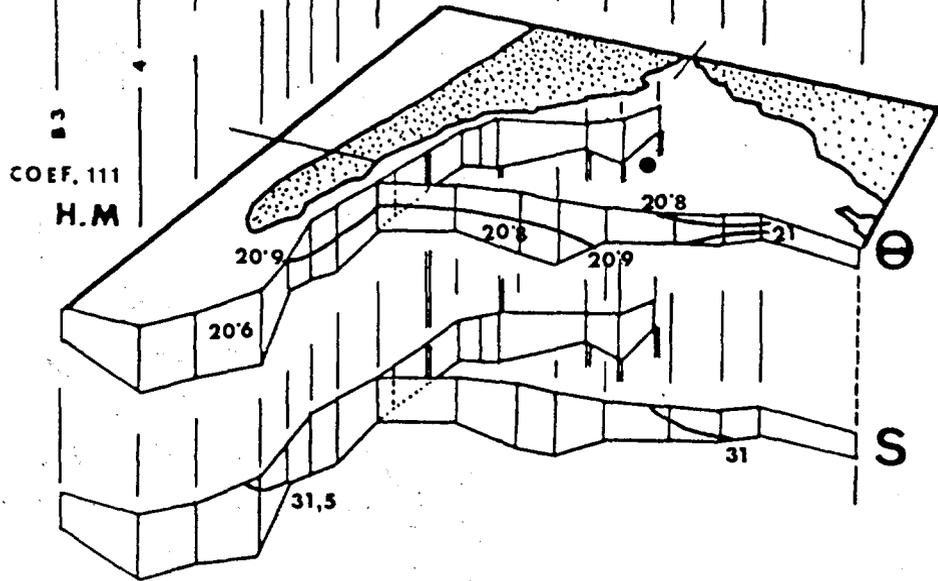
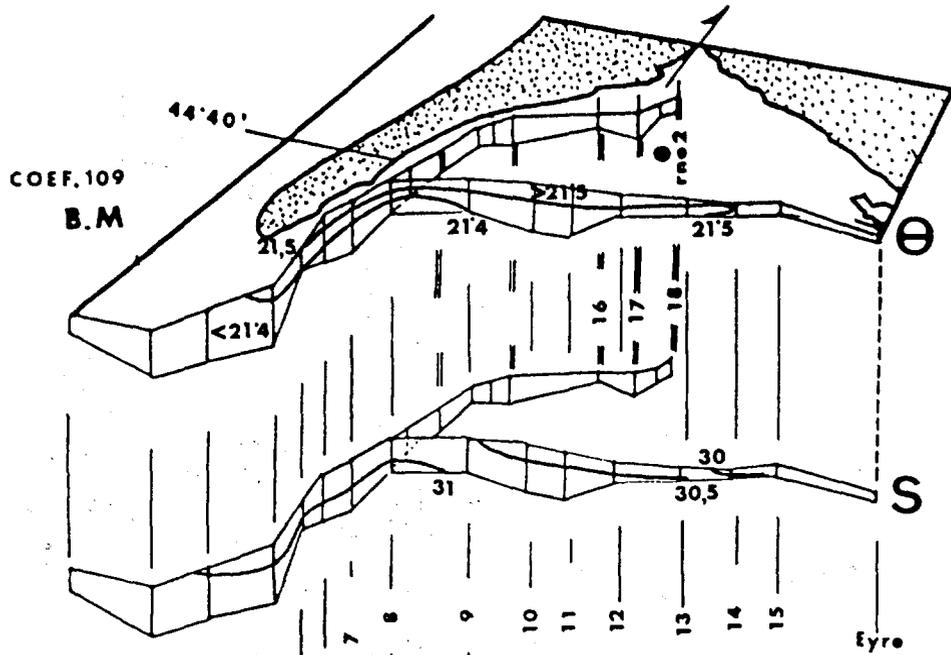


5.7.83

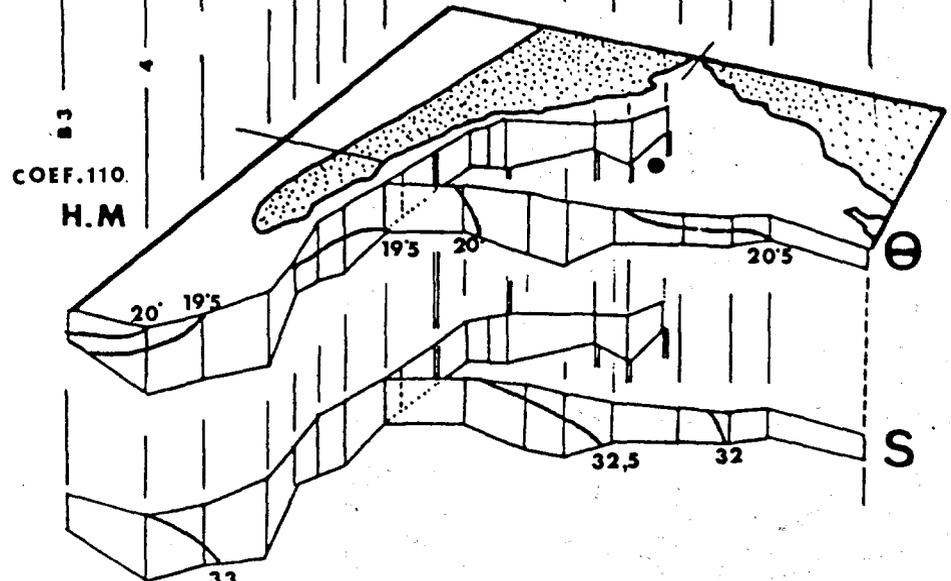
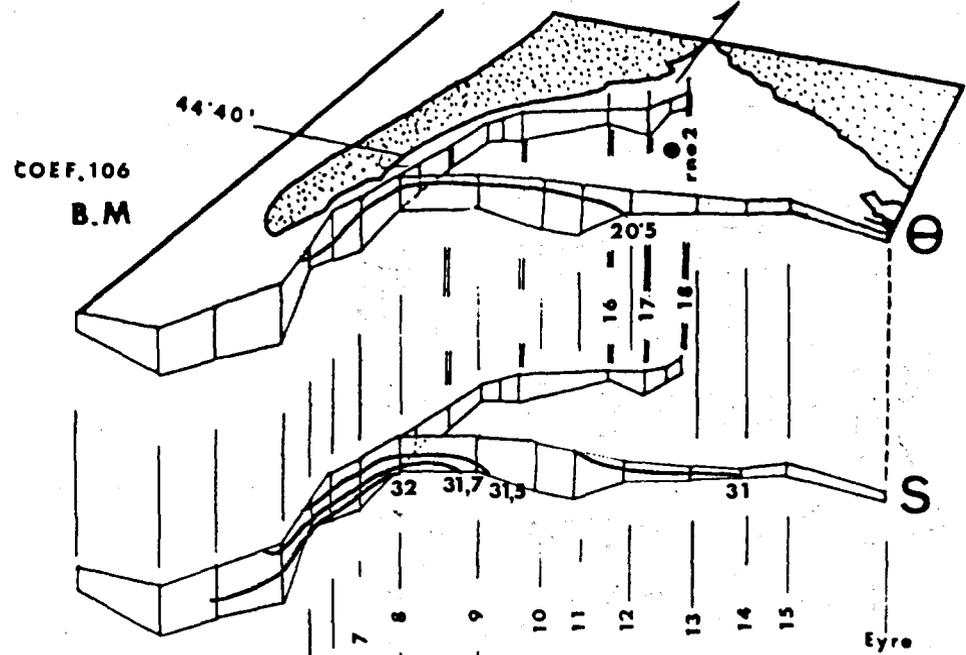


12.8.83

Planche 9

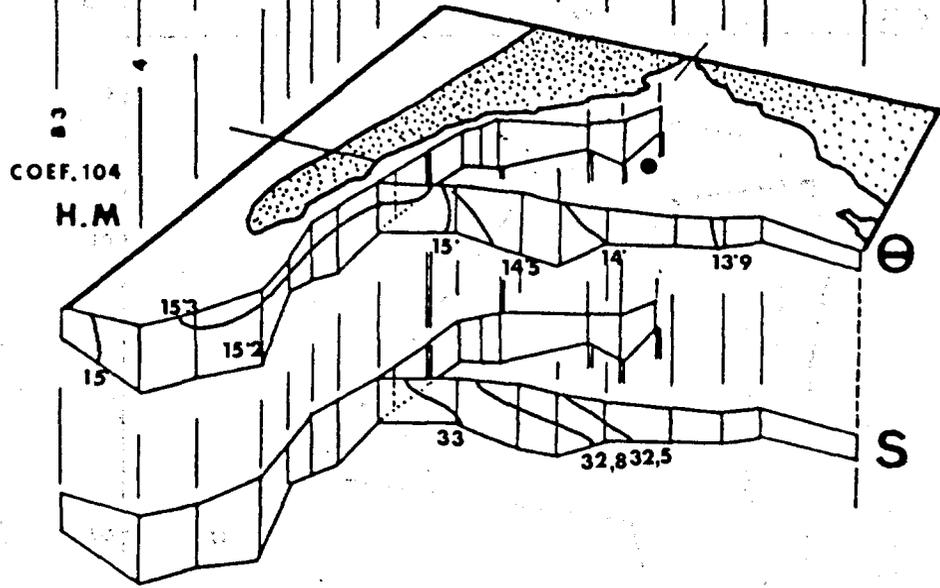
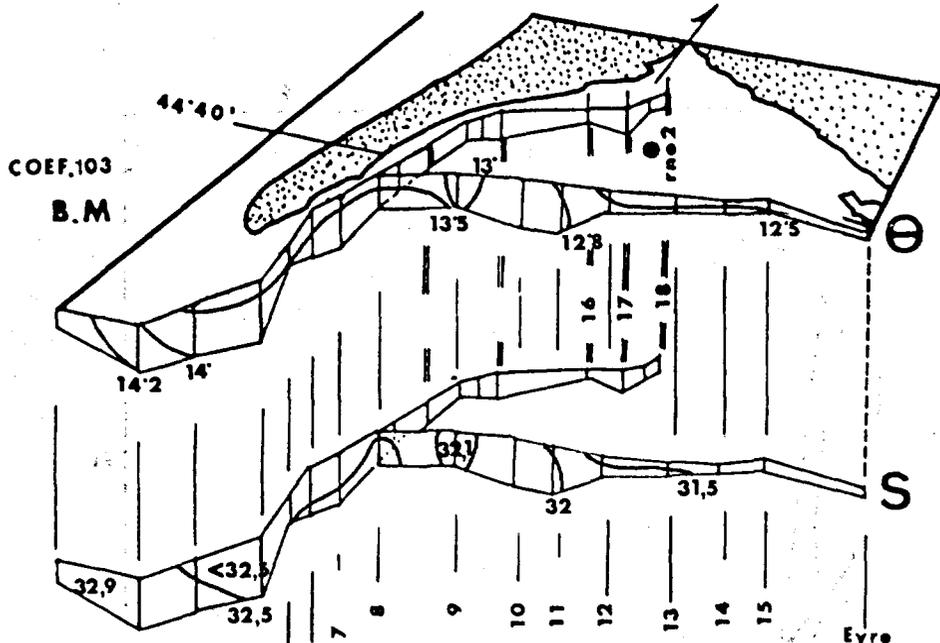


9.9.83

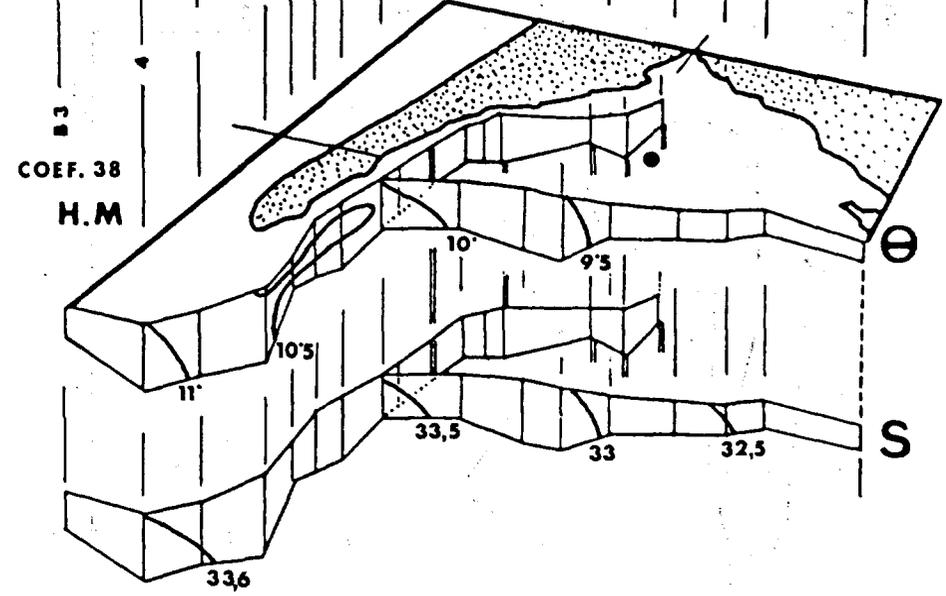
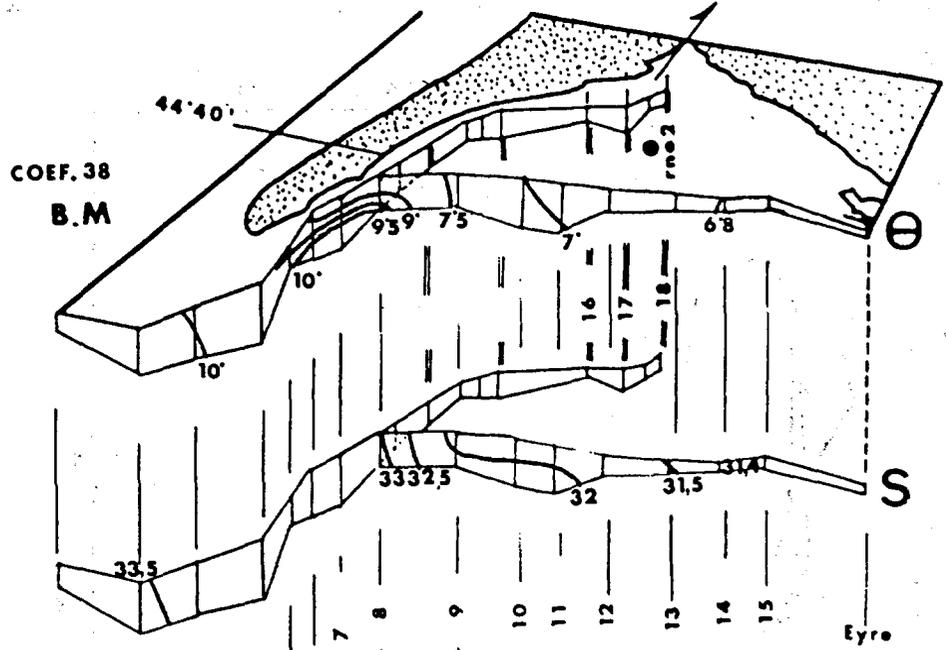


6.10.83

Planche 10

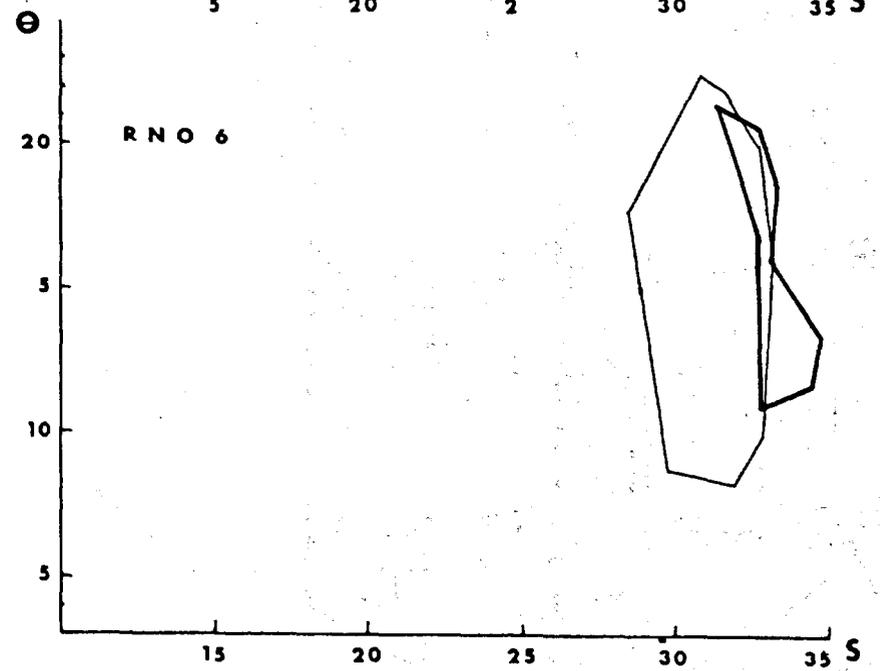
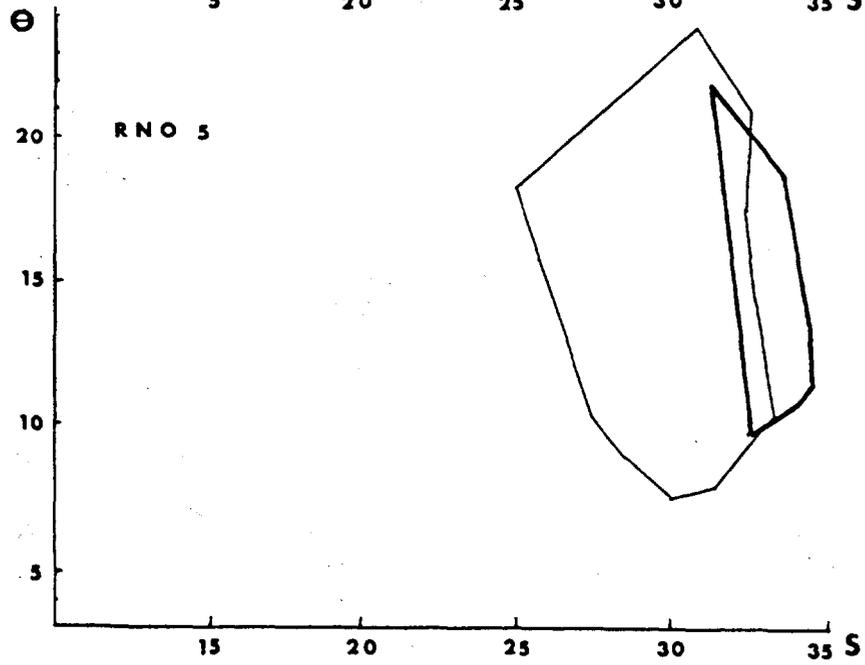
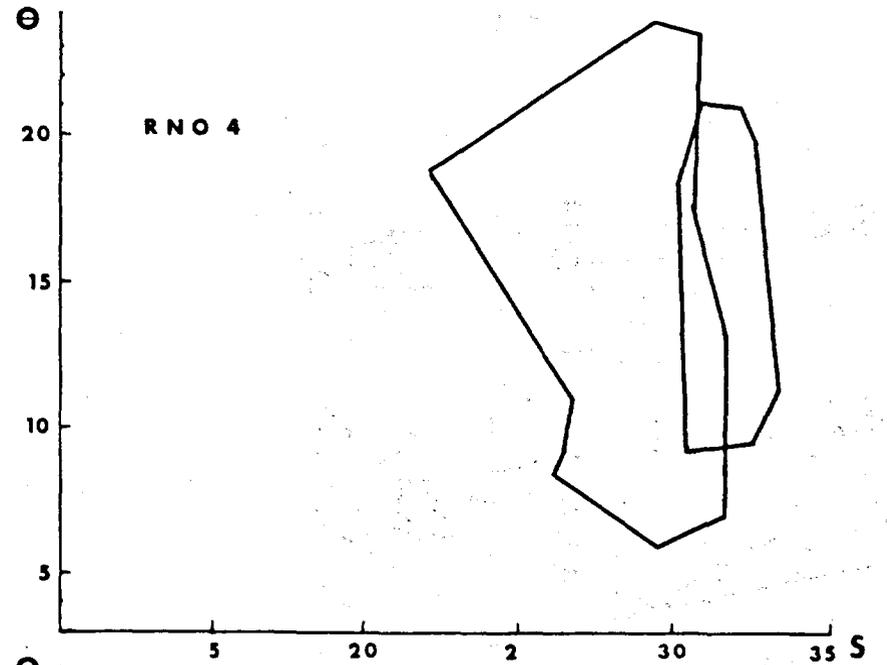
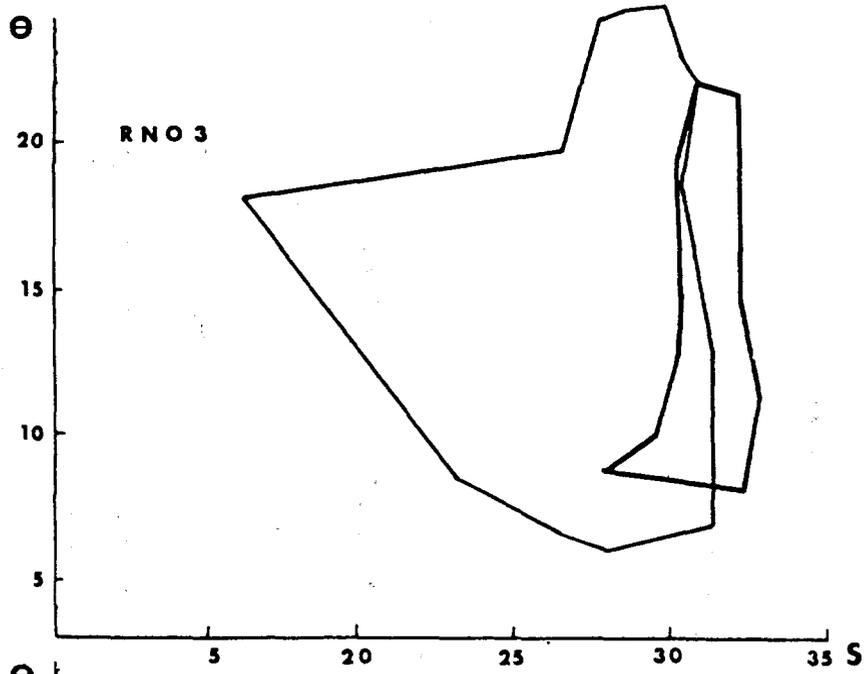


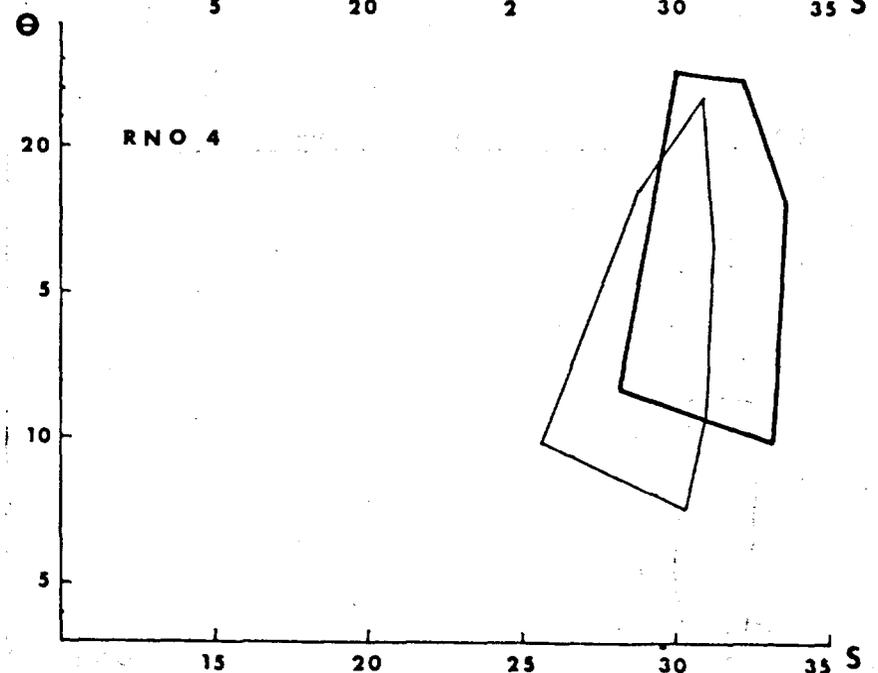
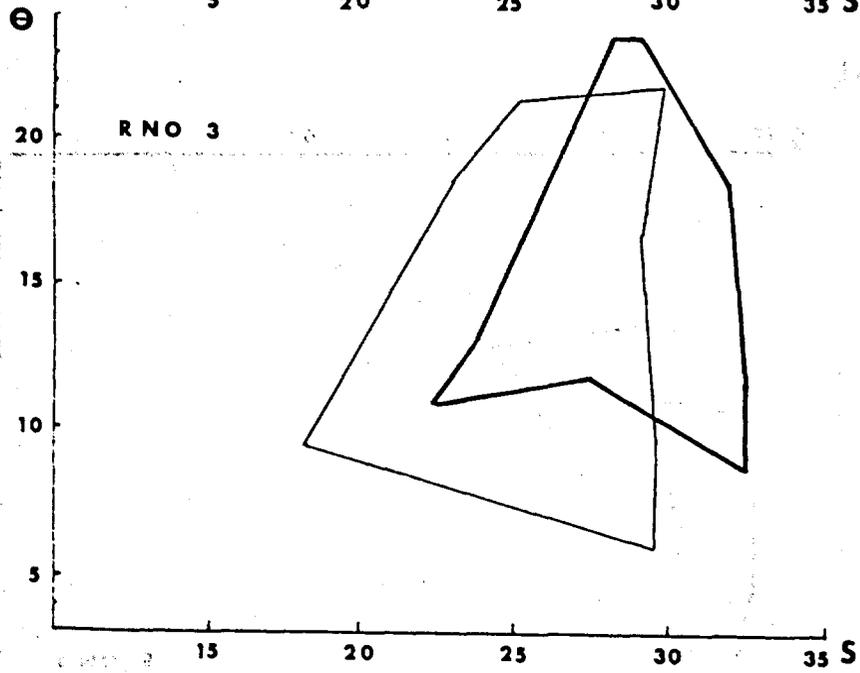
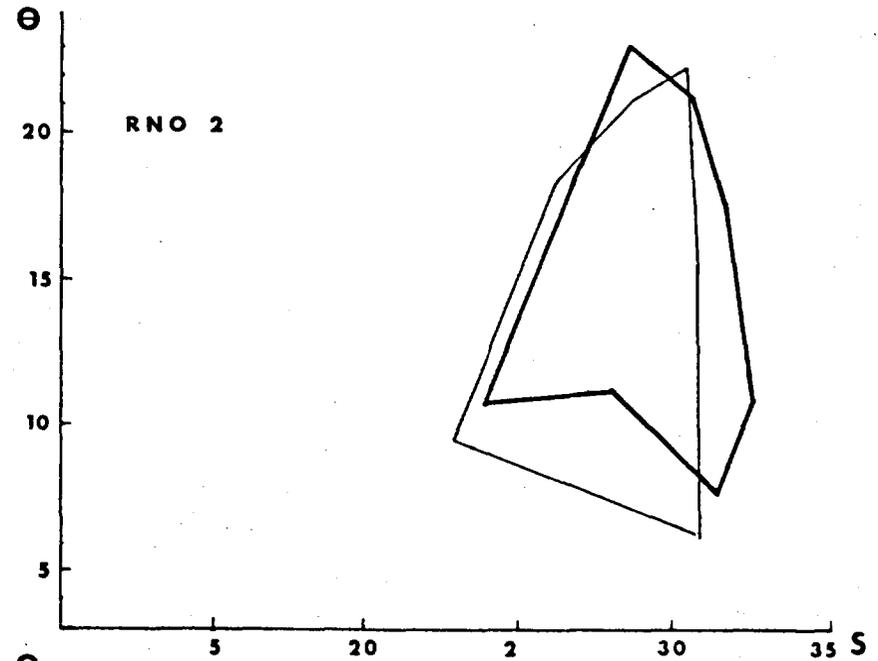
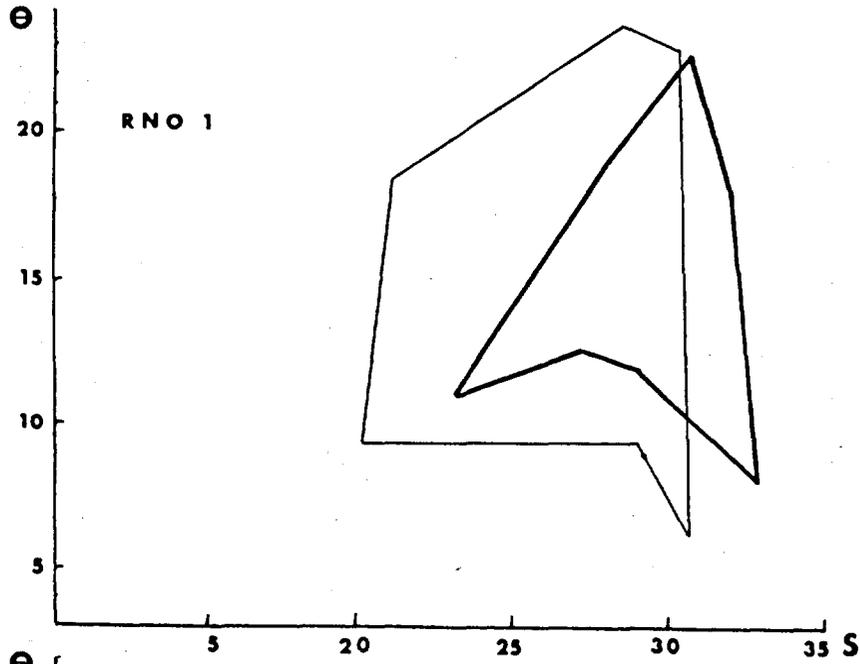
5.11.83

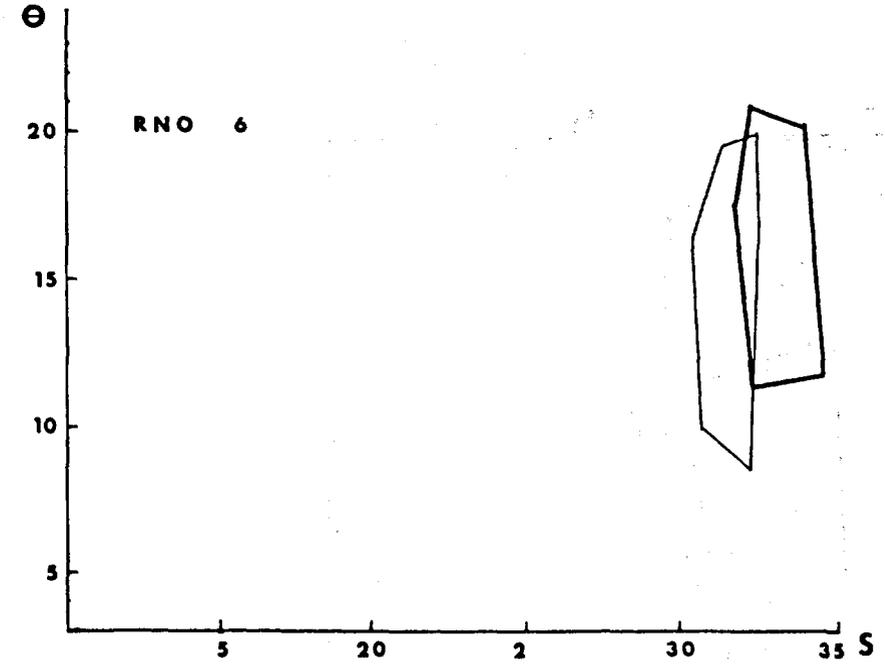
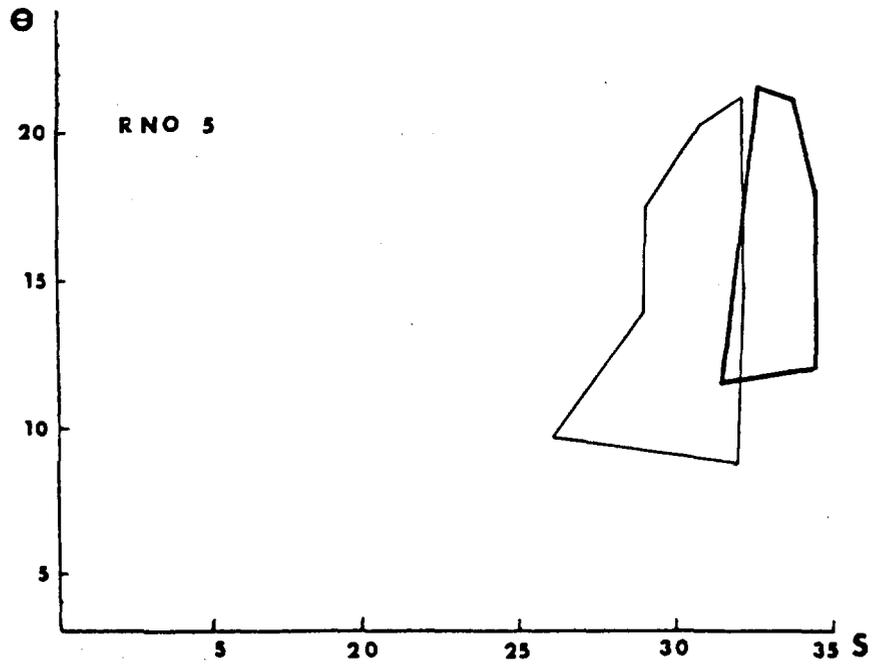


12.12.83

Planche II

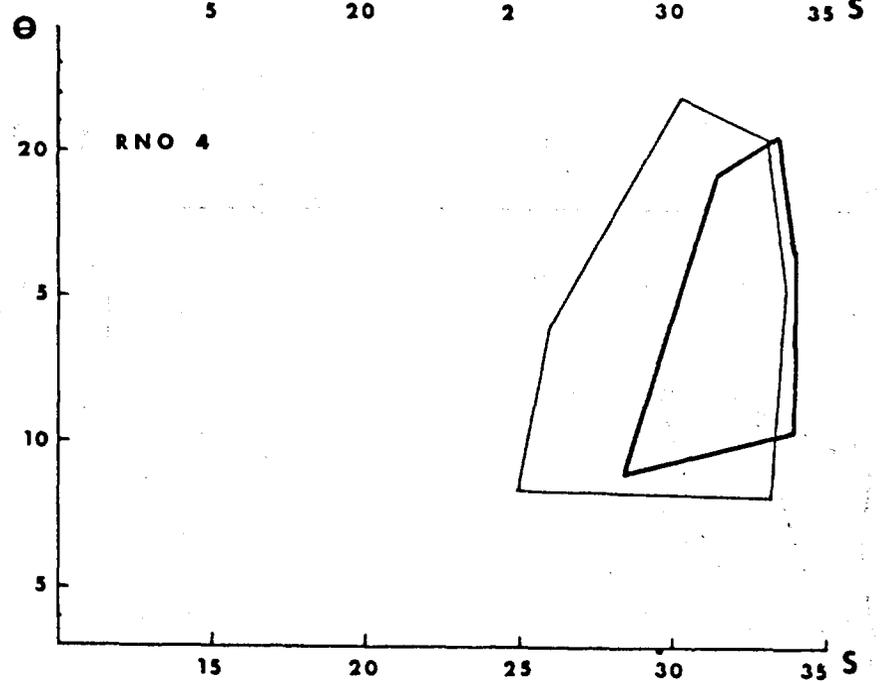
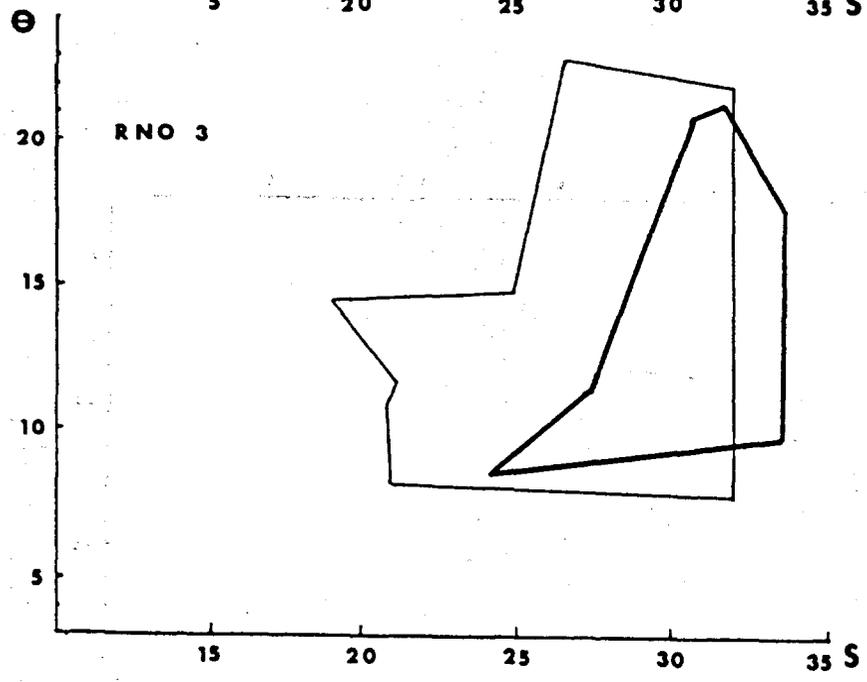
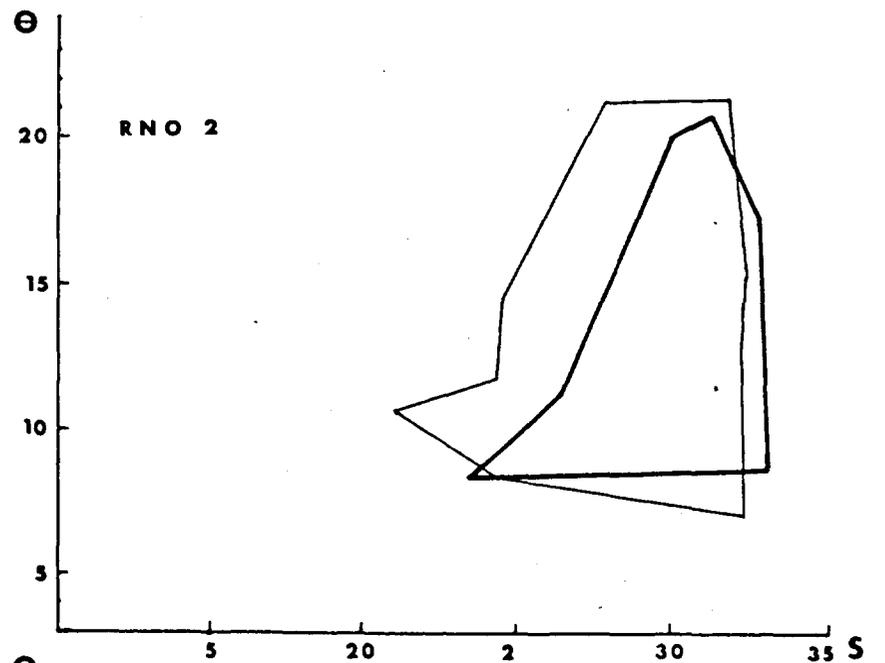
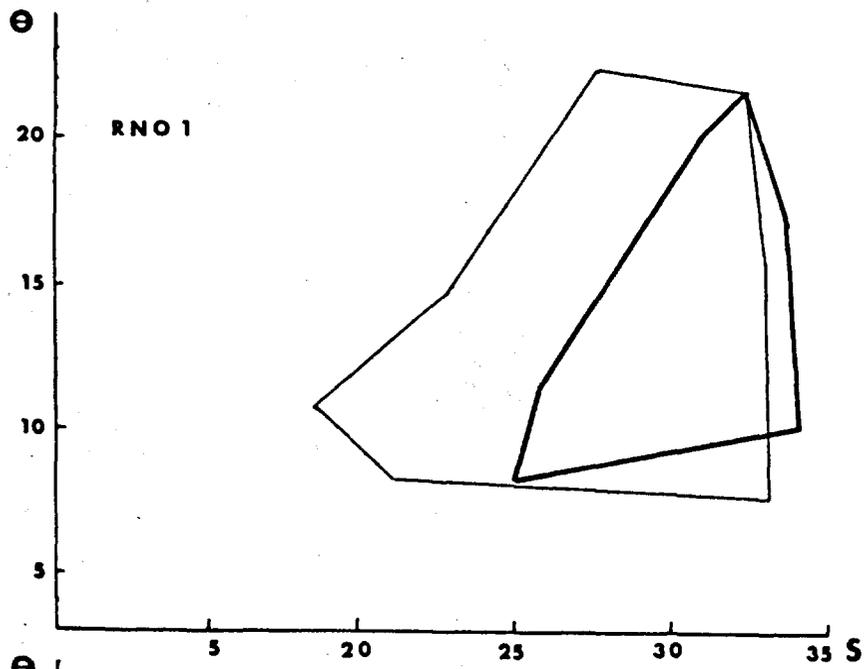


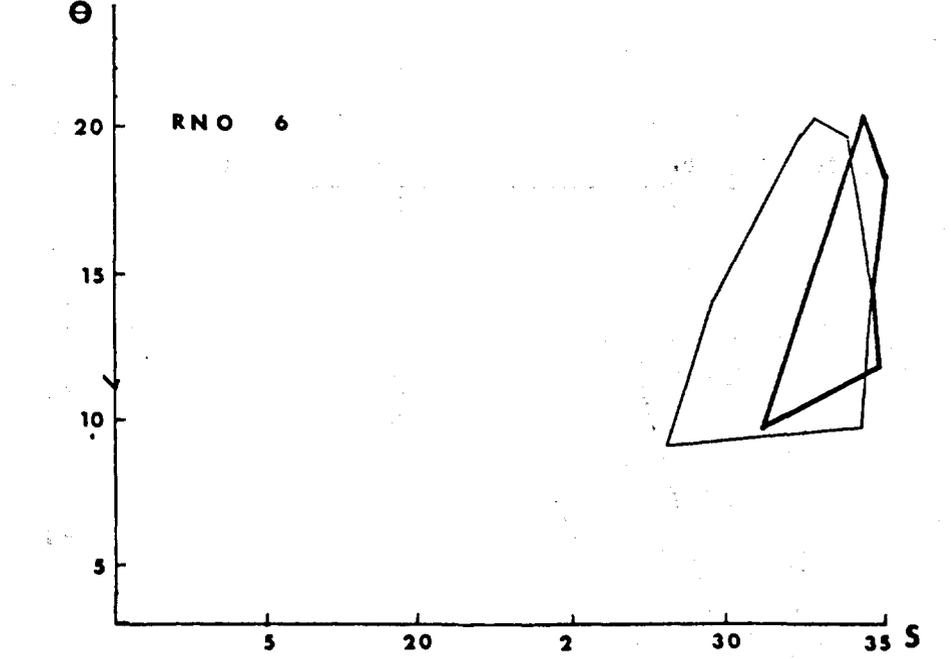
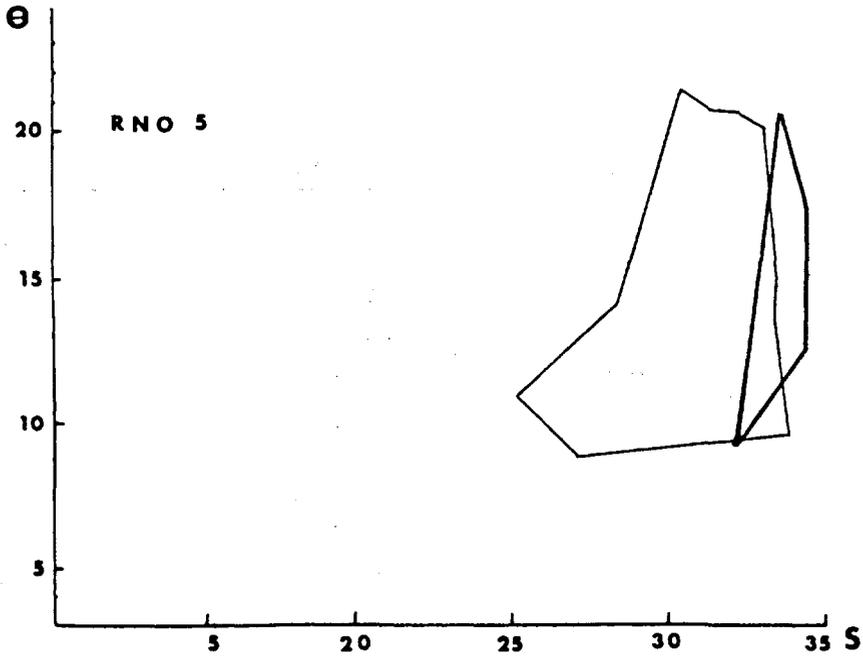




1977

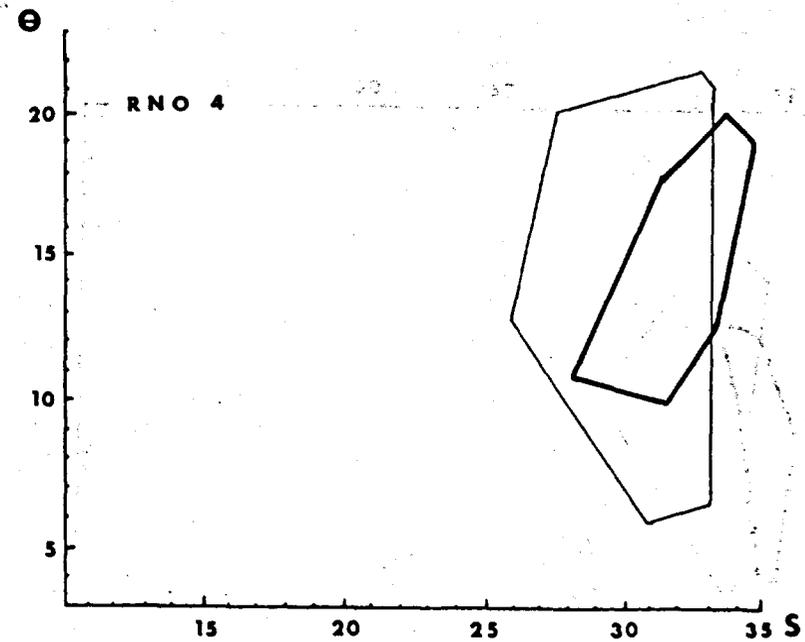
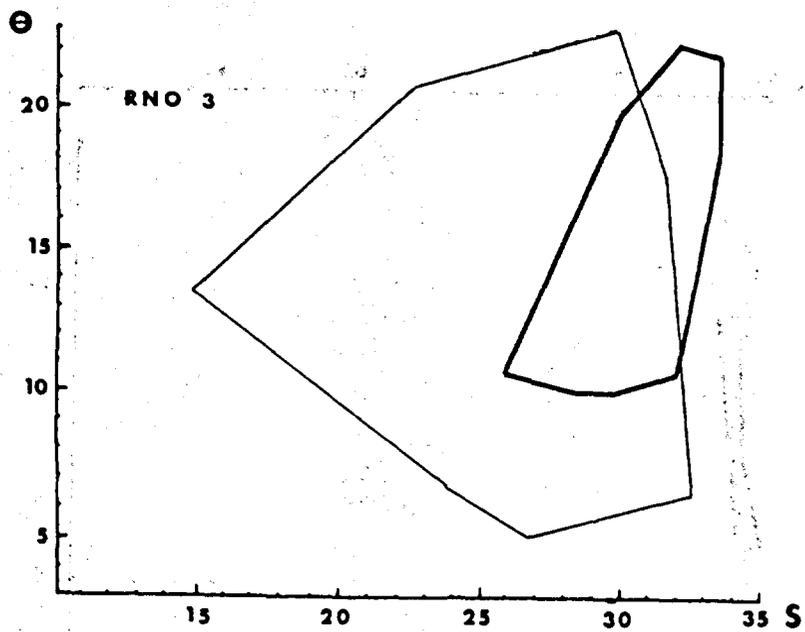
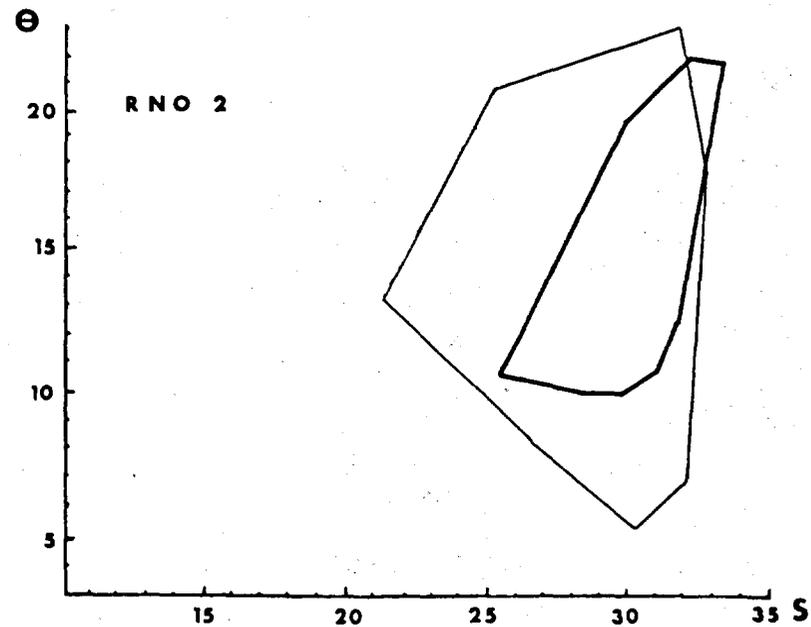
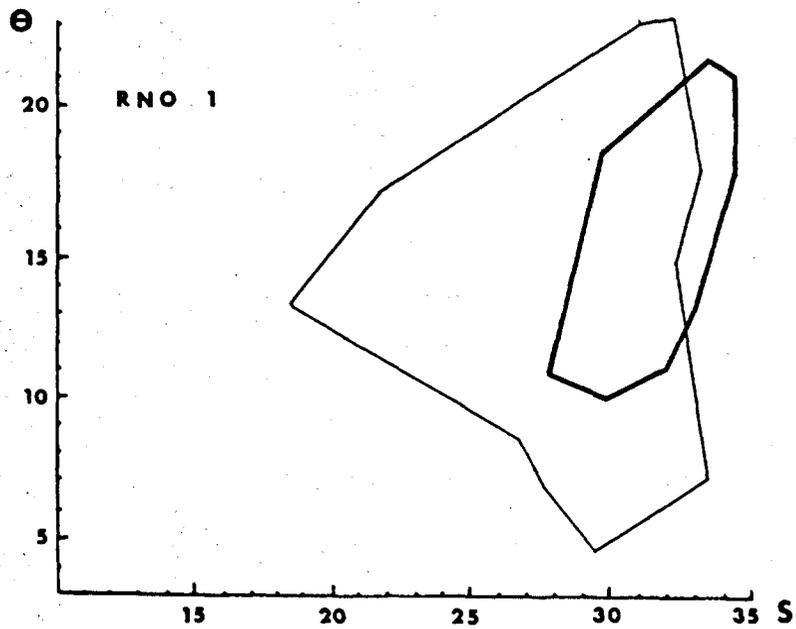
Planche 13

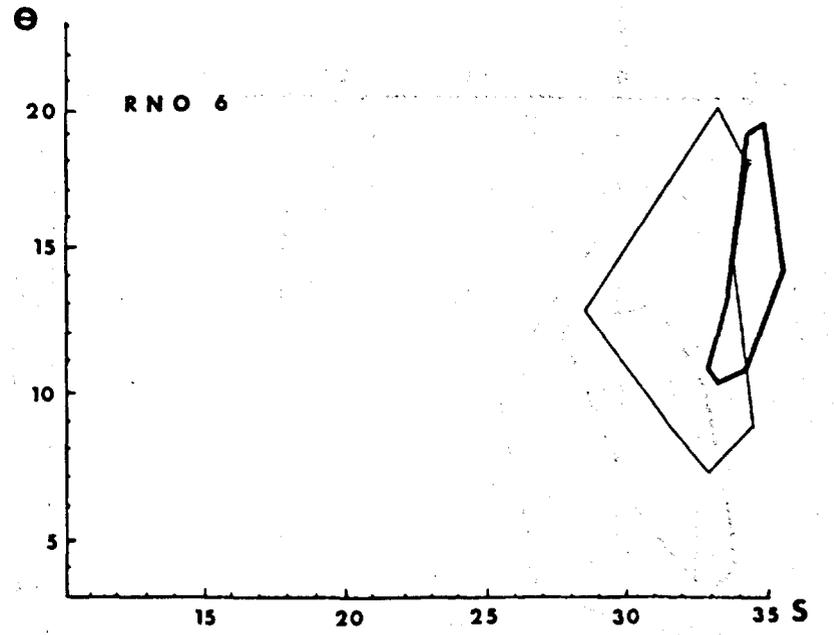
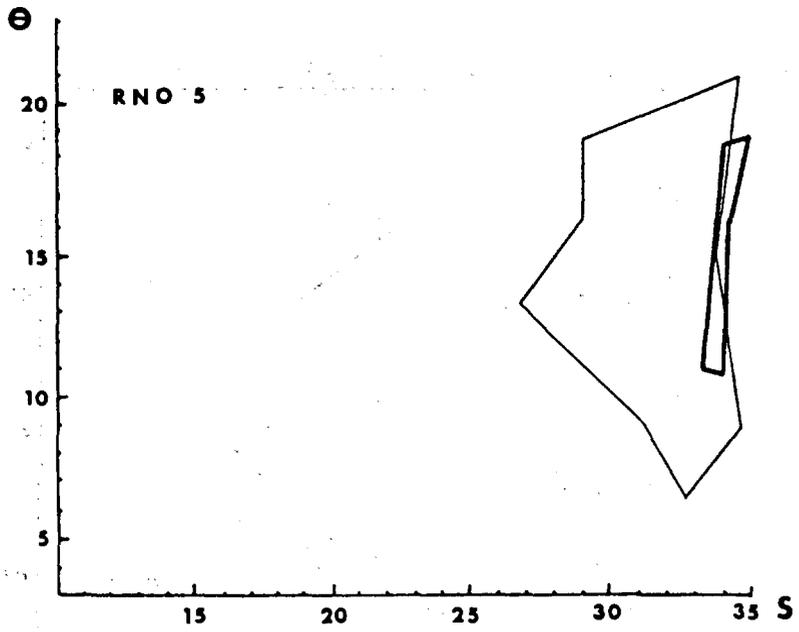




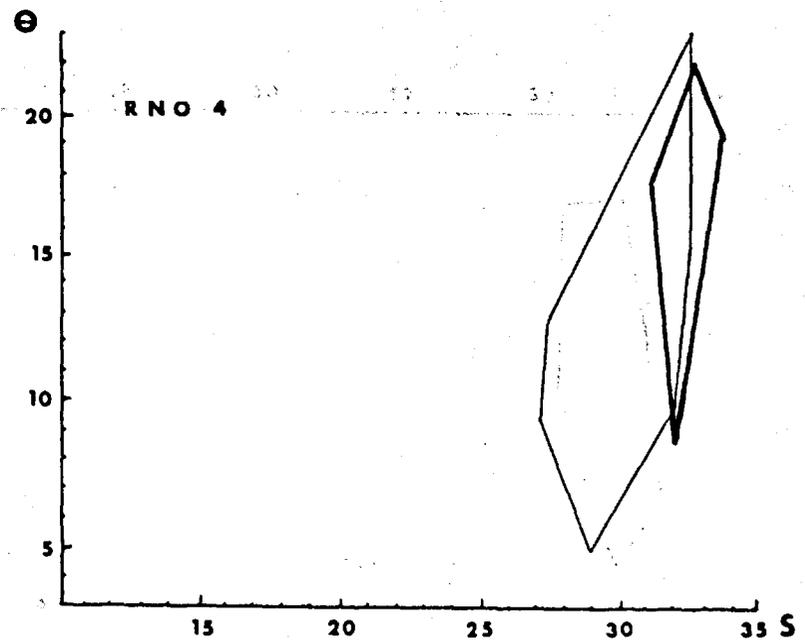
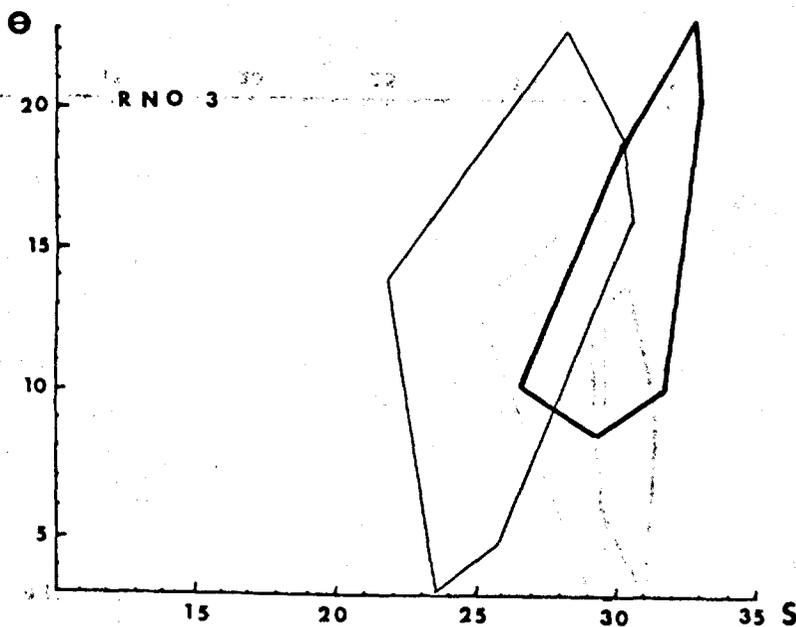
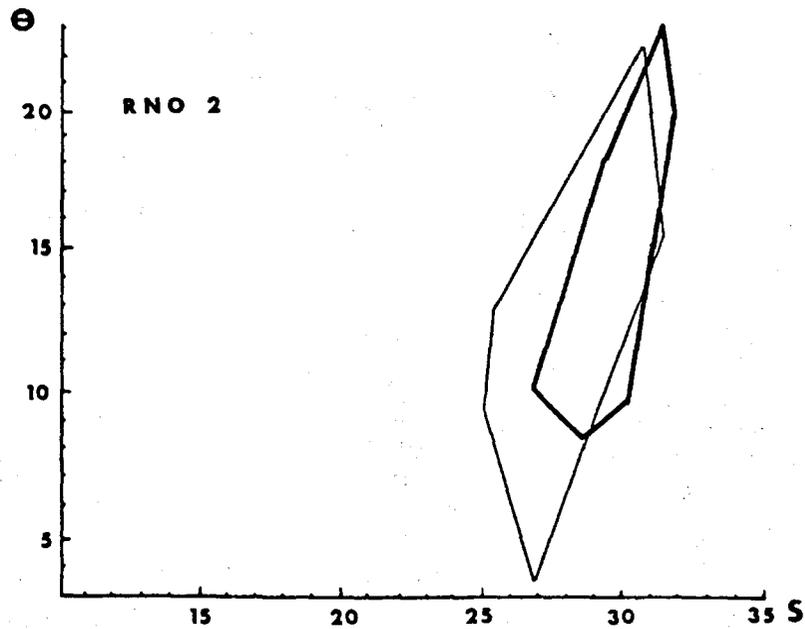
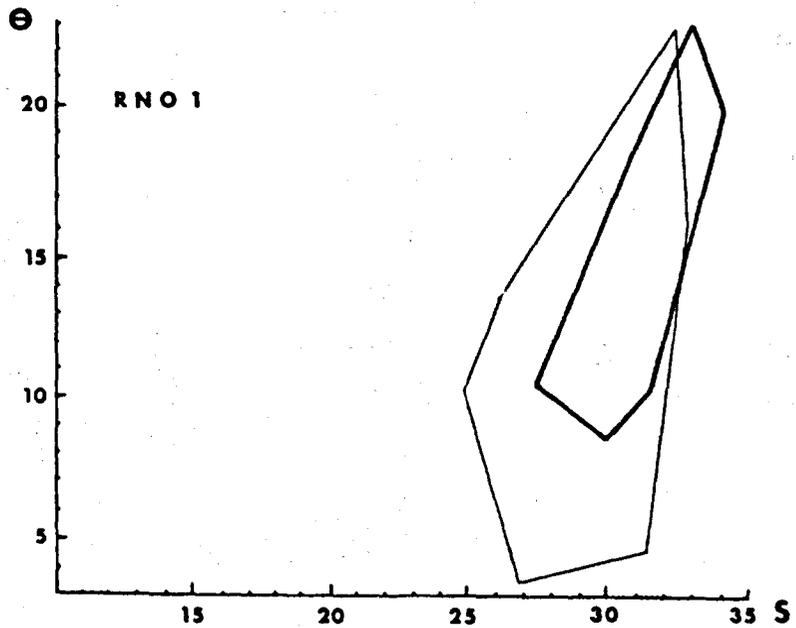
1978

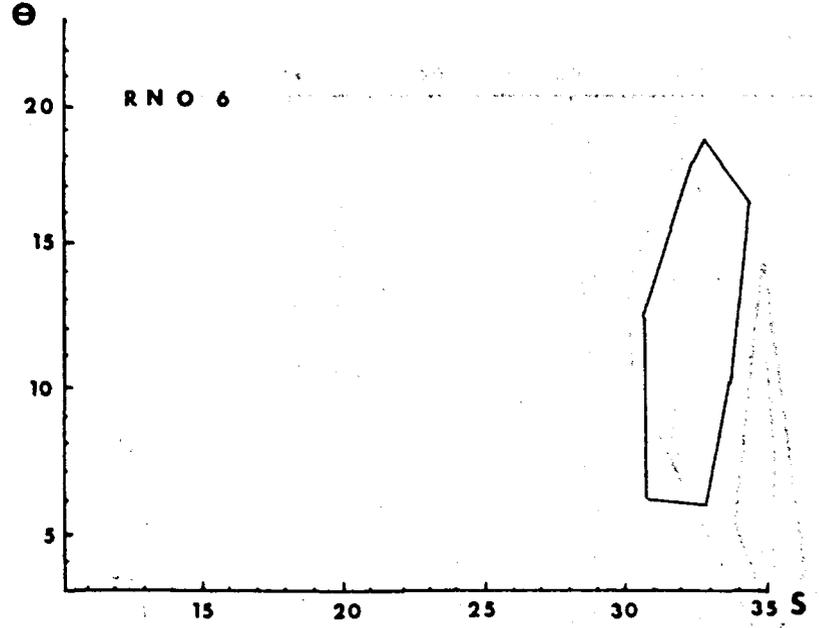
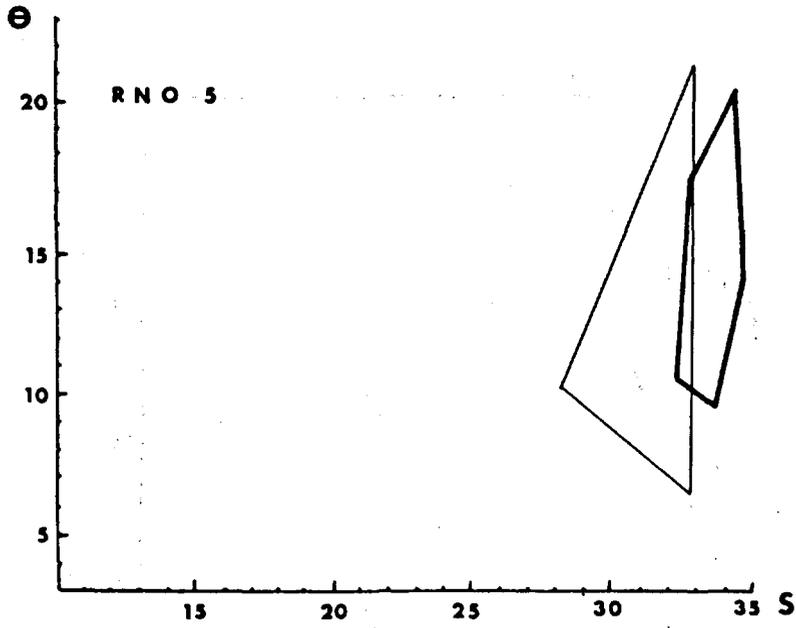
Planche 15



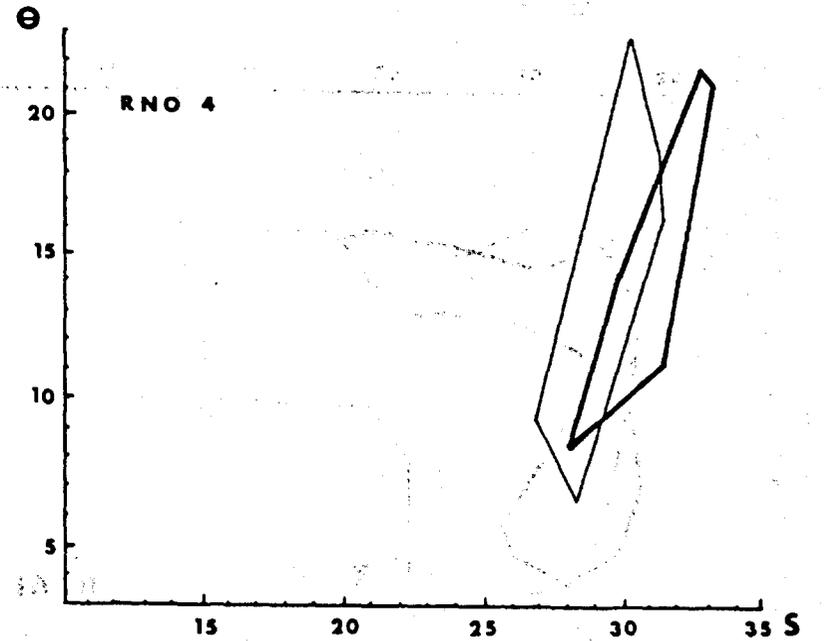
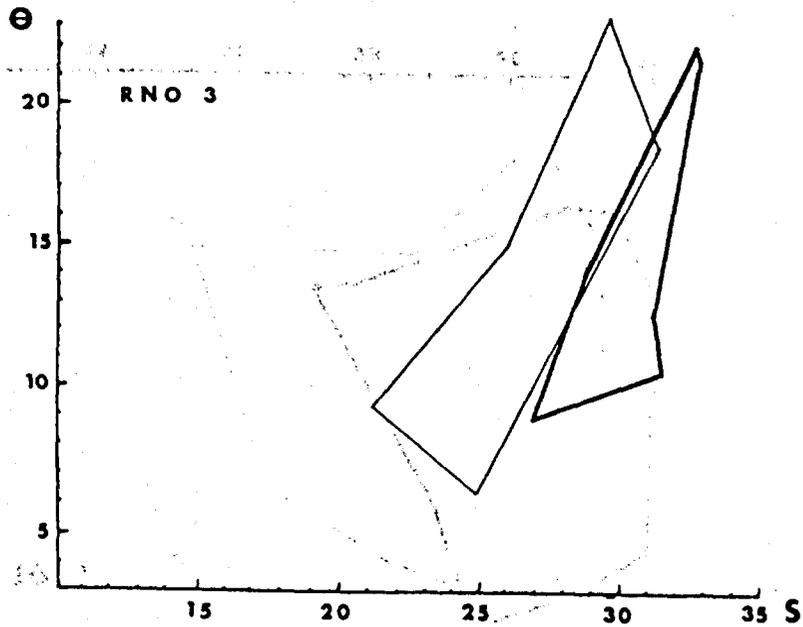
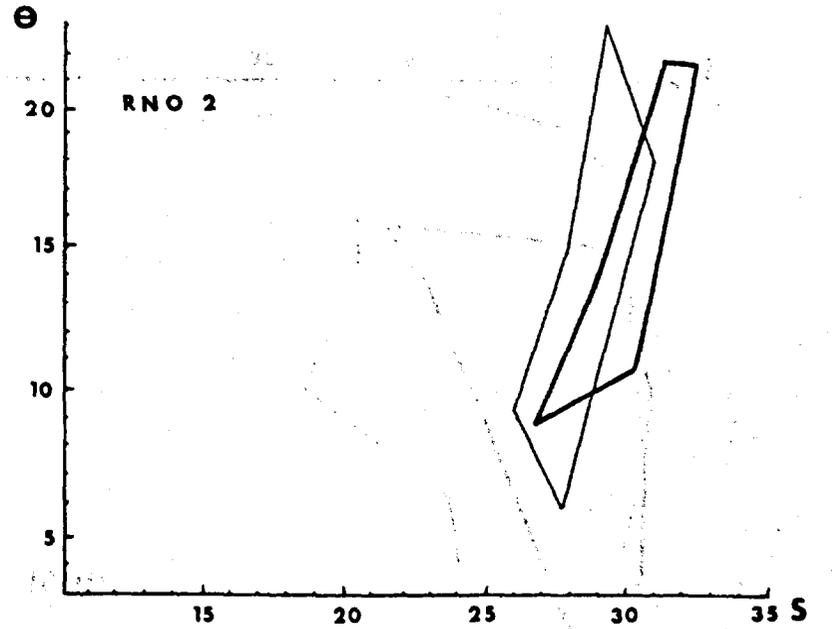
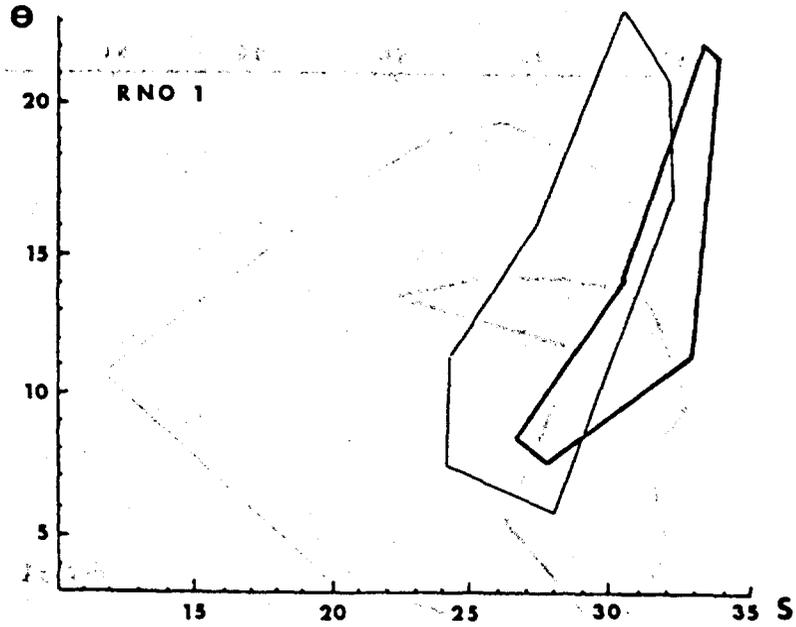


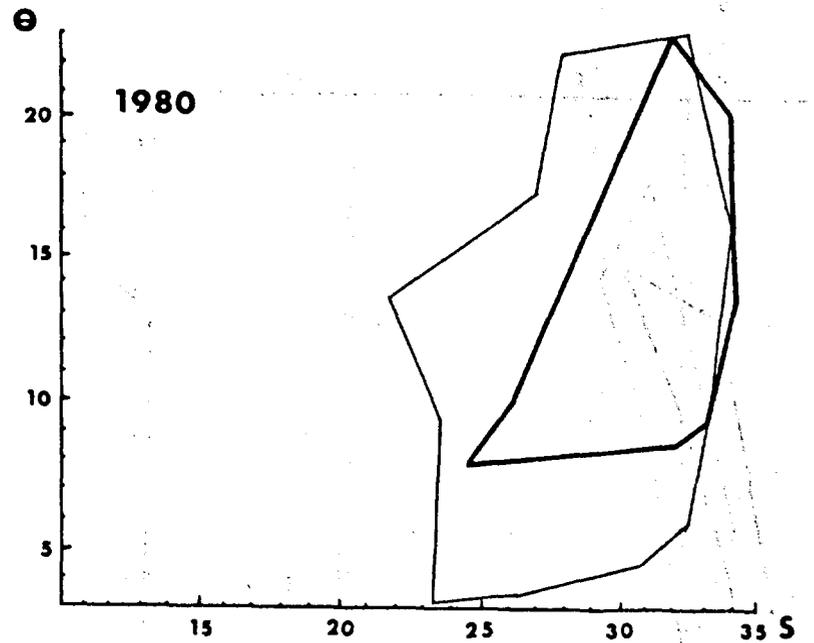
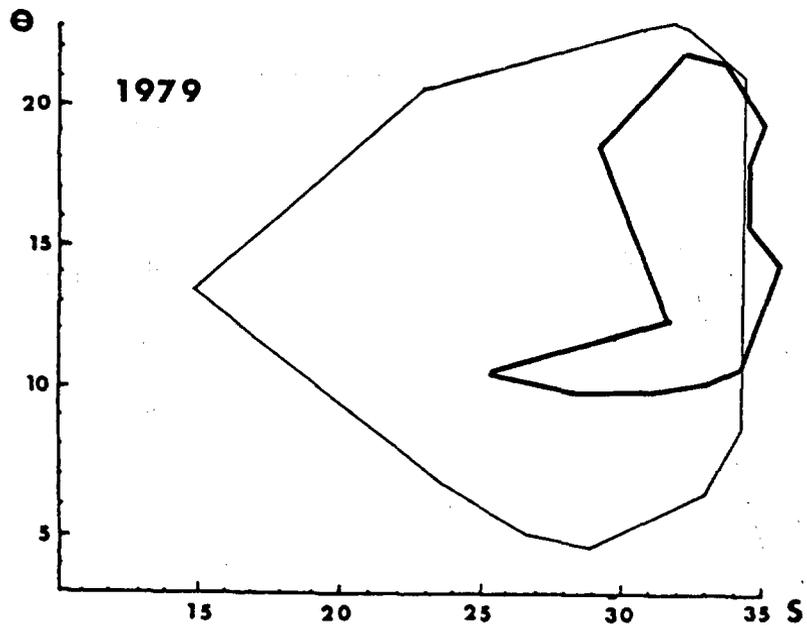
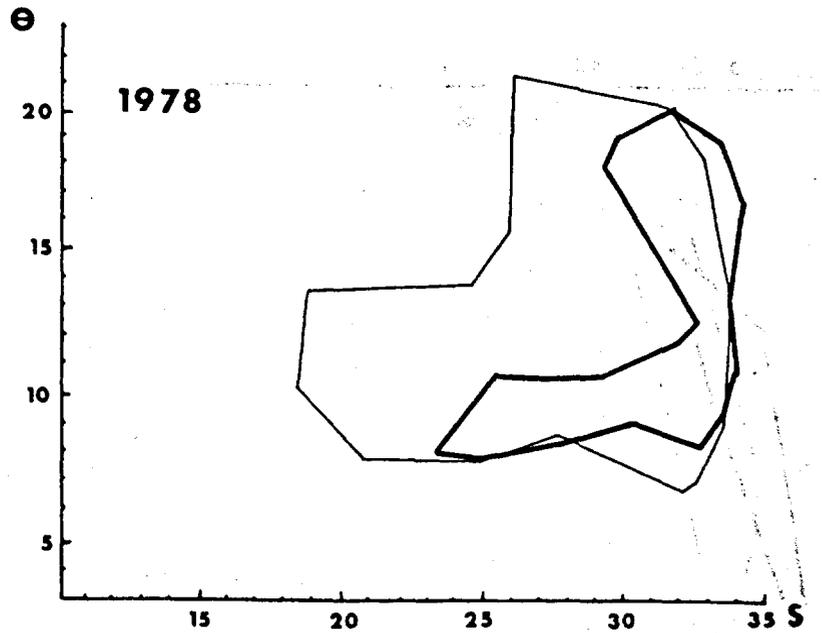
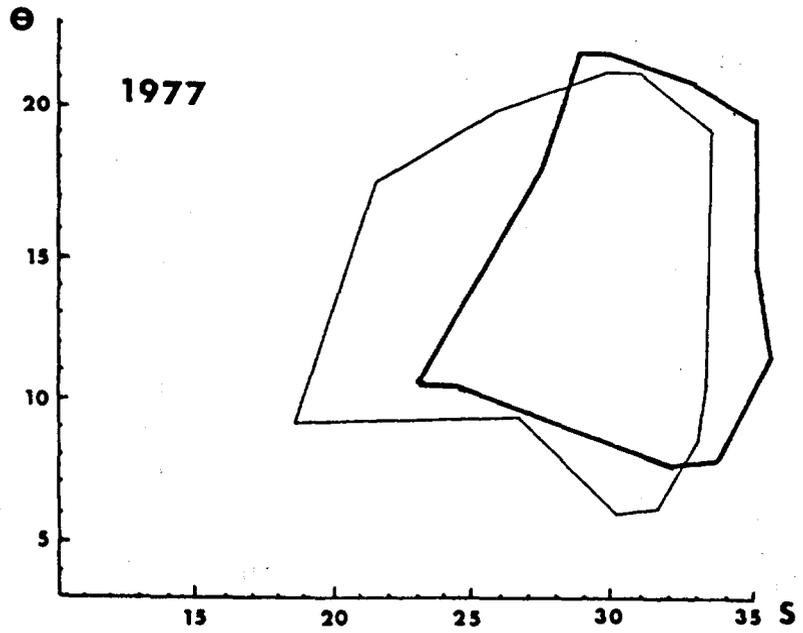
1979





1980





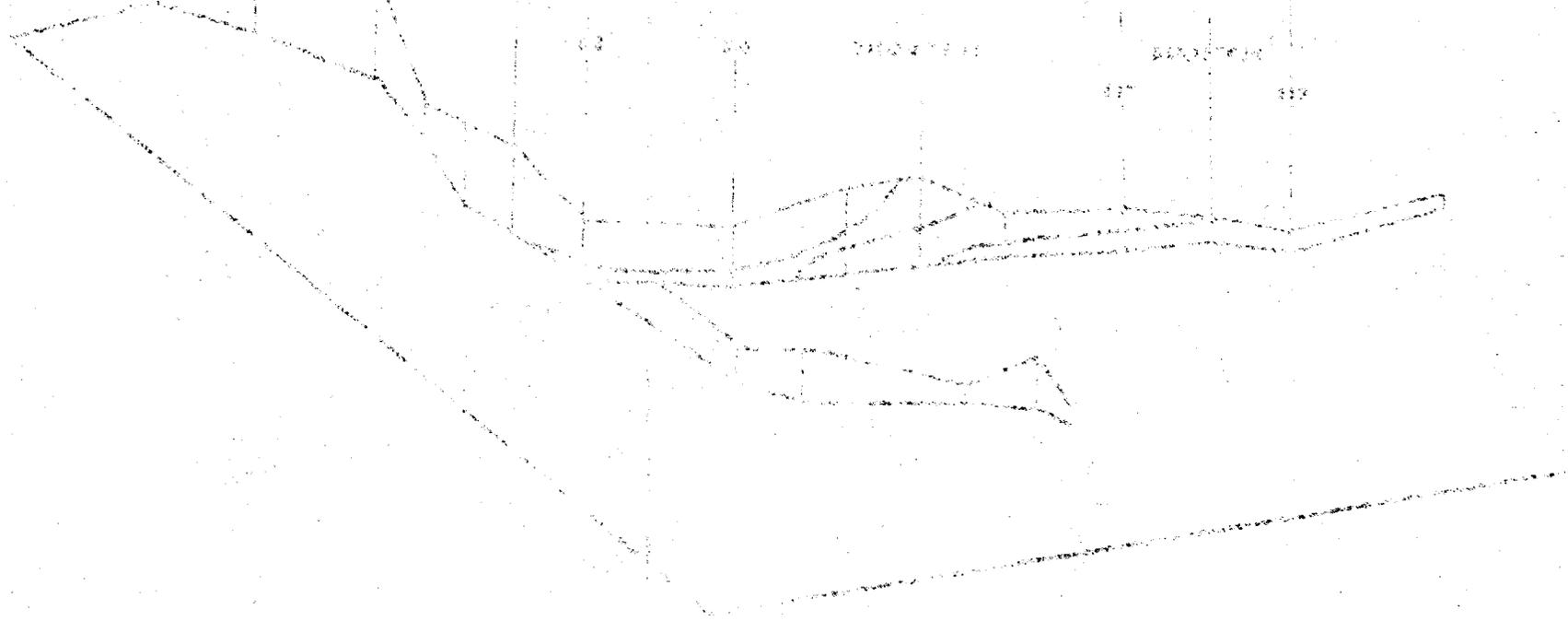
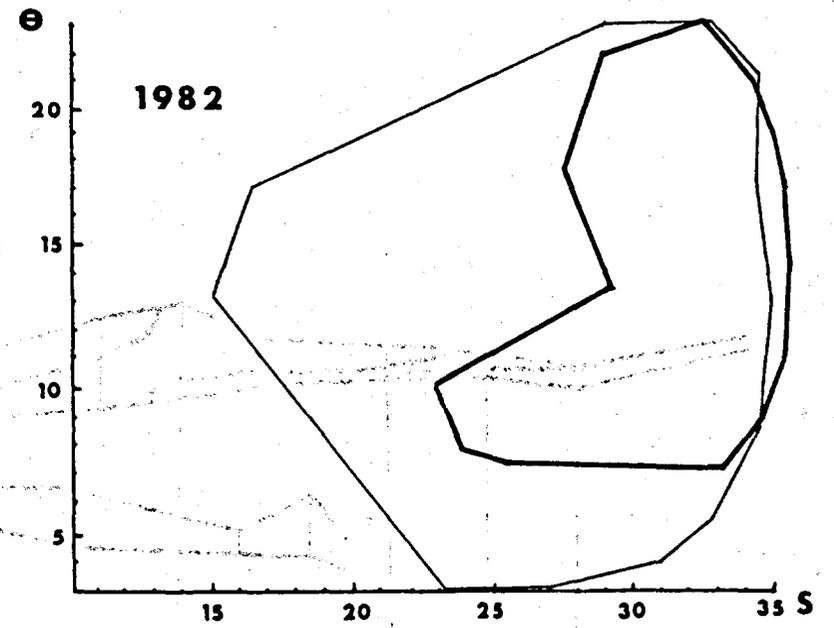
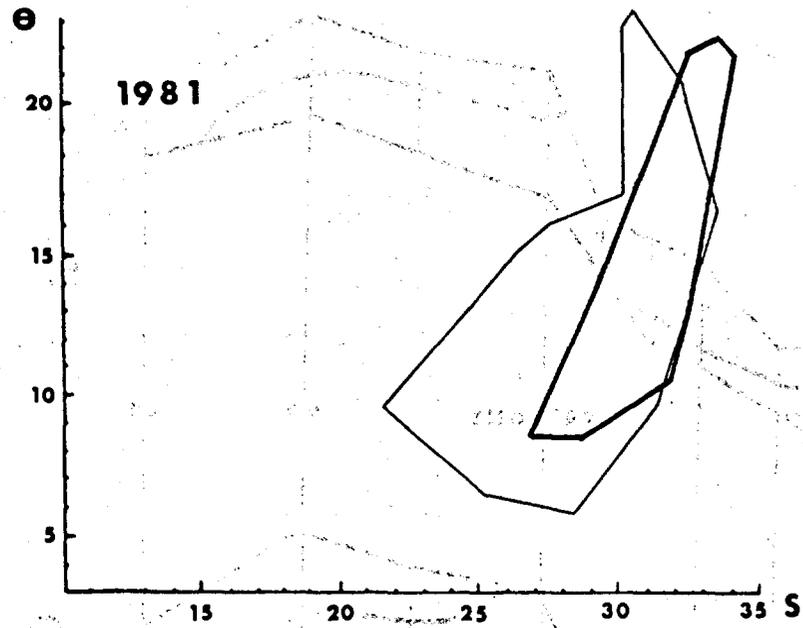
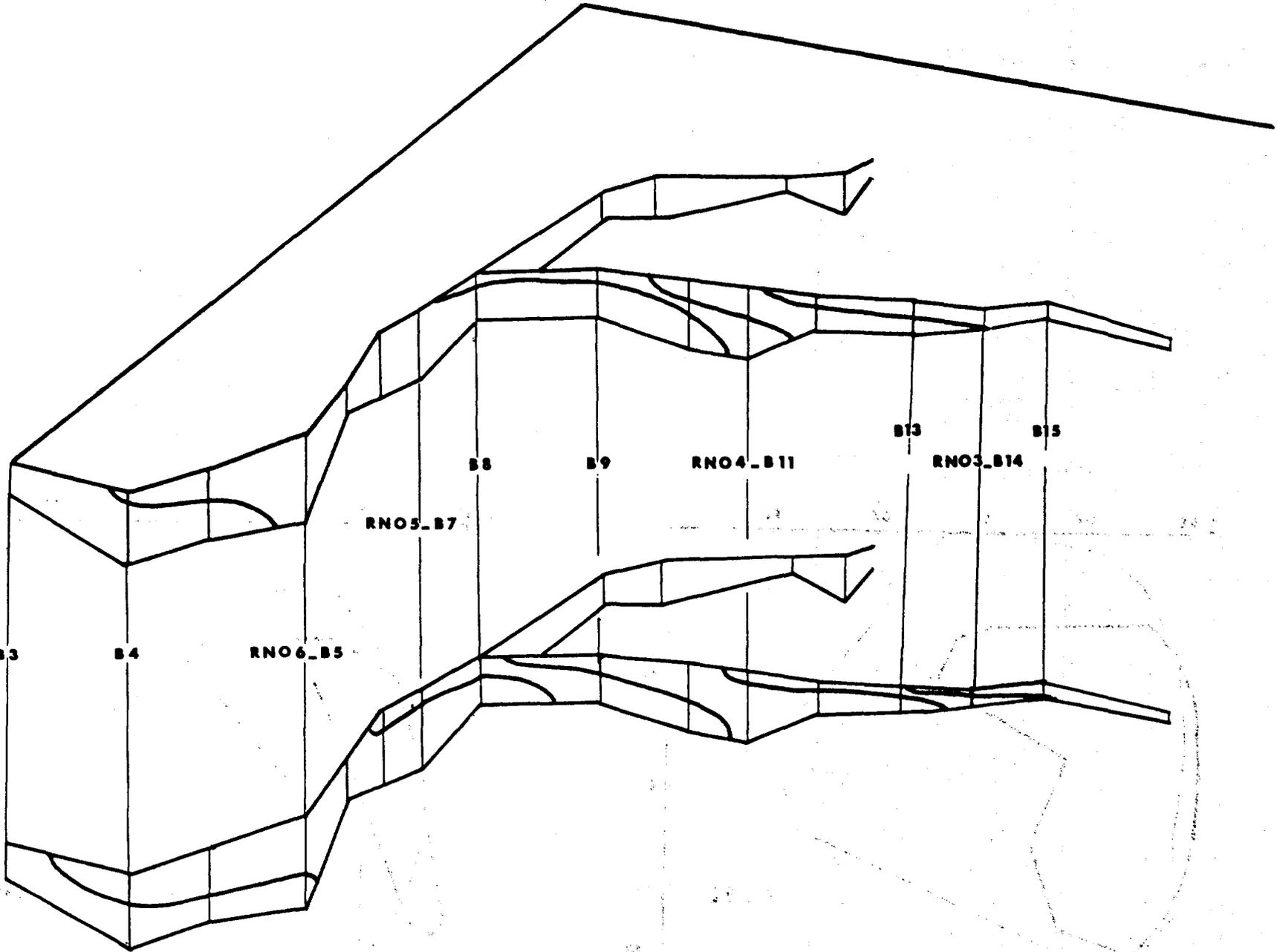


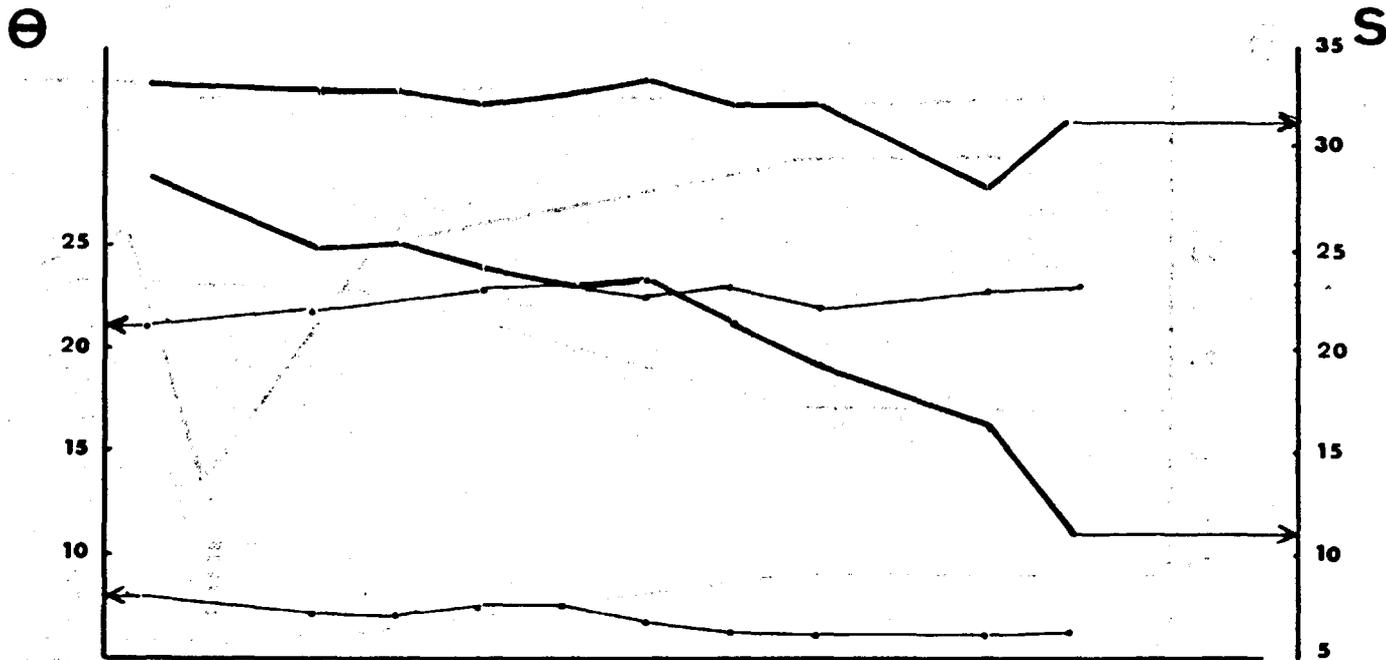
Planche 22



①

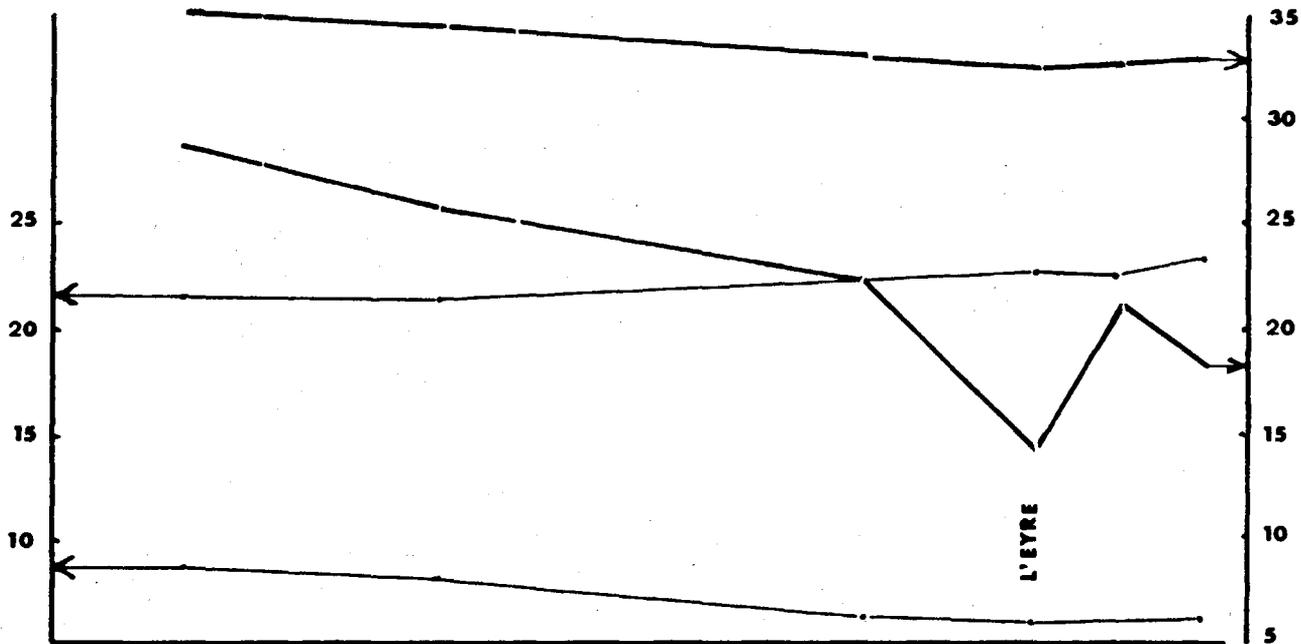
②

Planche 23



1971

OCEAN ← RNO 6 5 4 3 2 1



1977

Planche 24

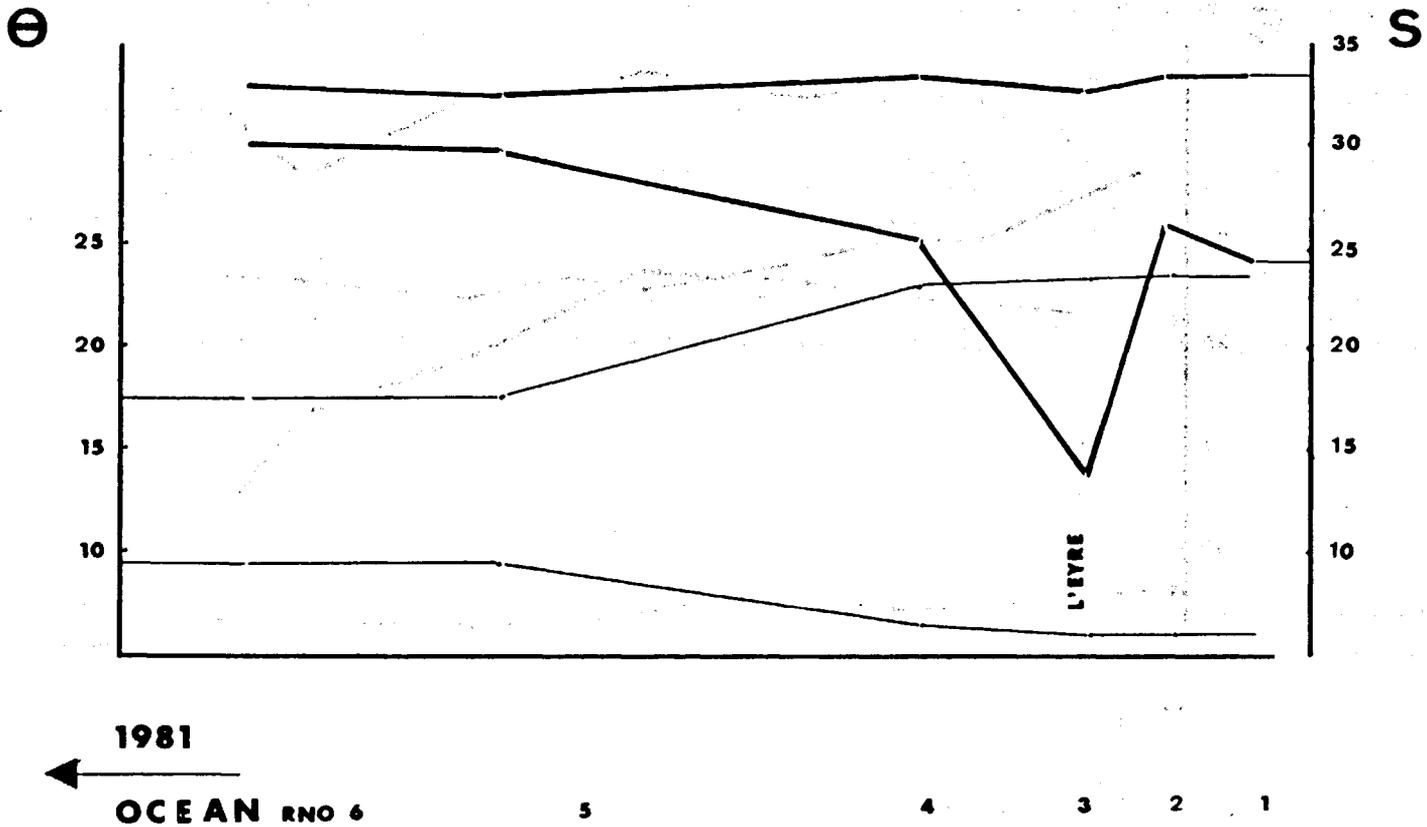


Planche 25

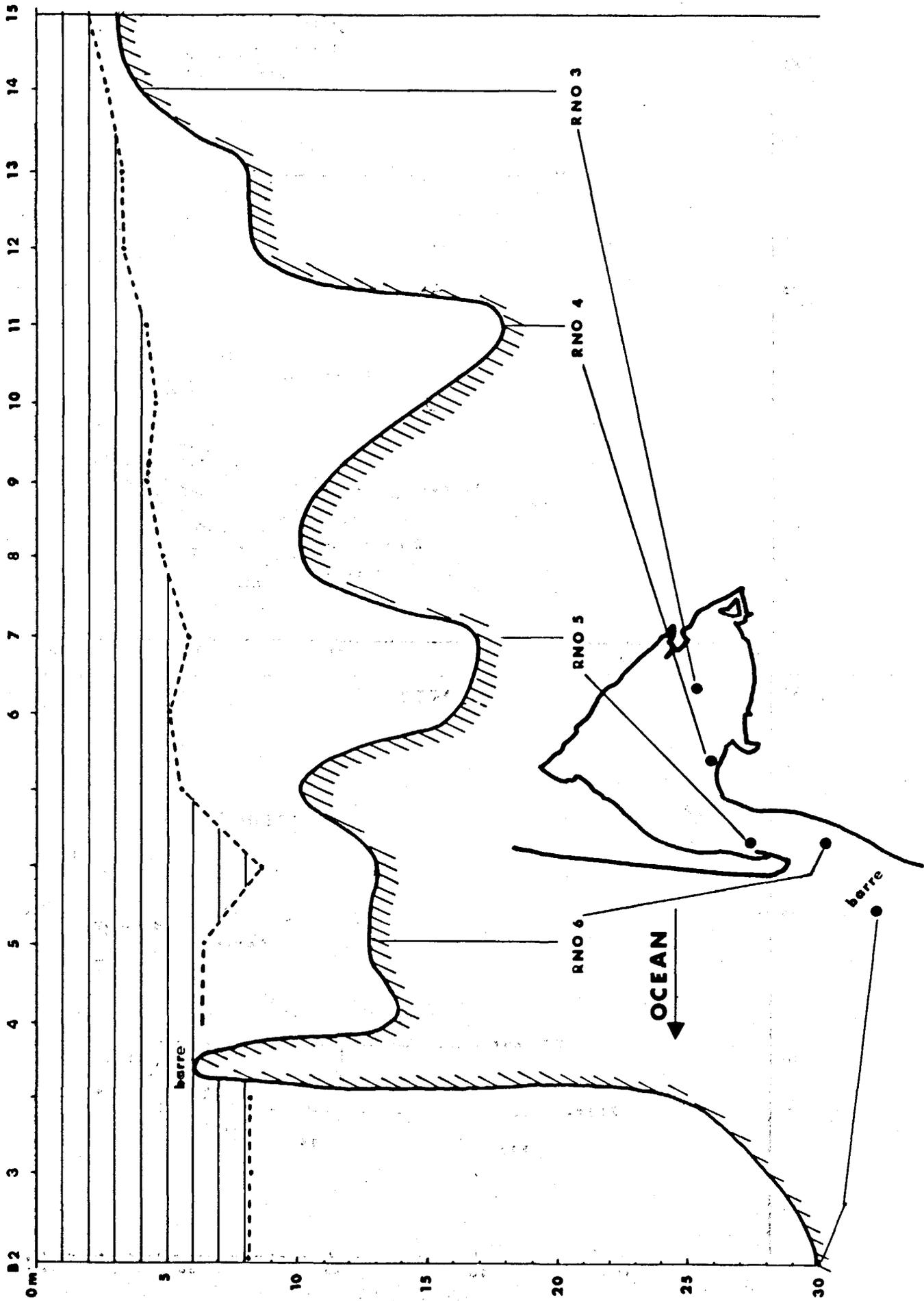
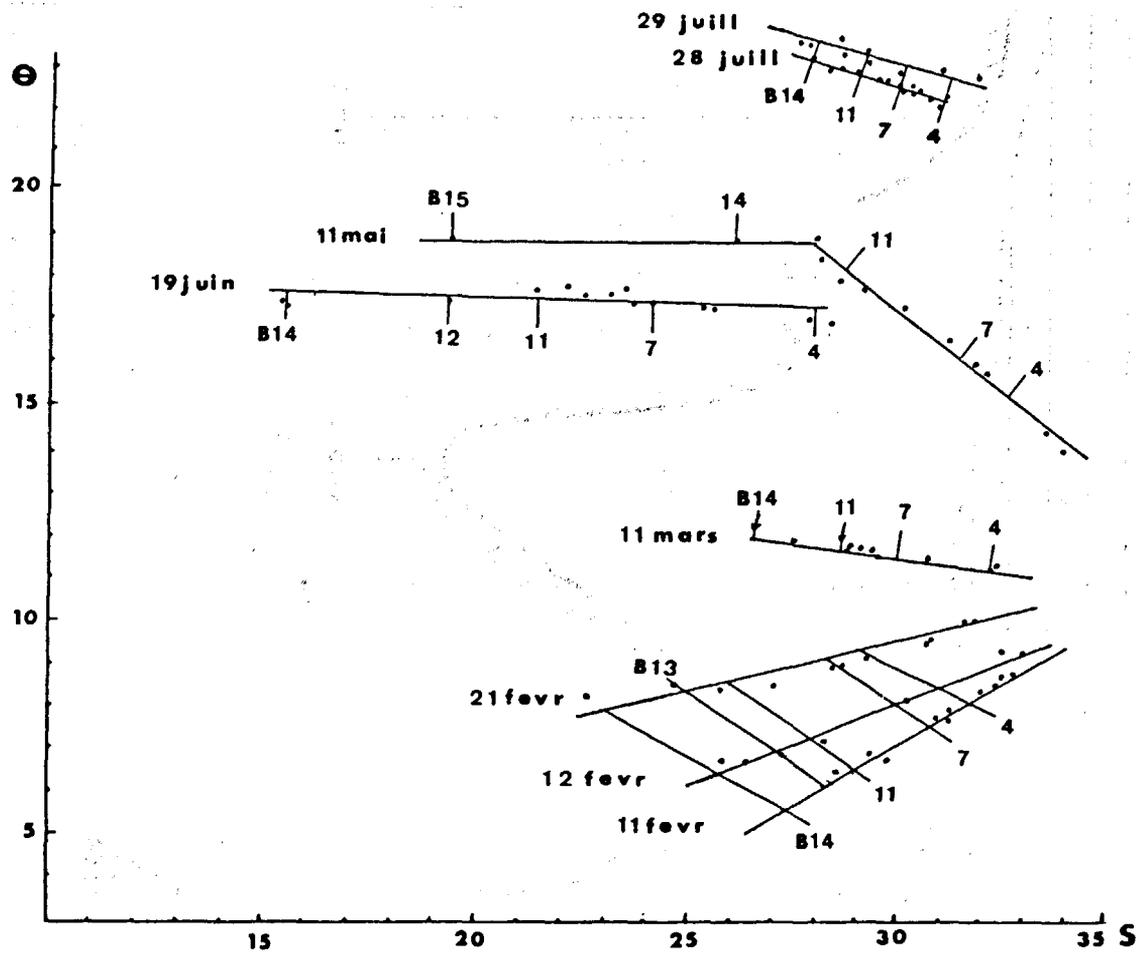
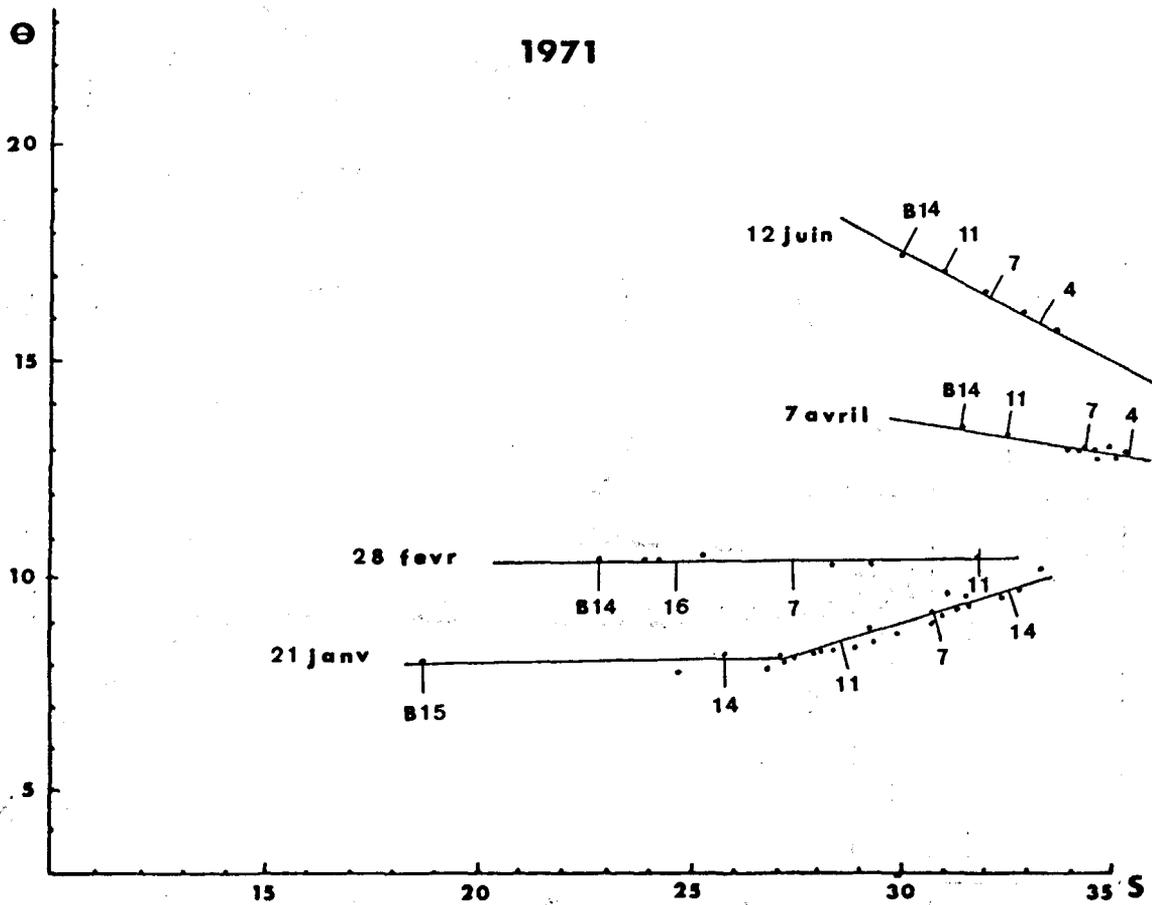


Planche 26

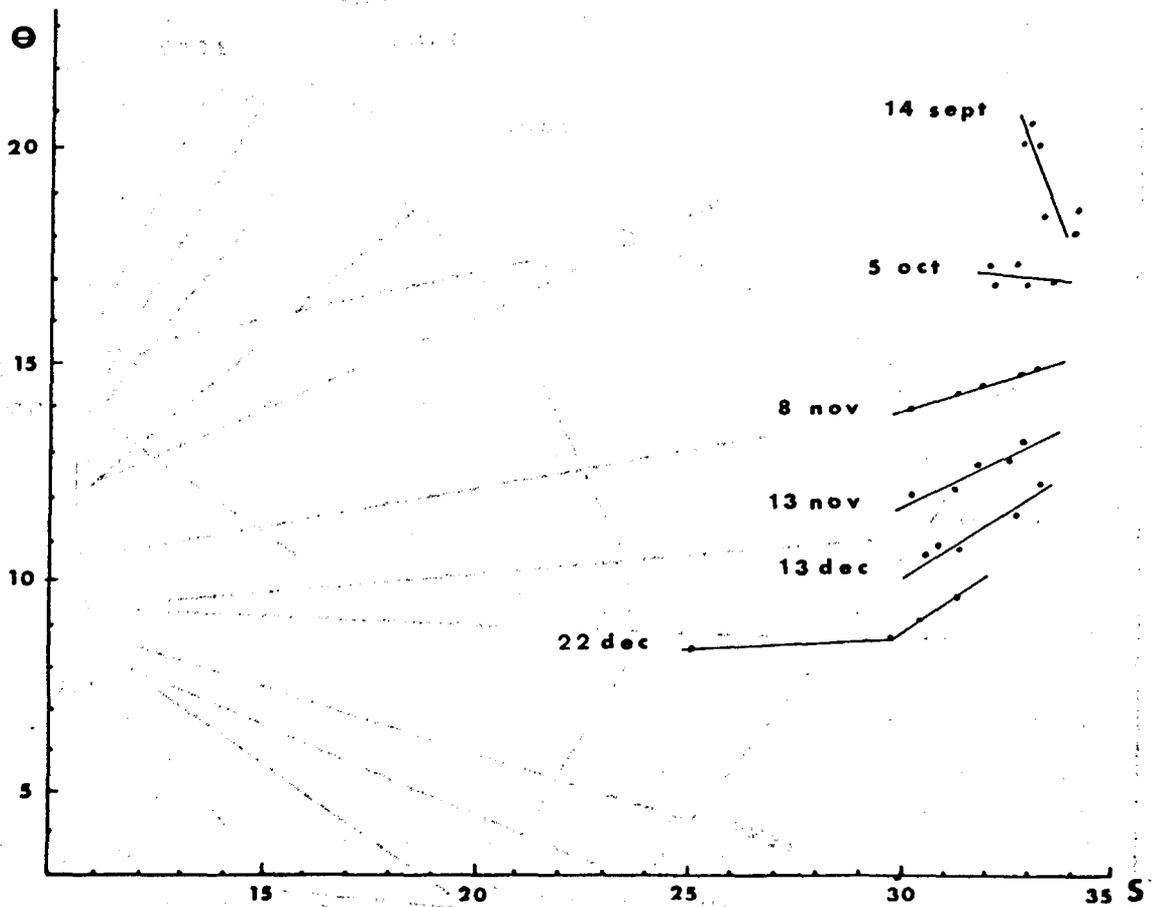
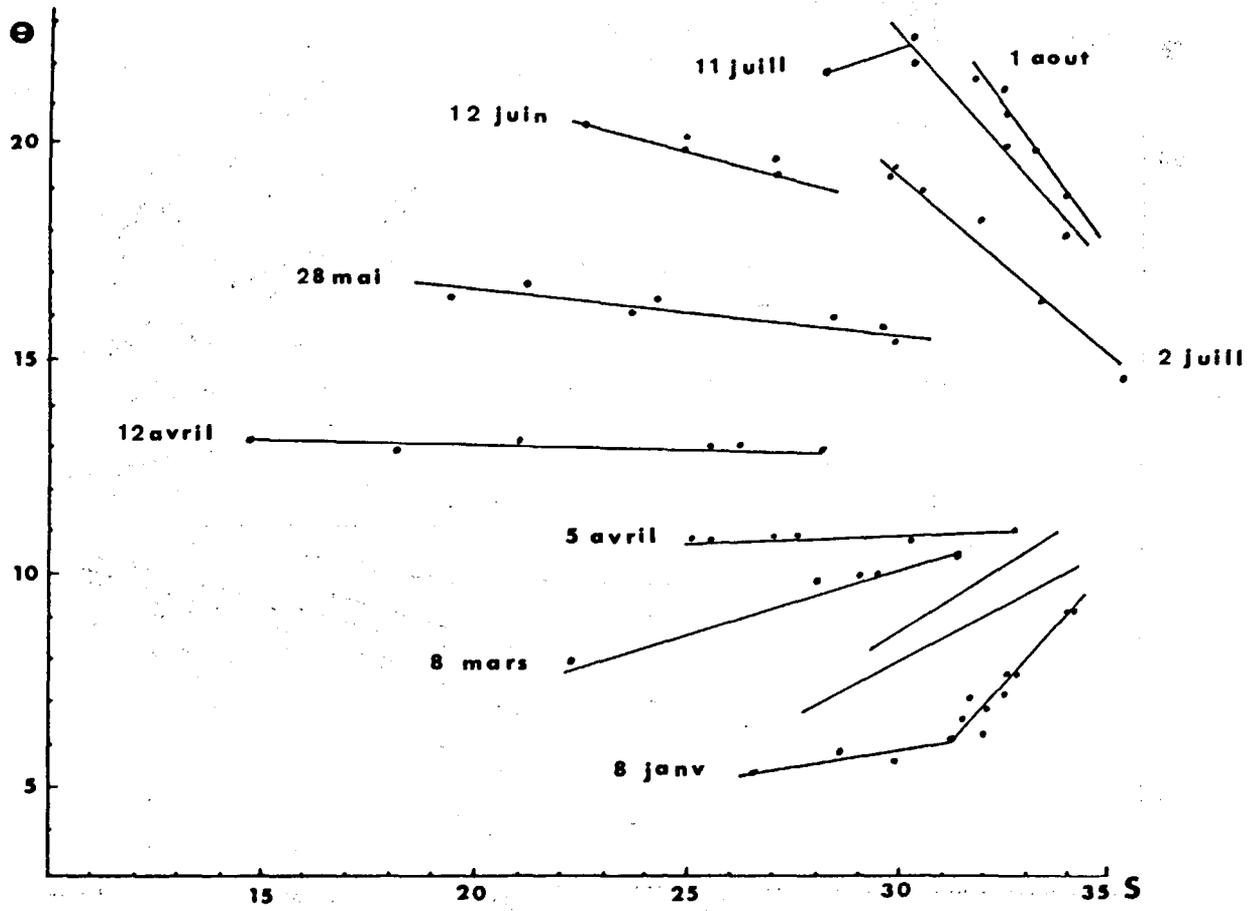


1971



1972

Planche 27



1979

Planche 28

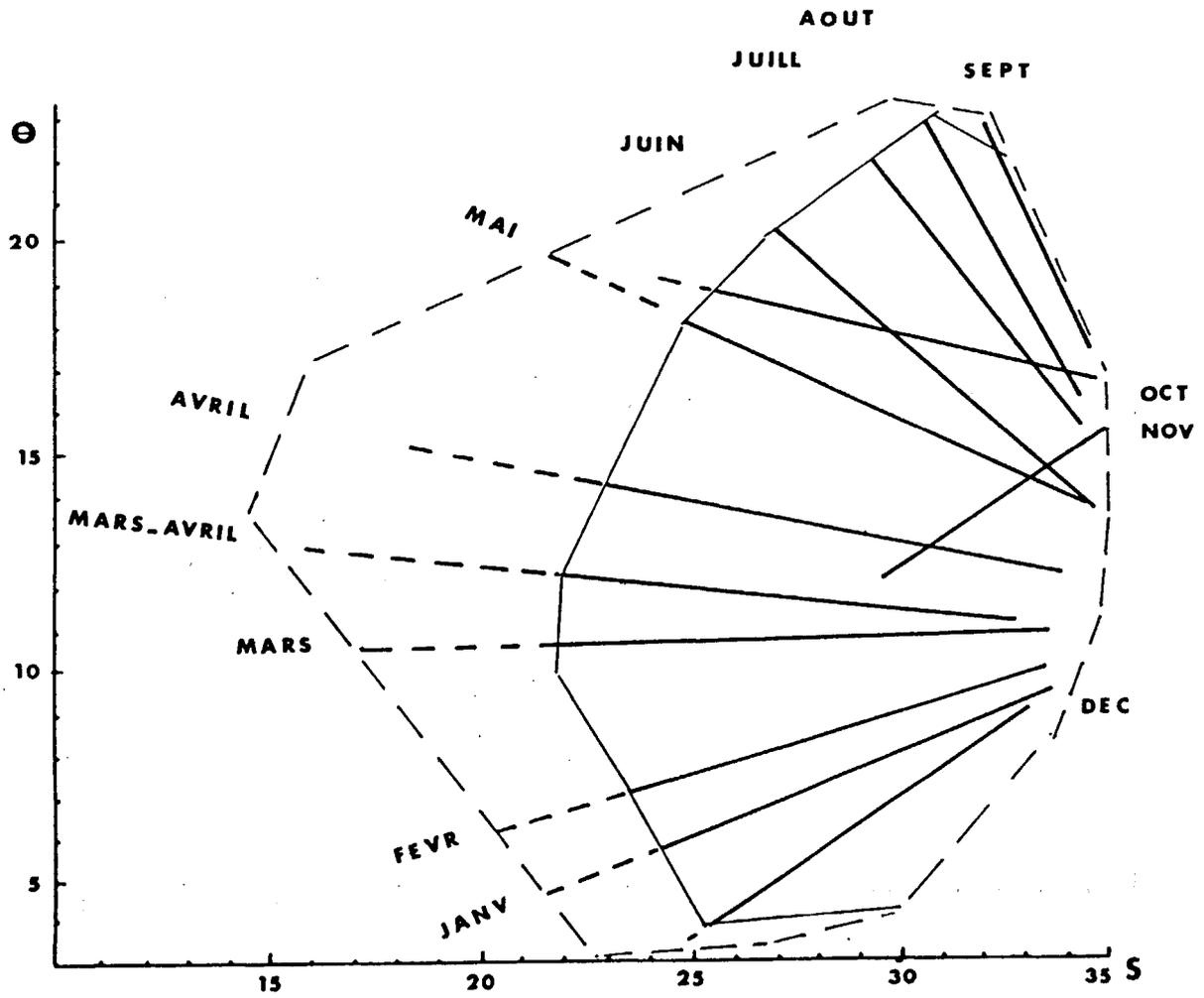
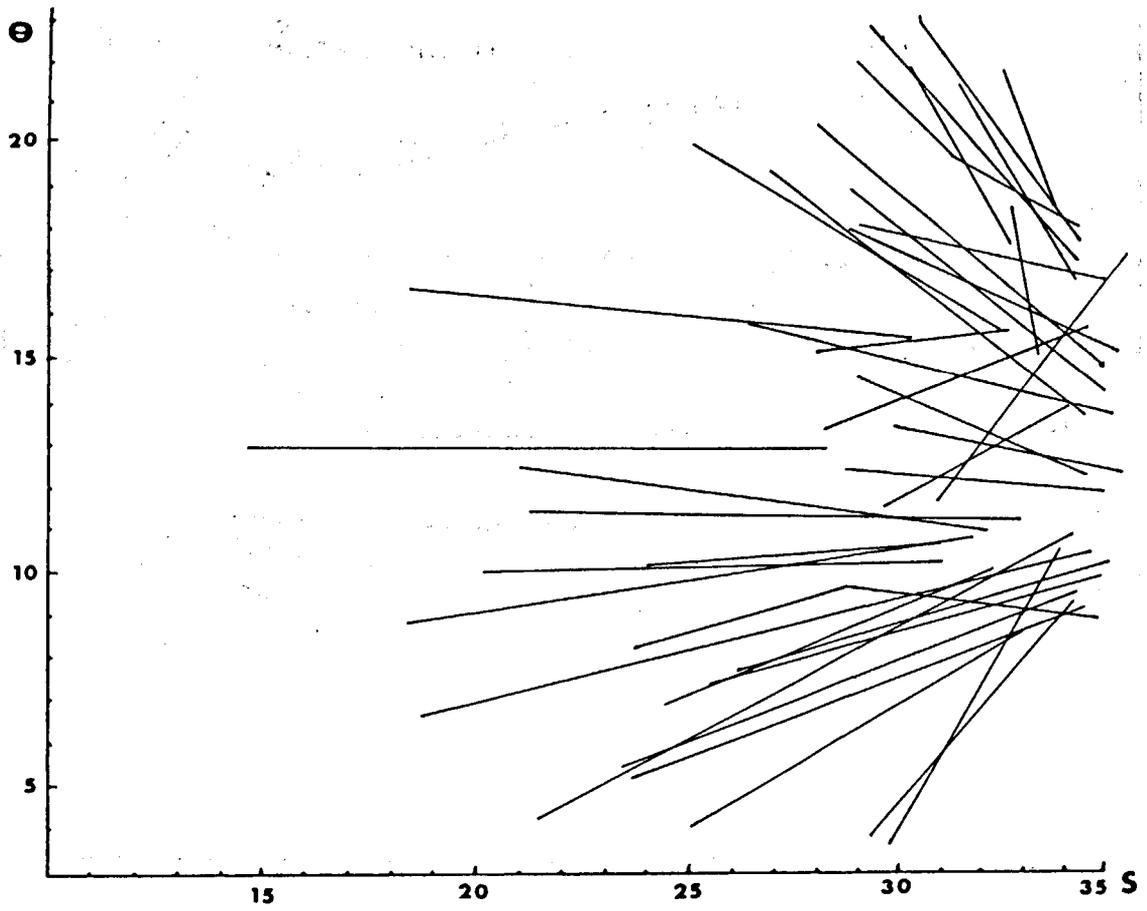


Planche 29

θ 25

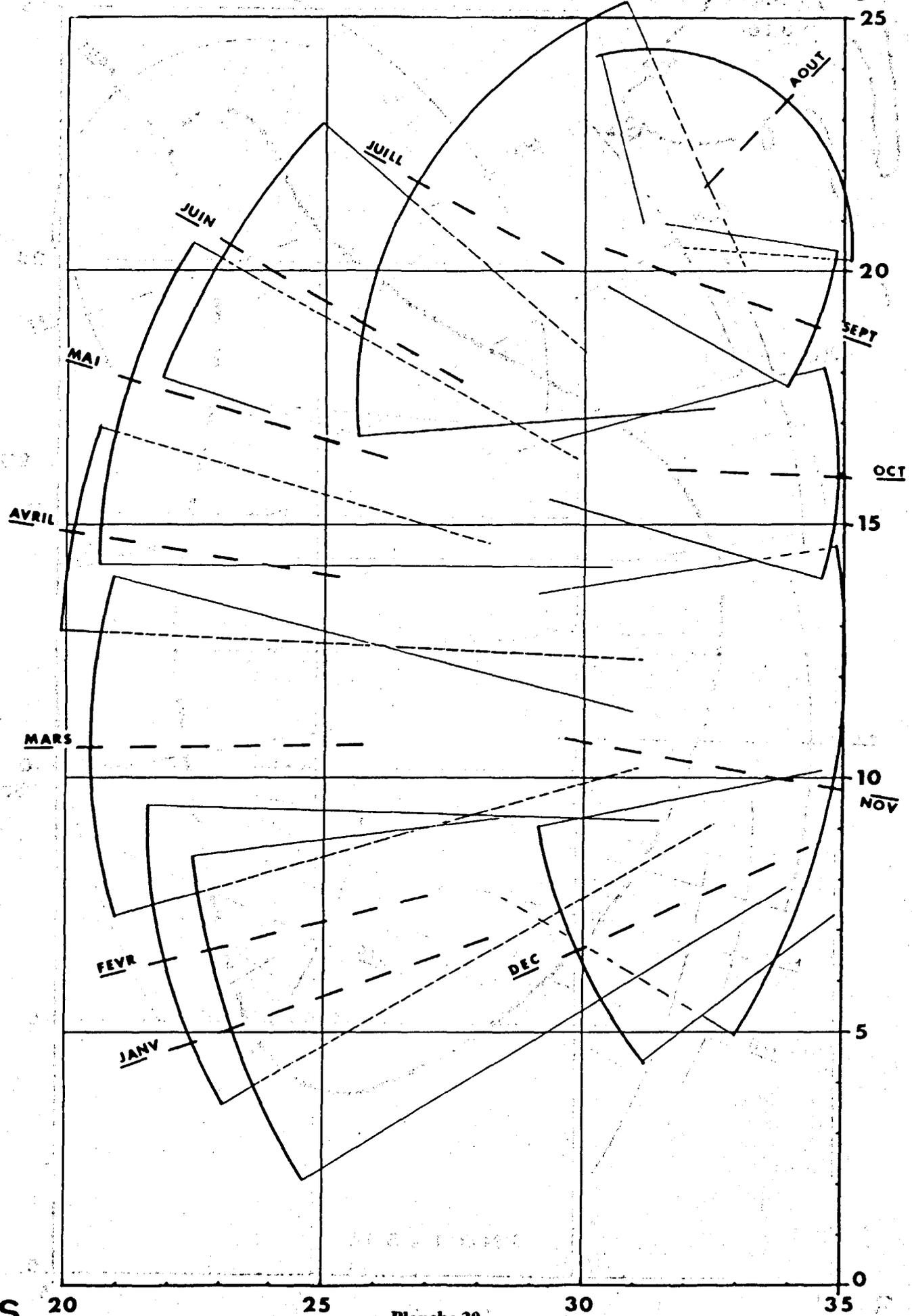
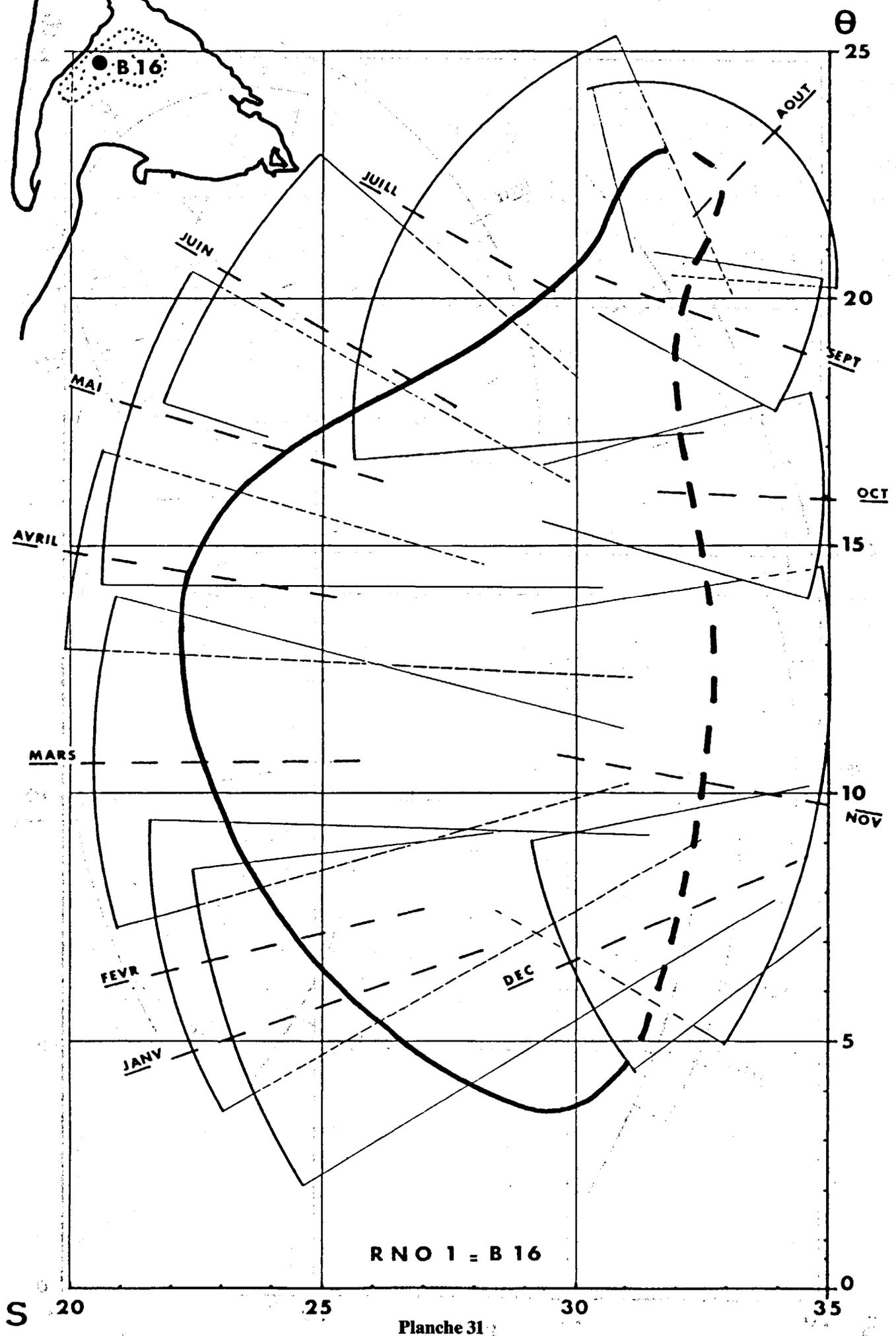
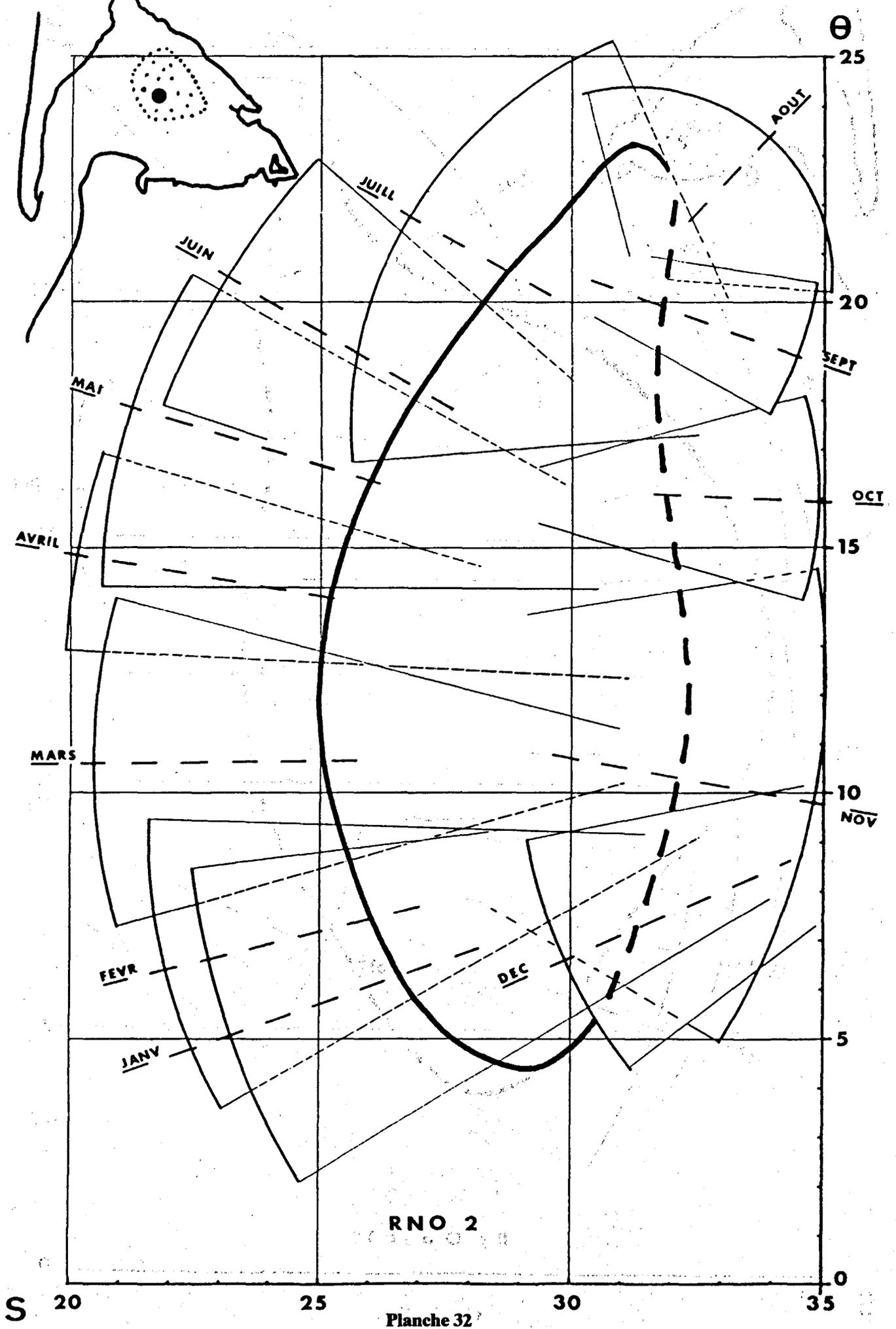


Planche 30



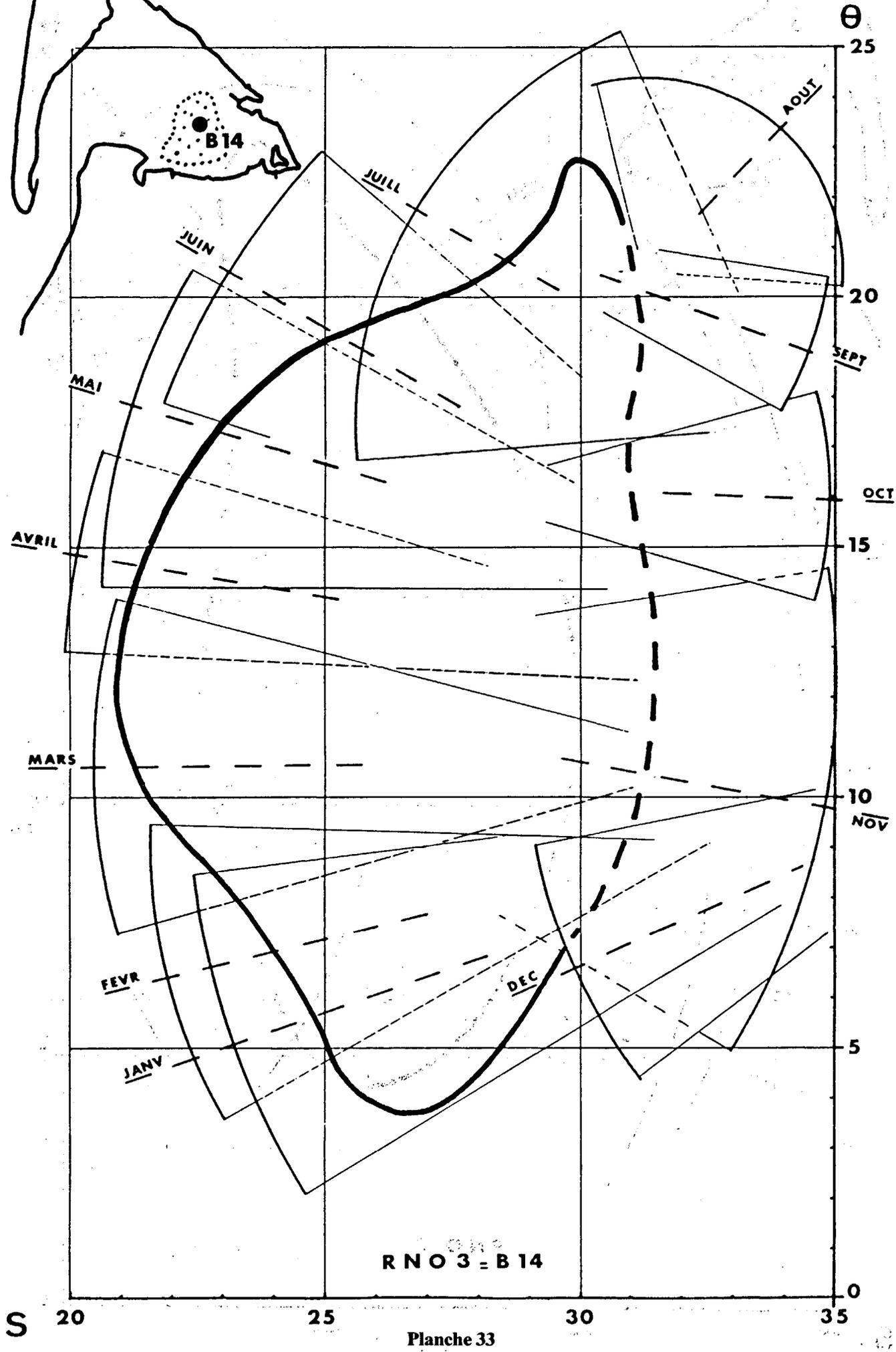
RNO 1 = B 16

Planche 31



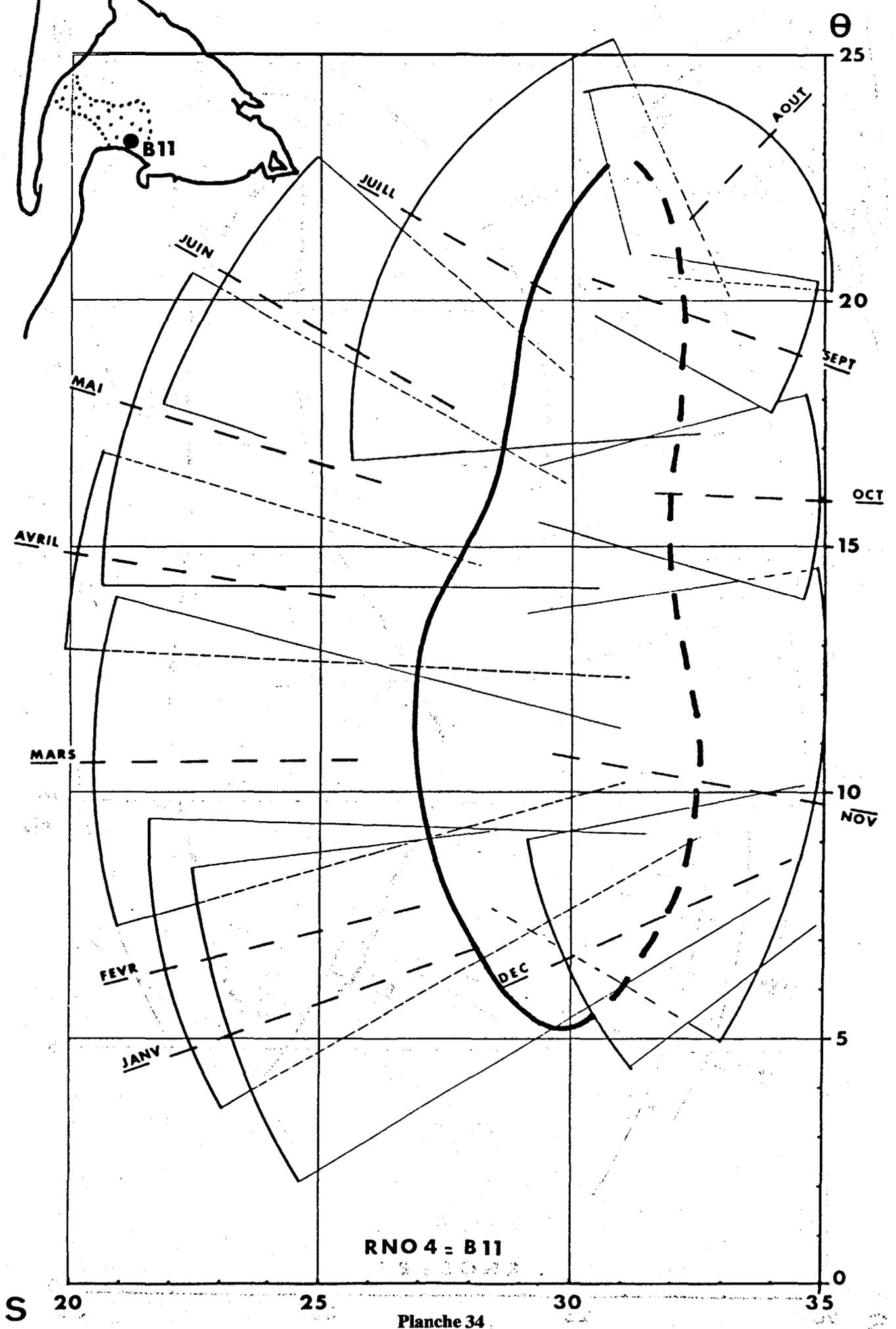
RNO 2

Planche 32



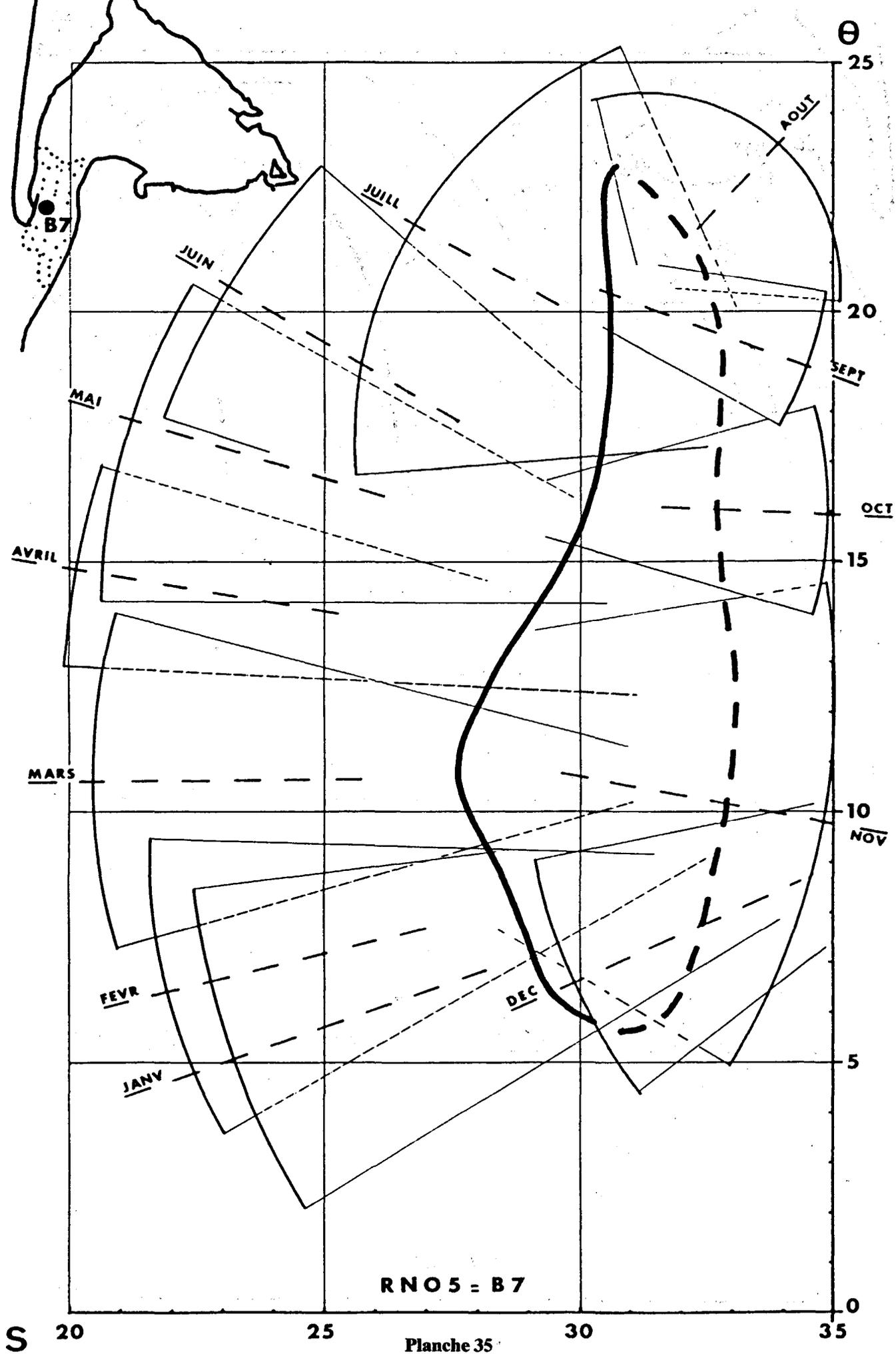
RNO 3 - B 14

Planche 33



RNO 4 = B11

Planche 34



RNO 5 - B 7

Planche 35

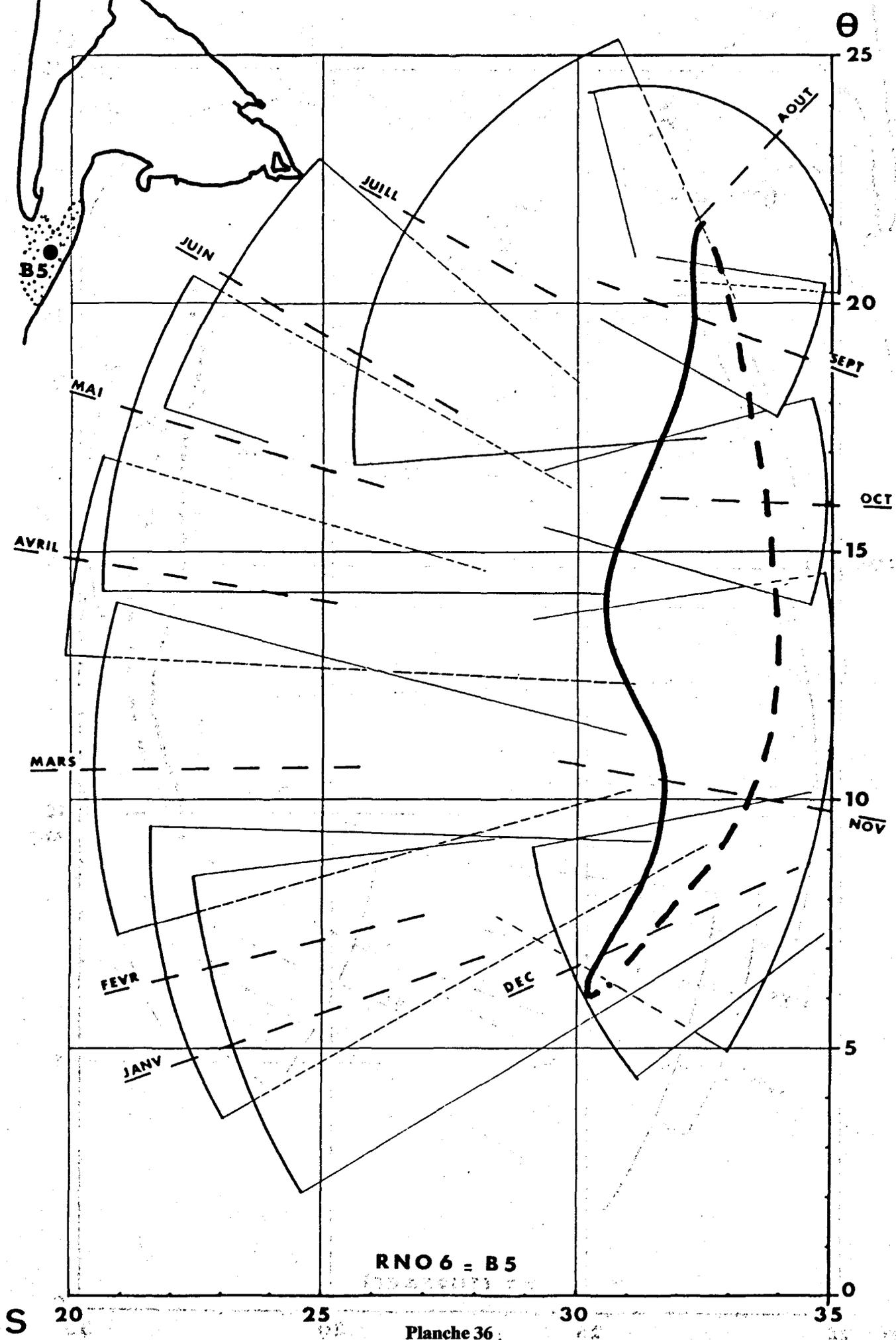
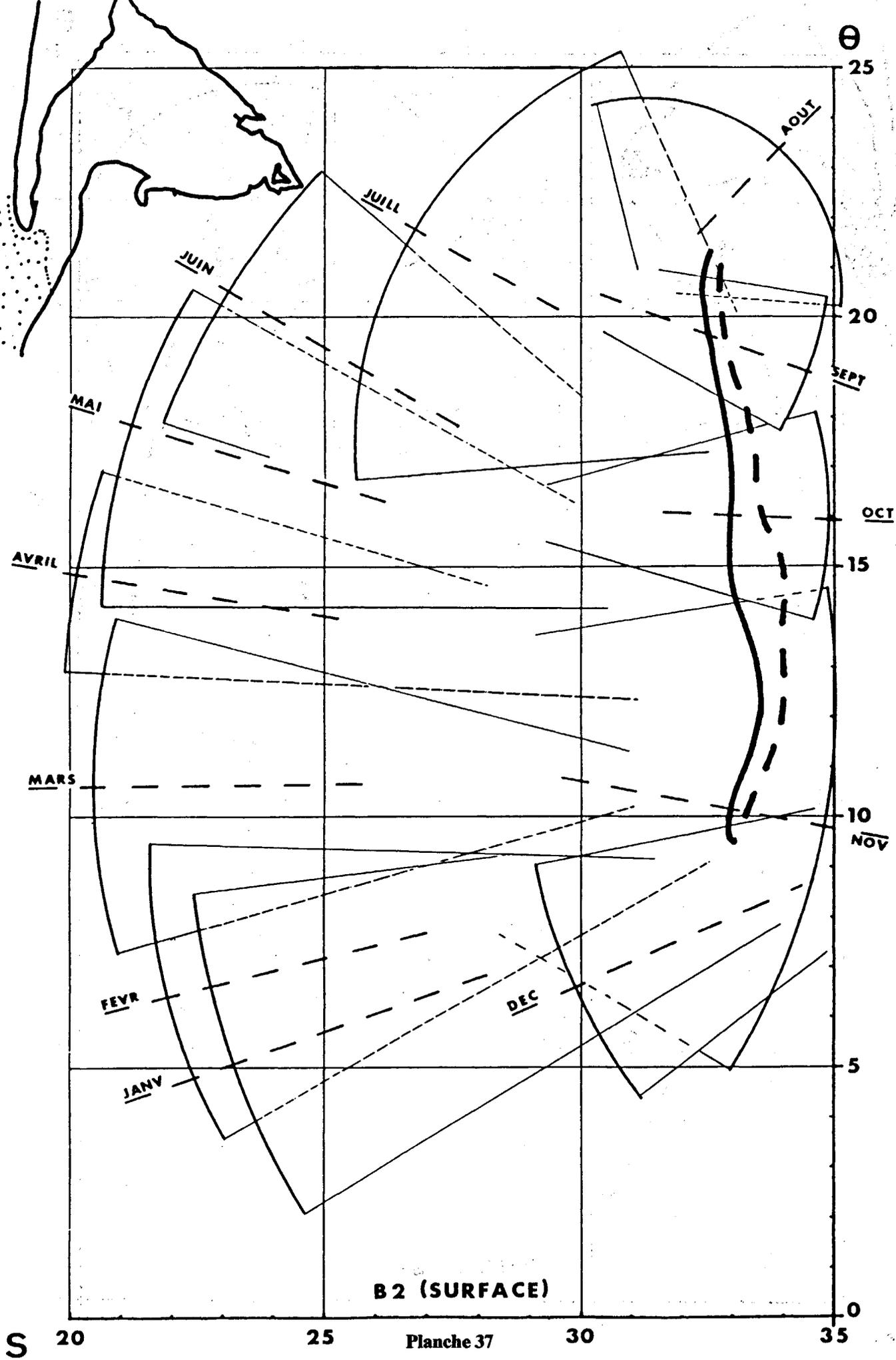
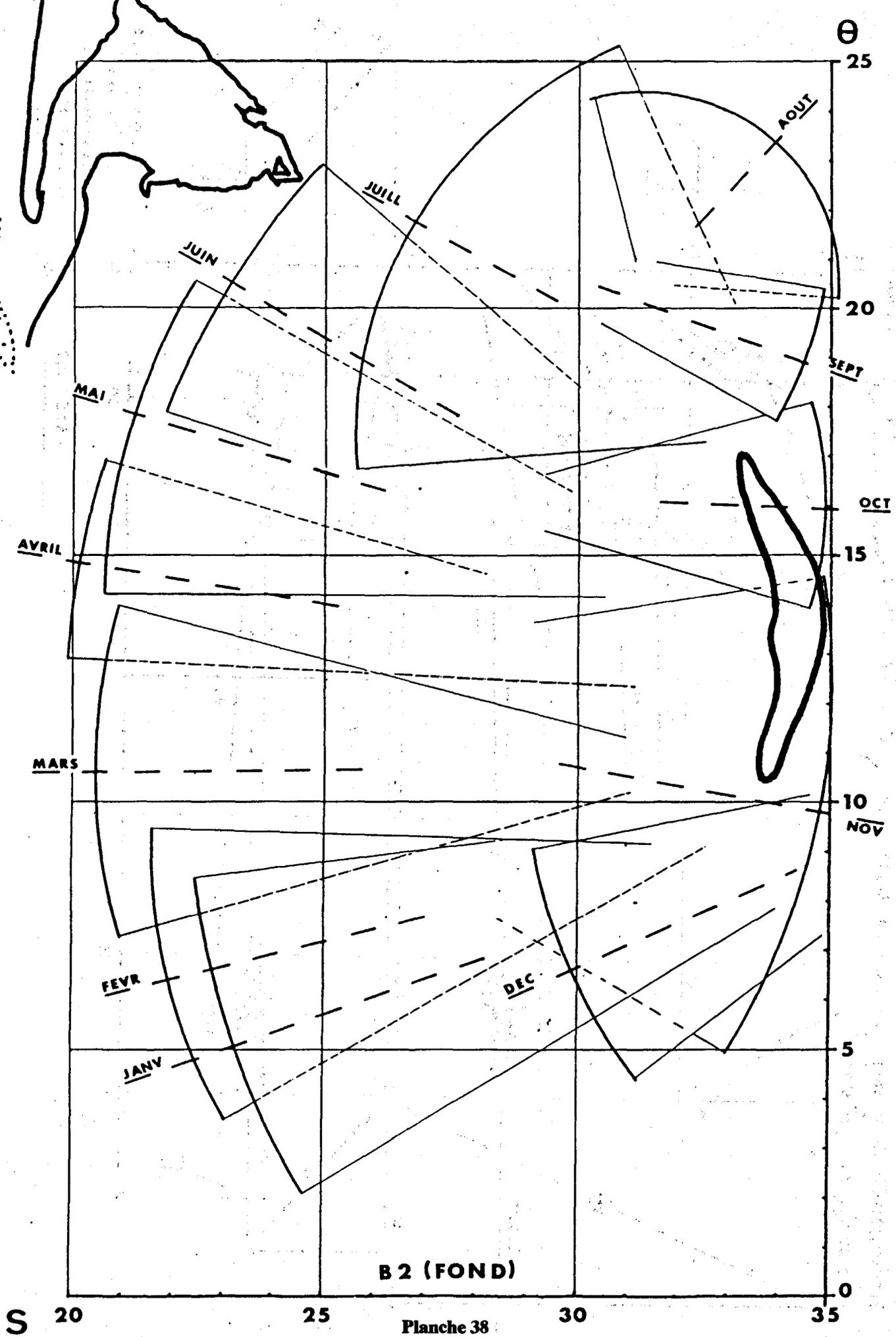


Planche 36





Homogénéisation des eaux de la baie par chute des S, inf. à (été) b1 hiver) et par chute ou augment. des Θ

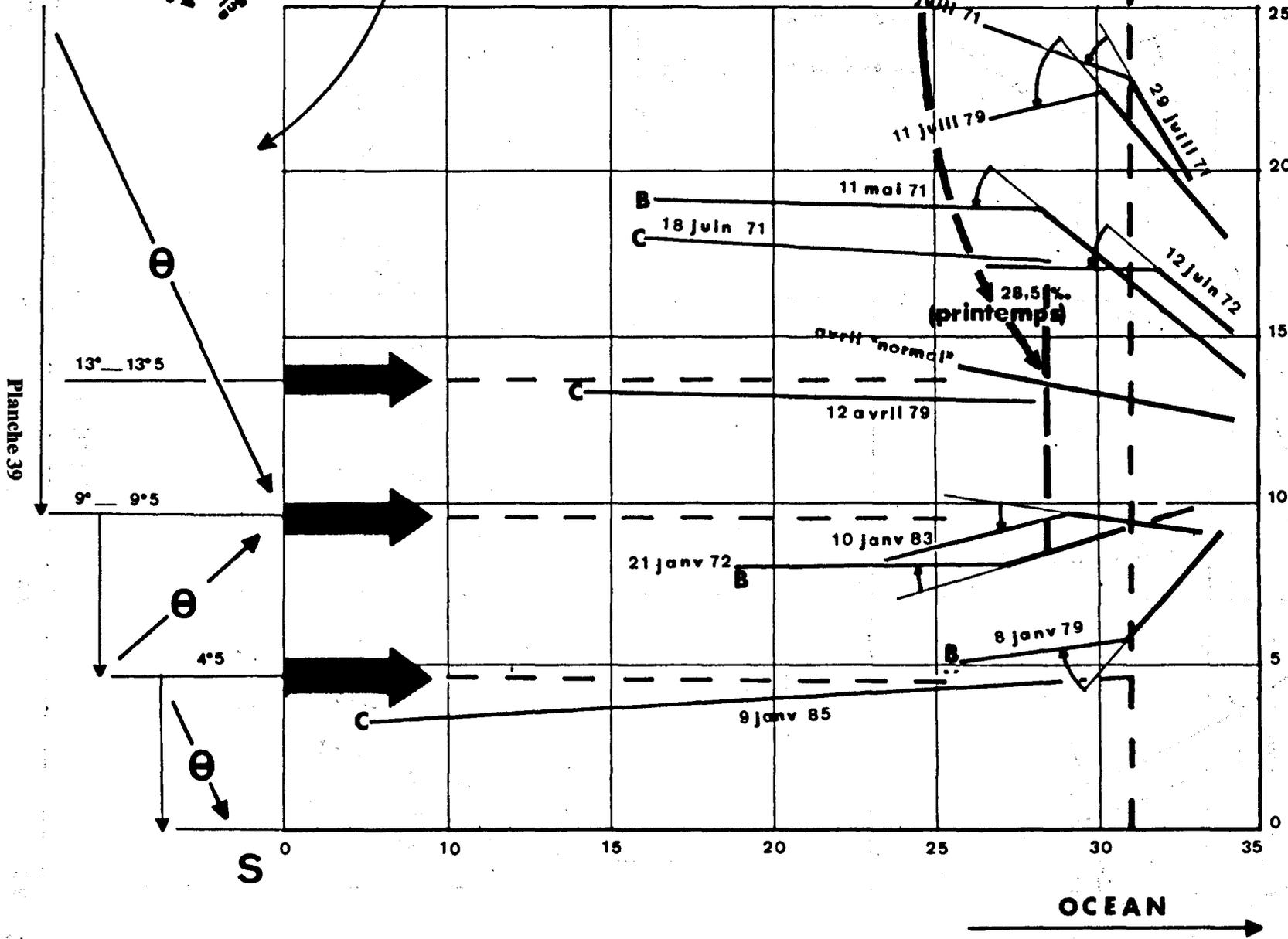


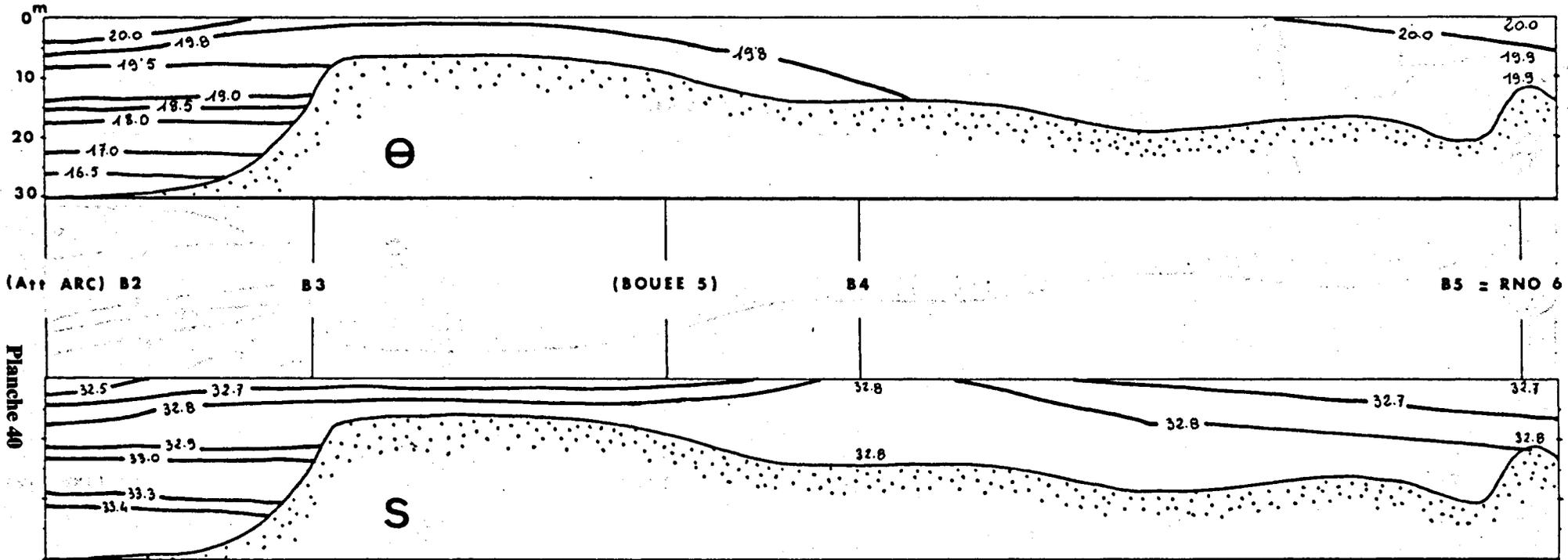
Planche 39

OCEAN

3.10.83

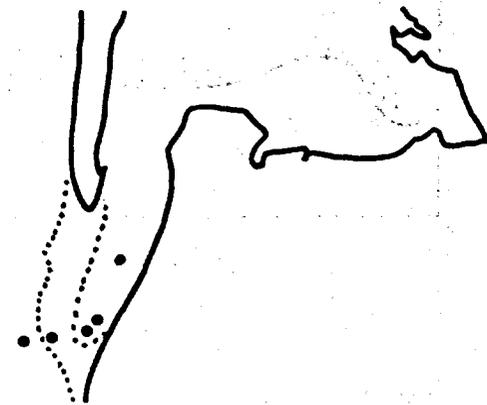
H. M.

COEFF 100



INTERACTIONS OCEAN - BAIE

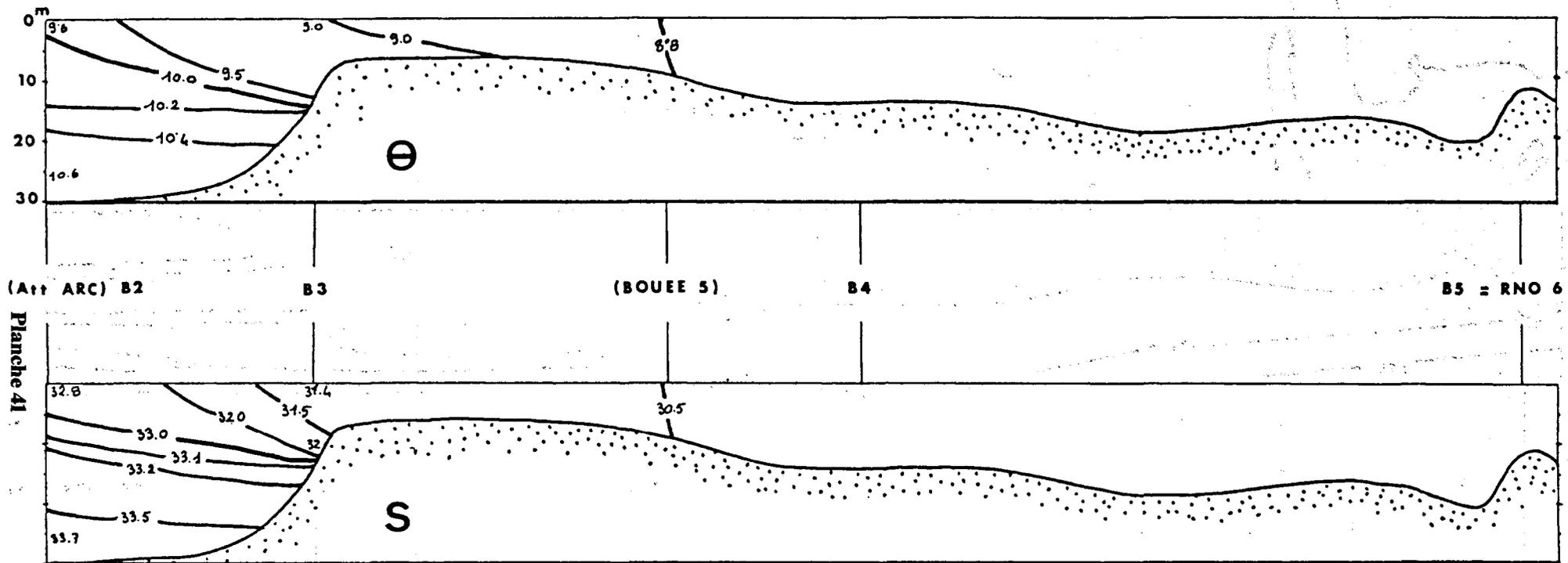
1 km



19.2.84

B. M.

COEFF 110



(A + ARC) B2

B3

(BOUEE 5)

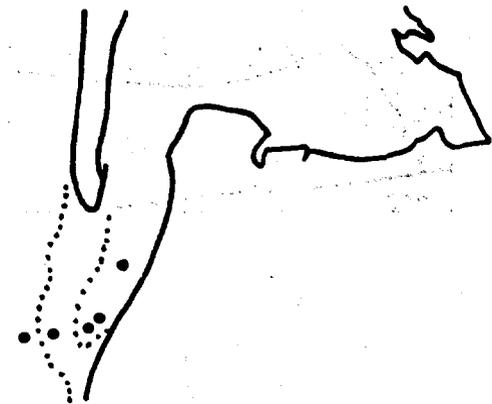
B4

B5 = RNO 6

Planche 41

INTERACTIONS OCEAN - BAIE

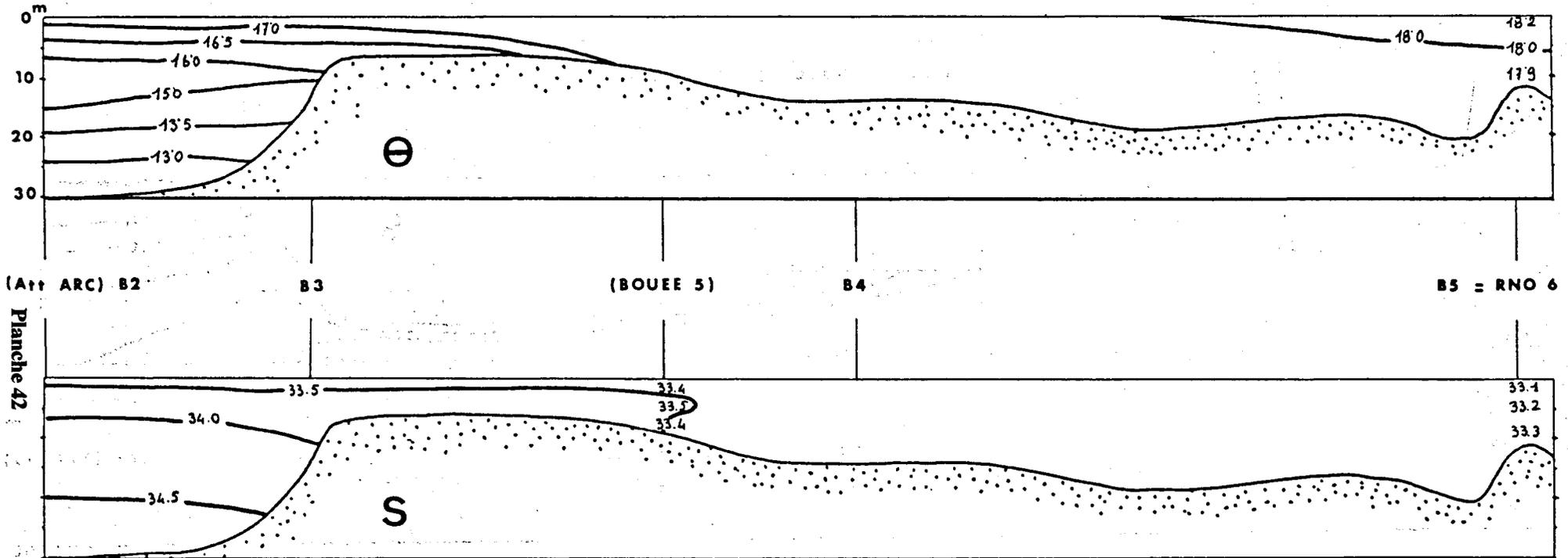
1 km



5.7.83

H.M.

COEFF 50



(A) ARC) B2

B3

(BOUEE 5)

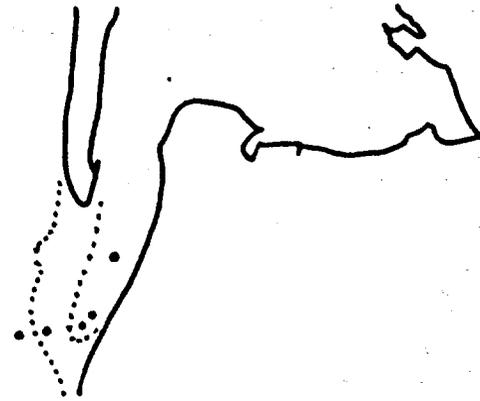
B4

B5 = RNO 6

Planche 42

INTERACTIONS OCEAN - BAIE

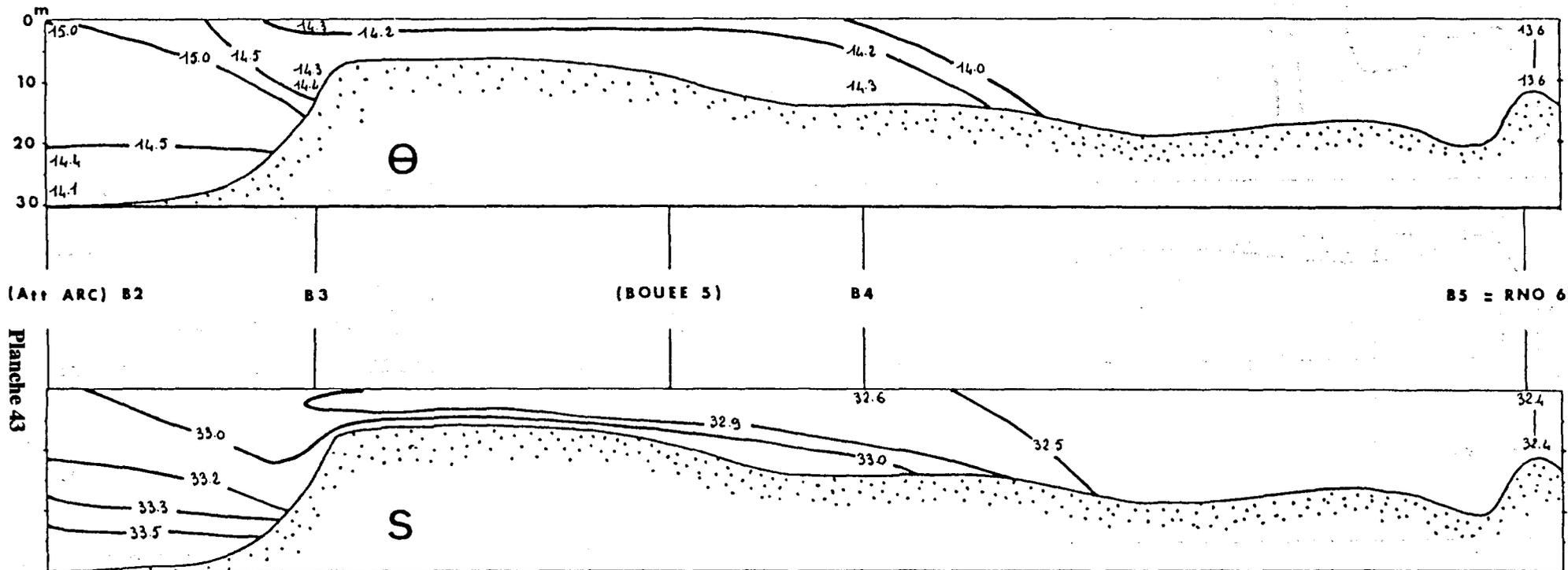
1 km



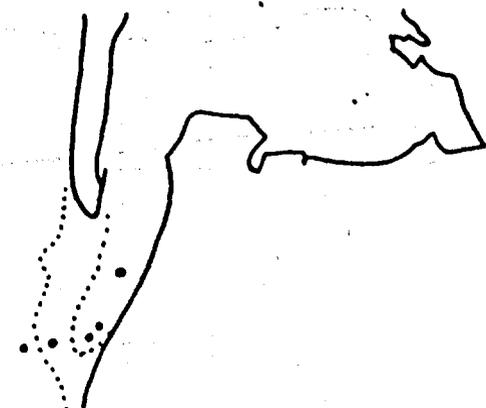
5.11.83

B. M.

COEFF 104



INTERACTIONS OCEAN - BAIE



B - UNE ANALYSE DE TENDANCE SUR LES DONNÉES DE L'ESTUAIRE ET LA BAIE DE SEINE

P. GALLET

I - INTRODUCTION

Compte tenu du caractère exceptionnel des longues séries de mesures effectuées régulièrement dans le cadre du RNO depuis dix ans, il peut être intéressant de chercher à définir les contributions, que leur analyse peut fournir, à la connaissance des phénomènes régissant l'évolution à long terme de la qualité des eaux de certains "points chauds" du littoral français. Cet objectif détermine l'essentiel des efforts entrepris pour mettre en valeur et "interpréter" les données collectées dans le cadre du RNO.

Nous nous sommes interrogés sur la signification d'une telle démarche dans le contexte de la stratégie d'échantillonnage associée au RNO et appliquée au suivi des valeurs des paramètres physico-chimiques et hydrobiologiques, dans les eaux marines ou estuariennes des zones surveillées. Cette réflexion nous conduit naturellement à proposer un ensemble de méthodes de traitement des informations recueillies, dans le but de dégager dans des conditions optimales, d'éventuels renseignements se rapportant à l'évolution de la qualité des eaux des zones surveillées. Ces investigations nous permettent de formuler des recommandations concernant la définition d'une stratégie d'échantillonnage adaptée à l'analyse de l'évolution pluriannuelle des paramètres indicateurs de la qualité des eaux des zones étudiées.

Afin d'exposer notre démarche, nous avons choisi de présenter les résultats de l'analyse que nous avons appliquée aux données recueillies dans le cadre de la surveillance de l'estuaire (1977-1984) et de la baie de la Seine (1975-1984).

II - MÉTHODOLOGIE DE TRAITEMENT DES SÉRIES

1. PRÉSENTATION DE LA TECHNIQUE D'AJUSTEMENT SAISONNIER

Notre démarche a consisté à décomposer l'information contenue dans les séries de mesures dont nous disposons, en un cycle saisonnier moyen (12 termes mensuels moyens estimés à partir de n années de mesures) et une tendance discontinue ou profil d'évolution pluriannuelle (un coefficient par année), conformément à un mode de traitement devenu classique en analyse des séries chronologiques. Nous avons considéré que le profil d'évolution pluriannuelle des paramètres étudiés pouvait se traduire, soit par des amplifications successives du cycle saisonnier moyen (modèle multiplicatif), soit par de simples variations du niveau moyen des cycles saisonniers successifs n'affectant pas leur amplitude (modèle additif).

L'estimation d'un profil d'évolution pluriannuelle consiste à ajuster par la méthode des moindres carrés, sur la série étudiée $(x(t), t = (1, N), N = 12.n)$ une série modélisée comportant un cycle saisonnier moyen $(s(m), m = (1, 12))$ sur lequel est appliqué un ensemble de coefficients, $(p(a), a = (1, n))$ rendant compte des fluctuations pluriannuelles moyennes, de sorte qu'une valeur quelconque $x(t)$ de la série initiale puisse être approchée par :

$$\hat{x}(t) = s(m) \cdot p(a), \text{ à l'aide du modèle multiplicatif,}$$

ou

$$\hat{x}(t) = s(m) + p(a), \text{ en utilisant le modèle additif,}$$

avec :

$$a = \text{INT}((t - 1) / 12) + 1 \text{ où INT représente la fonction partie entière,}$$
$$\lambda = t - (12(a - 1)).$$

L'estimation des paramètres associés à ces deux types de modèles est réalisé en utilisant le même algorithme ; les modèles additif et multiplicatif étant équivalents à une transformation logarithmique près. Le programme informatique que nous avons utilisé a été conçu par A. LAUREC (LAUREC, LE GALL, 1975 ; MENESGUEN, LAUREC, 1984) d'après certains éléments de la théorie des séries temporelles (KENDALL *et al*, 1983). L'estimation des paramètres du modèle consiste à minimiser la somme des carrés des écarts entre les valeurs de la série observée et celles prévues par le modèle, soit :

$$\sum_{t=1}^N (x(t) - \hat{x}(t))^2$$

Cette estimation peut être conduite à partir d'une série comportant des lacunes, en lui associant une fonction de pondération $w(t)$ telle que :

$$\begin{aligned} w(t) &> 0 \text{ si la valeur } x(t) \text{ a été effectivement enregistrée,} \\ w(t) &= 0 \text{ si la valeur } x(t) \text{ est manquante.} \end{aligned}$$

L'expression à minimiser devient donc :

$$\sum_{t=1}^N w(t) (x(t) - \hat{x}(t))^2$$

La dérivation de cette expression conduit à l'obtention d'un système "dégénéré", auquel est associé une infinité de solutions. L'introduction d'une équation supplémentaire :

$$\sum_{m=1}^{12} s(m) = 0$$

autorise l'estimation des paramètres du modèle.

Tous les résultats qui seront présentés, concernent des ajustements réalisés sur des séries de valeurs préalablement centrées et réduites, de manière à pouvoir comparer les modèles obtenus à partir de différentes séries. Dans le même souci, nous ne présenterons que des modèles additifs, obtenus éventuellement après avoir effectué une transformation logarithmique des valeurs des séries dont la décomposition nécessite l'utilisation d'un modèle multiplicatif.

Les avantages du découpage des séries analysées, en fonction de la succession des cycles saisonniers (l'année débute au moment du démarrage d'un nouveau cycle saisonnier) ne nous sont pas apparus probants, compte tenu de la contamination liée aux phénomènes de haute fréquence, et surtout, du degré de reproductibilité des variations saisonnières d'une année à l'autre. De plus ce découpage complique la comparaison des schémas d'évolution pluriannuelles obtenus à partir de découpages temporels différents. Les résultats que nous présenterons concernent des ajustements réalisés sur des séries de valeurs mensuelles découpées en un nombre entier d'années, dont la première et la dernière valeur correspondent à des situations étudiées respectivement en janvier et en décembre.

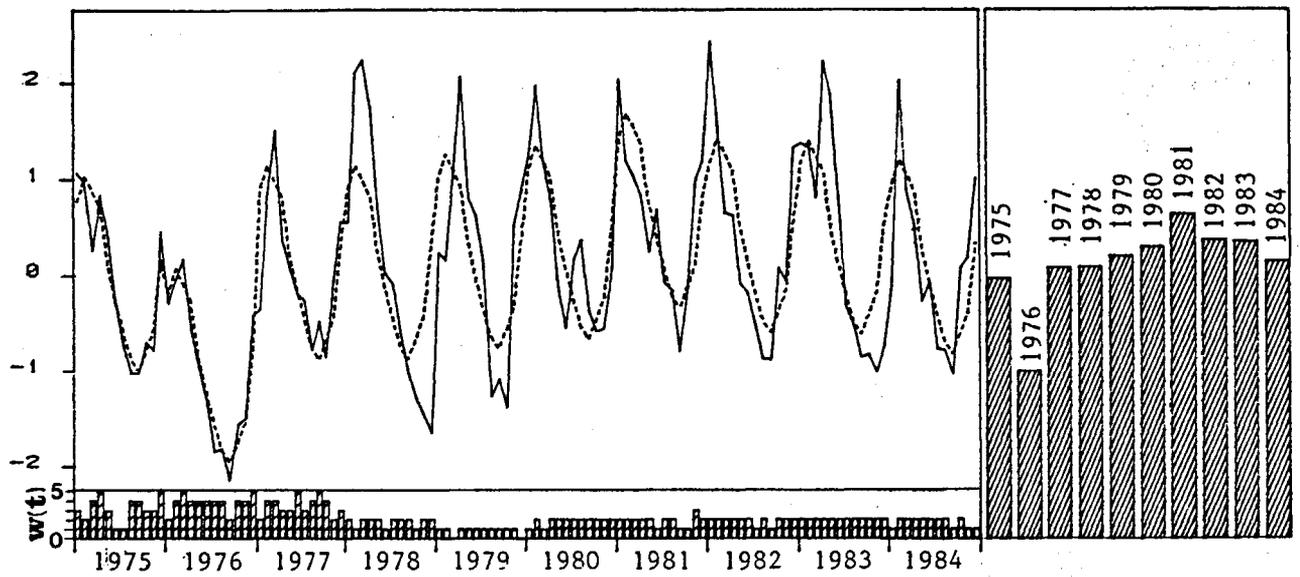
2. ILLUSTRATION A L'AIDE D'UN EXEMPLE (fig. 1)

Nous présenterons à titre démonstratif les résultats de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs centrées et réduites du logarithme du débit mensuel moyen de la Seine à Tancarville. Chaque valeur mensuelle moyenne est établie à partir des valeurs du débit moyen de la Seine à Tancarville pendant la semaine précédant chaque campagne de mesures effectuée pendant le mois aux stations 2 et 4 (fig.2). La série étudiée comporte 118 valeurs mensuelles moyennes réparties en 10 années ($n = 10$) de 12 mois (les mois de mars et de décembre 1979 n'ont fait l'objet d'aucune campagne). Chacune de ces valeurs moyenne $x(t)$ ($t=(1,120)$) est estimée à partir d'un nombre variable $w(t)$ de campagnes ($0 < w(t) < 5$), de sorte que l'ajustement sera effectué sur la série pondérée :

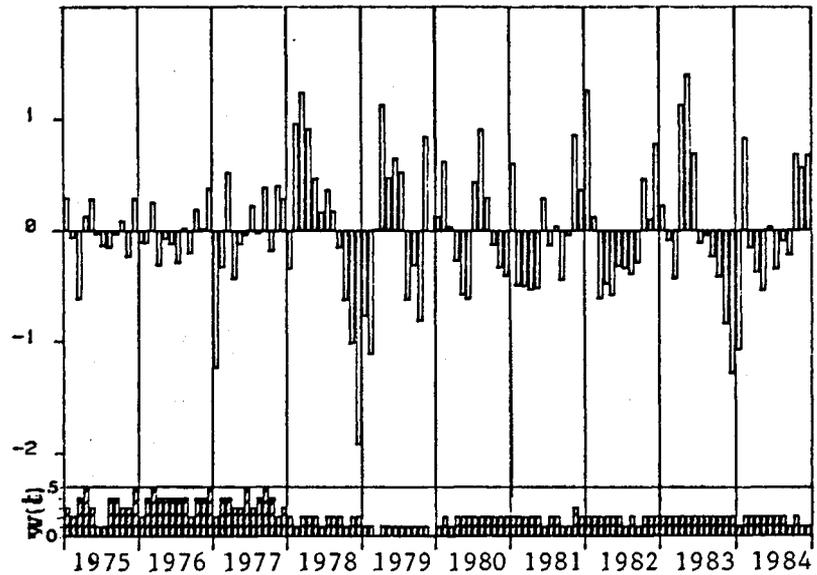
$$w(t)x(t) \quad t=(1,120)$$

L'ajustement comporte l'estimation de 10 coefficients annuels moyens ($p(a), a=(1,10)$) constituant le profil d'évolution pluriannuelle moyenne, et de 12 termes mensuels moyens ($s(m), m=(1,12)$).

L'estimation de la variance (v_r) des écarts pondérés ($w(t)(x(t) - \hat{x}(t))$, $t=(1,120)$) entre les valeurs de la série étudiée et celles de la série modélisée, permet d'apprécier les performances de l'ajustement effectué. La variance résiduelle rapportée à la variance de la série étudiée (v_i) représente la part d'information (pourcentage de variance résiduelle) contenue dans la série étudiée, qui n'est pas expliquée par le modèle.



Série résiduelle :



Profil d'évolution pluriannuelle :

1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
- 0,036	- 0,999	0,079	0,087	0,193	0,292	0,625	0,362	0,344	0,139

Cycle saisonnier moyen :

JAN.	FÉV.	MAR.	AVR.	MAI	JUI.	JUIL.	AOU.	SEP.	OCT.	NOV.	DÉC.
0,806	1,060	0,908	0,739	0,136	- 0,226	- 0,558	- 0,837	- 0,959	- 0,749	- 0,516	0,191

Variance de la série étudiée : 1,00

Variance résiduelle : 0,267

Pourcentage de variance résiduelle : 26,7 %

Illustration de l'ajustement :

- série étudiée,
- série modélisée,
- ▨ tendance pluriannuelle.

Figure 1 - Illustration et résumé des caractéristiques de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs centrées et réduites du logarithme du débit mensuel moyen de la Seine à Tancarville.

III - APPLICATION AUX DONNÉES COLLECTÉES DANS LE CADRE DE LA SURVEILLANCE DE L'ESTUAIRE ET DE LA BAIE DE LA SEINE

1. CARACTÉRISTIQUES DE L'INFORMATION CONTENUE DANS LES SÉRIES ÉTUDIÉES - SPECTRE DE COMPLEXITÉ DES PHÉNOMÈNES ÉCHANTILLONNÉS

La structure et le fonctionnement d'un système estuarien macrotidal sont placés sous l'influence primordiale d'un ensemble de processus hydrodynamiques. Le mélange des eaux fluviales et marines résulte de la conjugaison de phénomènes dont la complexité est associée à des échelles spatio-temporelles distinctes ; l'essentiel de l'information concernant chaque processus présente un spectre particulier.

Le flux d'origine continentale présente des variations saisonnières et pluriannuelles très marquées, par rapport auxquelles la variabilité associée à des périodes plus courtes que la semaine peut être négligée.

La complexité associée au flux marin, placé essentiellement sous l'influence de phénomènes de marées et de phénomènes météorologiques de haute fréquence, concerne des échelles de temps plus réduites (cycles semi-diurnes, cycles lunaires, etc.).

L'étude de la dynamique temporelle du mélange des eaux fluviales et marines dans un système estuarien macrotidal, implique donc la prise en compte, à des degrés divers suivant la zone étudiée (estuaire amont, moyen ou extérieur), de phénomènes présentant des spectres de complexité distincts.

L'évolution des caractéristiques hydrologiques (ou hydrobiologiques) des eaux d'un estuaire macrotidal, résulte de la combinaison des processus hydrodynamiques fondamentaux et de processus chimiques, physico-chimiques et biologiques. Compte tenu des caractéristiques des séries dont nous disposons, nous pouvons concevoir la contribution de ces différents processus à la variabilité caractérisant les séries de mesures effectuées au niveau de chaque station. Cet exercice nous permet d'orienter nos investigations en vue de réaliser une décomposition effective de l'information contenue dans ces séries.

2. SÉLECTION DES SÉRIES DE MESURES EN FONCTION DE LEUR CONTENU INFORMATIONNEL PRÉSUMÉ - PLANIFICATION GÉNÉRALE DES INVESTIGATIONS

Nous avons envisagé deux phases d'investigations appliquées aux stations 10, 11 et 12 d'une part, et aux stations restantes d'autre part (fig. 2 et tableau I). Cette orientation est justifiée par les considérations suivantes :

Les stations 10, 11 et 12 sont placées (à des degrés divers) sous l'influence primordiale des eaux fluviales (fig. 3). Elles ont été échantillonnées à raison d'une campagne par mois, effectuées dans des conditions approximativement constantes par rapport aux cycles de marées semi-diurnes. Compte tenu de la variabilité du débit de la Seine à des échelles inférieures au mois, et des précautions prises lors de l'échantillonnage pour limiter l'influence des phénomènes marins de haute fréquence, nous pouvons supposer que la contamination des séries de mesures mensuelles effectuées aux stations 10, 11 et 12, par des phénomènes sévissant à des échelles inférieures au mois, sera restreinte et ne nous empêchera pas d'extraire les profils d'évolution pluriannuelle associés à ces séries.

Les stations restantes n'ont pas été échantillonnées lors des campagnes de mesures appliquées aux stations 10, 11 et 12, et aucune constance n'apparaît dans les conditions d'étude de ces stations, par rapport aux phénomènes de marées. Ces stations sont placées essentiellement sous l'influence de phénomènes de marée et de phénomènes météorologiques de haute fréquence. Bien qu'ayant été échantillonnées de 2 à 4 fois par mois en moyenne, la majorité de l'information contenue dans ces séries est associée à la variabilité liée à ces phénomènes de haute fréquence. Il est donc légitime de s'interroger sur la signification d'une étude de la variabilité saisonnière et pluriannuelle, à partir de telles informations. En tout état de cause, elles ne seront pas traitées dans le présent document.

3. ÉCHANTILLONNAGE DE L'INFORMATION CONTENUE DANS LES SÉRIES DE MESURES ENREGISTRÉES - ORIENTATION DES INVESTIGATIONS

A la suite de l'analyse des séries de mesures effectuées aux stations 10, 11 et 12, l'estuaire de la Seine apparaît comme un système oscillant dans l'espace au rythme des variations saisonnières du débit du fleuve, et des cycles lunaires et saisonniers de marées (ces stations ayant toujours été visitées approximativement à basse mer (st. 10), basse mer + 1 h (st. 11), et basse mer + 2 h (st. 12)). Cette oscillation détermine le degré d'influence de chacune de ces stations fixes par les eaux en provenance de l'estuaire extérieur (fig. 4).

L'estimation de cycles saisonniers moyens, et la mise en évidence de profils d'évolution pluriannuelle, ne peut être conduite à partir des analyses successives des séries enregistrées au niveau de chaque station, puisque les observations recueillies en ces stations, correspondent à un ensemble hétérogène d'états du système physique. Cette hétérogénéité risque de masquer ou de contaminer les phénomènes saisonniers d'ordre physico-chimique, chimique et biologique, liés à l'évolution des conditions hydrodynamiques.

La comparaison des résultats de la désaisonnalisation des séries de valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, calculées à partir des mesures effectuées en surface aux stations 10, 11 et 12 (fig. 7, 6 et 5) est probante : chacune des séries présente une évolution particulière, dont la décomposition fournit des schémas d'évolution pluriannuelle différents ; ces différences résultent de l'hétérogénéité des conditions hydrodynamiques se traduisant par une hétérogénéité des processus chimiques, physico-chimiques et biologiques associés. La mise en évidence de profils d'évolution pluriannuelle du degré d'oxygénation des eaux superficielles de l'estuaire, devra être conduite à partir d'une (ou de plusieurs) série(s) constituée(s) de données recueillies au niveau des trois stations fixes et sélectionnées de manière à prendre en compte les fluctuations des conditions hydrodynamiques.

Il est donc indispensable de construire, à partir des informations obtenues en des stations fixes, une ou plusieurs série(s) virtuelle(s), prenant en compte les variations spatio-temporelles associées au mélange des eaux fluviales et marines, pour les échelles de temps qui nous intéressent. Théoriquement plusieurs solutions sont envisageables :

- dans le cas où l'on est confronté à l'évolution de paramètres conservatifs, les données obtenues à partir de quelques stations fixes, déterminent une discrétisation des gradients de mélange, permettant de conduire l'estimation des équations de mélange, autorisant le choix d'une quelconque situation de référence.

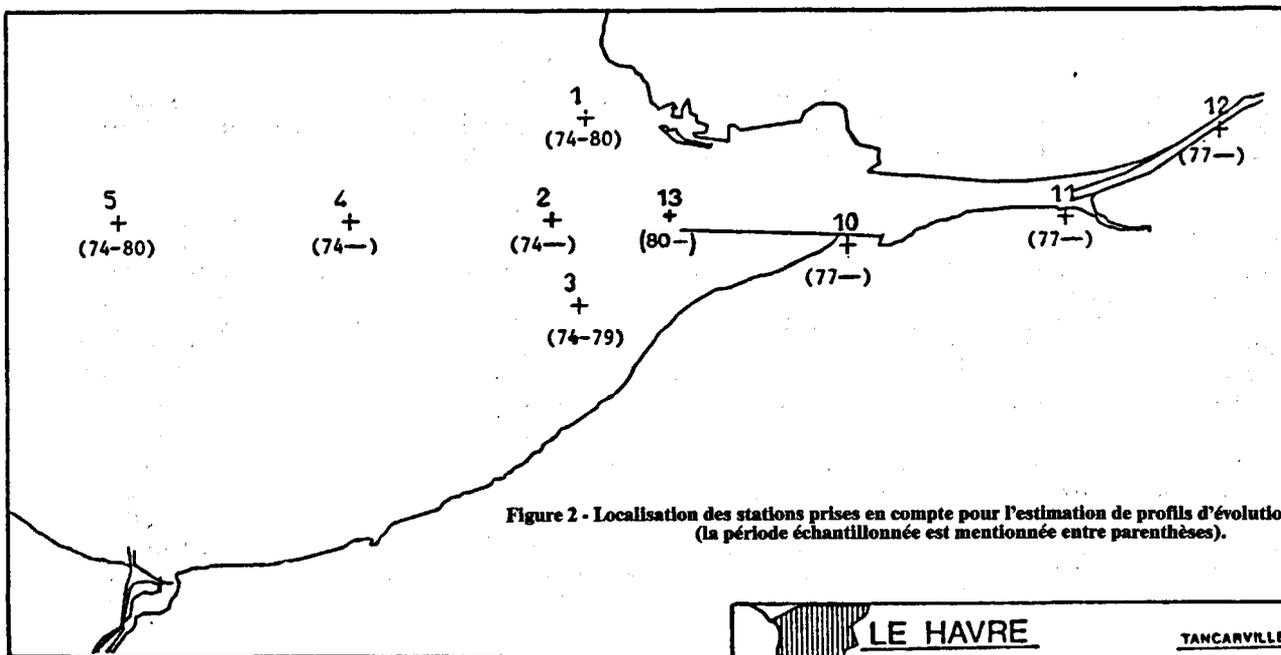


Figure 2 - Localisation des stations prises en compte pour l'estimation de profils d'évolution pluriannuelle (la période échantillonnée est mentionnée entre parenthèses).

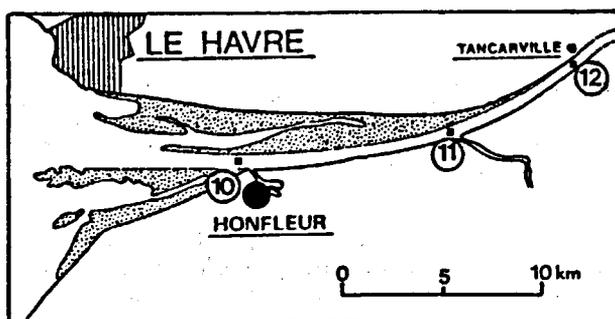


Figure 3 - Localisation des stations placés sous l'influence primordiale des eaux fluviales.

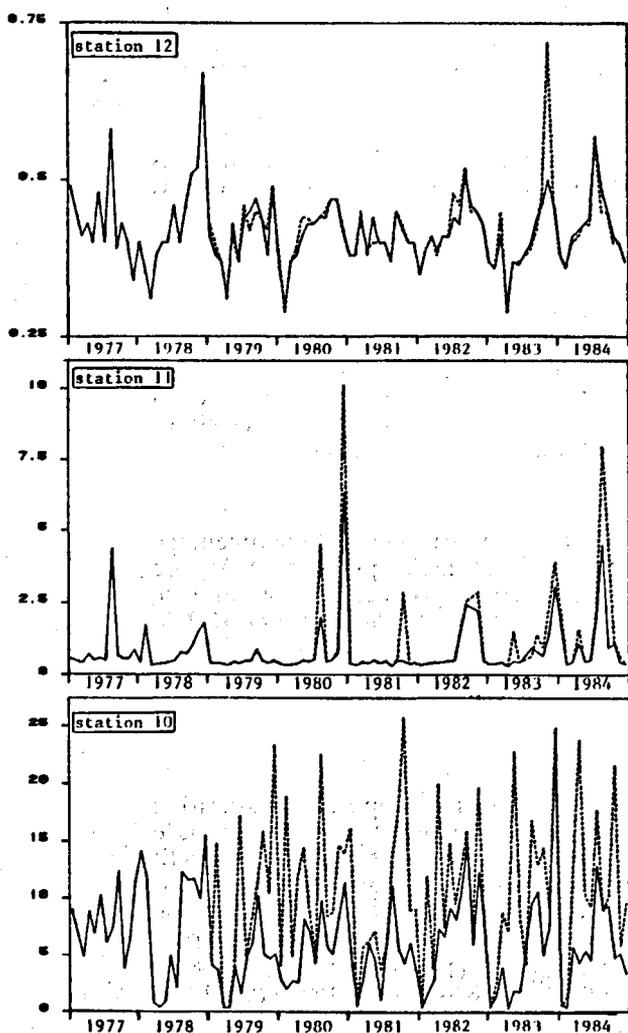


Figure 4 - Représentation des séries de valeurs de salinité enregistrées aux stations 10, 11 et 12, à 1 m de profondeur (—), et à 1 m du fond (----).

TABLEAU I : Fréquence mensuelle de l'échantillonnage des paramètres étudiés, aux stations 2, 4, 10, 11 et 12.

STATIONS 10, 11, 12	
	JAN FÉV MAR AVR MAI JUI JUI AOU SEP OCT NOV DÉC
1977	1 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1978	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1979	1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1 1
1980	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1981	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1982	1 1 1 1 1 1 1 1 1 0 1 1
1983	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1984	0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 0
STATION 2	
1975	3 2 4 5 3 1 1 4 4 3 3 5
1976	2 4 5 4 4 4 4 4 2 4 4 5
1977	2 4 4 3 3 5 3 4 5 4 2 3
1978	2 1 2 2 2 1 2 2 2 1 2 2
1979	1 1 0 1 1 1 1 1 1 1 1 0
1980	1 2 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2
1981	2 2 2 2 2 1 2 2 1 1 3 2
1982	2 2 2 2 2 2 1 2 1 2 2 2
1983	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
1984	1 2 2 2 2 2 2 2 1 2 1 1
STATION 4	
1975	3 2 4 5 2 1 1 4 3 2 1 2
1976	1 2 2 2 2 3 2 2 2 2 2 2
1977	2 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
1978	2 1 2 2 2 1 2 2 2 1 2 2
1979	1 1 0 1 1 1 1 1 0 0 0 0
1980	1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1
1981	2 2 2 2 2 1 2 2 0 1 3 2
1982	2 2 2 2 2 2 1 2 1 2 2 2
1983	2 2 2 2 1 1 2 1 2 2 2 2
1984	1 2 2 2 2 2 1 2 1 2 1 1

— une couverture spatiale minutieuse de l'aire d'oscillation de l'estuaire permet l'estimation d'équations non linéaires et la prise en compte de l'évolution de paramètres non conservatifs. Cependant, un tel effort d'échantillonnage n'est pas matériellement envisageable à un rythme mensuel.

Suivant la problématique de notre étude, l'utilisation de traceurs conservatifs n'est pas envisageable, compte tenu de la non conservativité des paramètres hydrobiologiques d'une part, de l'insuffisance des stations 10, 11, 12 et 2 (la station 13 n'est étudiée que depuis 1980) à estimer les paramètres des équations de mélange entre les eaux marines et fluviales, d'autre part. L'approche que nous avons adoptée est basée sur la relation étroite observée entre les évolutions respectives des séries de valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées en surface aux stations 10, 11 et 12, et celle du logarithme du débit moyen de la Seine à Tancarville, pendant la semaine précédant chaque campagne de mesure.

Les tentatives d'interprétation que nous avons menées, sont basées sur l'utilisation de séries d'indices permettant d'analyser l'évolution de la qualité des eaux de l'estuaire de la Seine, en tenant compte des variations induites par les fluctuations du débit du fleuve (auxquelles se superposent celles des coefficients de marée). Nous avons focalisé notre intérêt sur l'étude des phénomènes participant au déterminisme (à l'échelle saisonnière) du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire : fluctuations du débit de la Seine et variations des apports en azote minéral dissous.

4. ANALYSE DES SÉRIES DE VALEURS DU POURCENTAGE D'OXYGÈNE DISSOUS PAR RAPPORT À LA SATURATION - COMPARAISON AVEC LES VALEURS DU DÉBIT DE LA SEINE À TANCARVILLE

La comparaison des séries de valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, calculées à partir des mesures effectuées en surface aux stations 11 et 12, d'une part, et de celles du logarithme du débit moyen de la Seine à Tancarville, pendant la semaine précédant chaque campagne de mesures, d'autre part (fig. 8), permet de mettre en évidence la similarité des évolutions pluriannuelles moyennes de ces deux paramètres.

Les valeurs du débit de la Seine à Tancarville ont été calculées en appliquant à la série de mesures journalières effectuées à Poses, les durées d'écoulement moyen de la Seine à partir de Poses, fournies par une abaque établie par le Service Maritime du Port de Rouen (fig. 11).

4.1. Mise en évidence des tendances évolutives

L'ajustement de la série de valeurs du débit moyen de la Seine à Tancarville durant la semaine précédant chaque campagne de mesures (fig. 9) et la comparaison du modèle obtenu avec celui issu de la désaisonnalisation des valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation enregistrées à la station 12 (fig. 10), confirme la similarité des évolutions pluriannuelles moyennes de ces deux paramètres.

La comparaison des évolutions du débit de la Seine à Tancarville et des valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation enregistrées à la station 10, est moins probante du fait de l'influence accrue des phénomènes marins (ce qui explique l'importance du pourcentage de variance résiduelle caractérisant l'ajustement saisonnier de cette série : 47,8 % contre 30,2 % (st.12) et 31,2 % (st.11).

4.2. Analyse des séries résiduelles

Bien que l'évolution pluriannuelle du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation semble liée au débit de la Seine, les variations saisonnières n'apparaissent évidemment pas placées sous le déterminisme exclusif du débit, en particulier pendant la période estivale. En gardant à l'esprit l'objectif de la construction d'une série permettant de prendre en compte les fluctuations des conditions hydrodynamiques dans l'estimation des tendances évolutives du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire, nous avons approfondi l'analyse de cette similarité en nous intéressant aux particularités associées à chaque situation. La comparaison des séries résiduelles ($e_{12}(t)$, $e_{11}(t)$, $e_{10}(t)$ et $e_d(t)$) issues des ajustements effectués sur chaque série de valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation ($x_{12}(t)$, $x_{11}(t)$ et $x_{10}(t)$) d'une part, et sur la série de valeurs du débit de la Seine à Tancarville ($x_d(t)$), d'autre part, permet d'estimer (nous travaillons sur des séries de valeurs centrées et réduites) quelle est la part des conditions hydrologiques ($e_d(t)$) dans le déterminisme de chaque écart résiduel $e_i(t)$, ($i=10, 11, 12$).

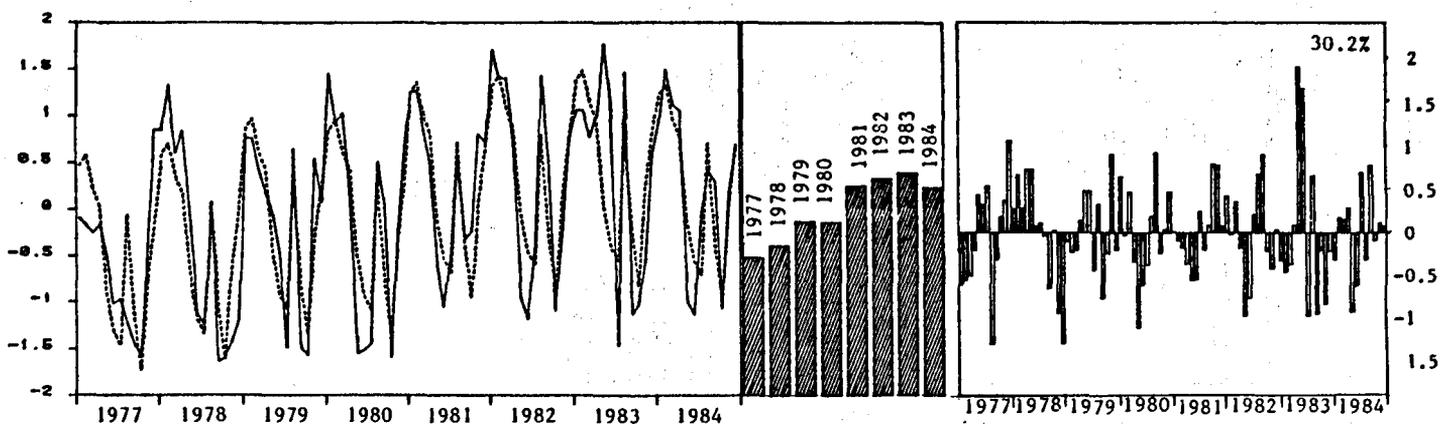


Figure 5 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées à la station 12, à une profondeur de 1 m : — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

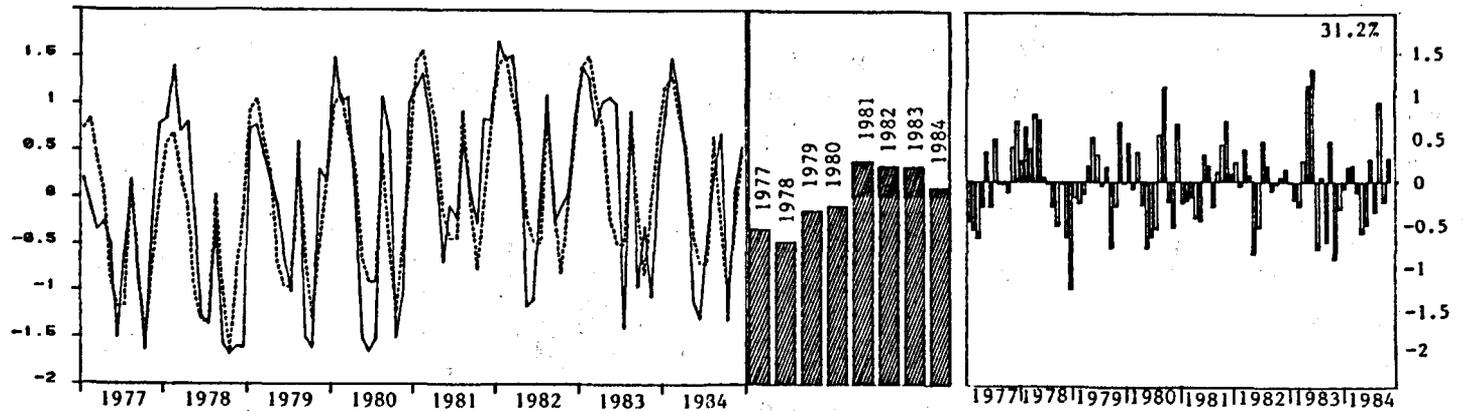


Figure 6 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées à la station 11, à une profondeur de 1 m : — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

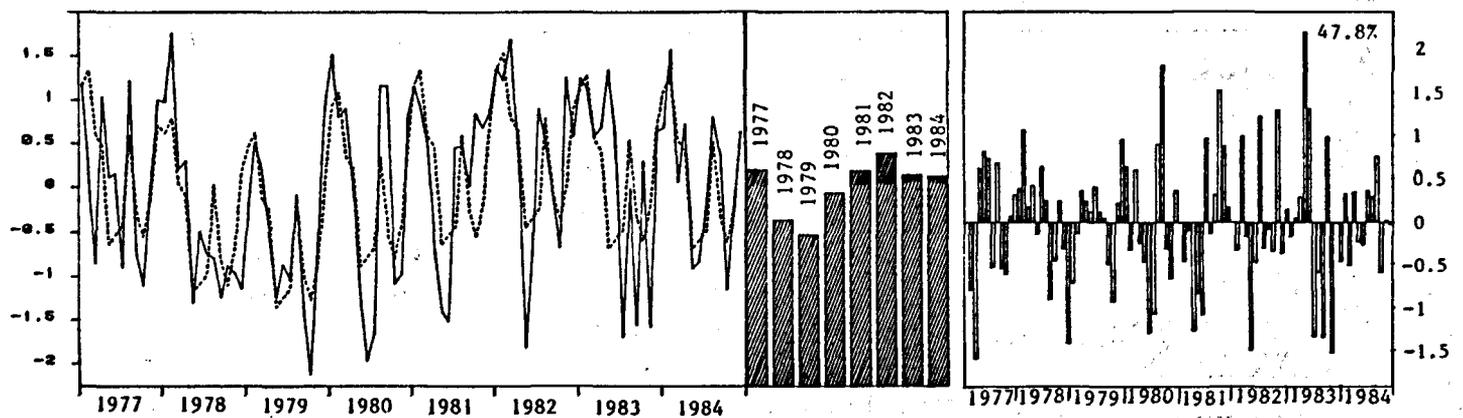


Figure 7 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées à la station 10, à une profondeur de 1 m : — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

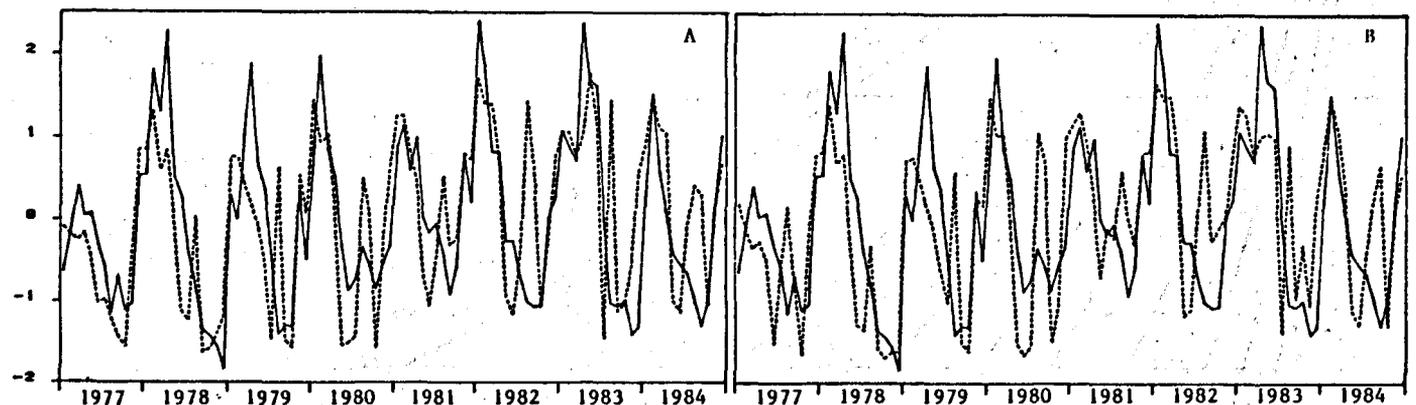


Figure 8 - - - - : série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées à la station 12 (A) et 11 (B), à une profondeur de 1 m ; — : série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme du débit moyen de la Seine à Tancarville pendant la semaine précédant chaque campagne de mesures aux stations 10, 11 et 12.

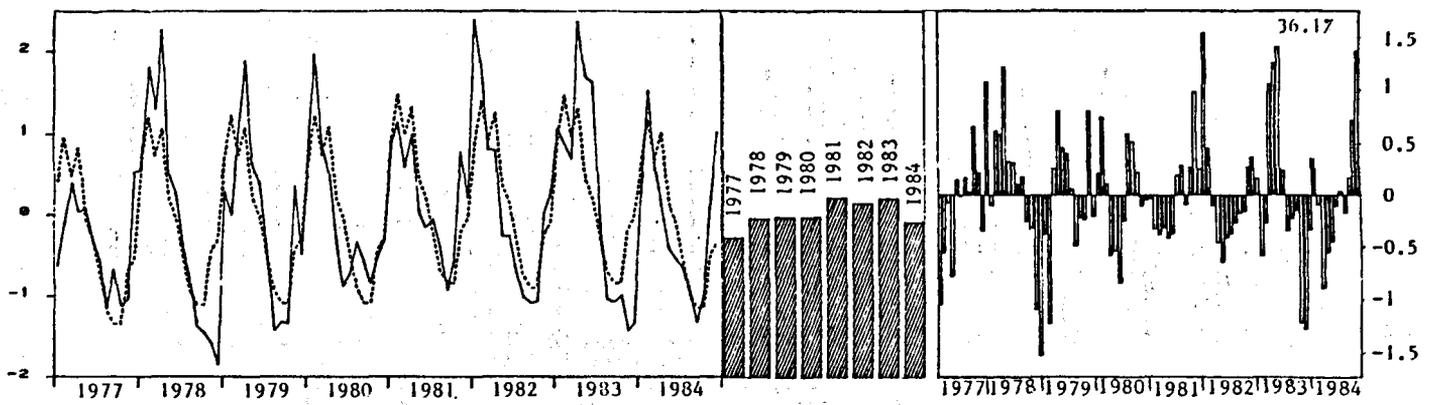


Figure 9 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme du débit moyen de la Seine à Tancarville pendant la semaine précédant chaque campagne de mesures aux stations 10, 11 et 12 : — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

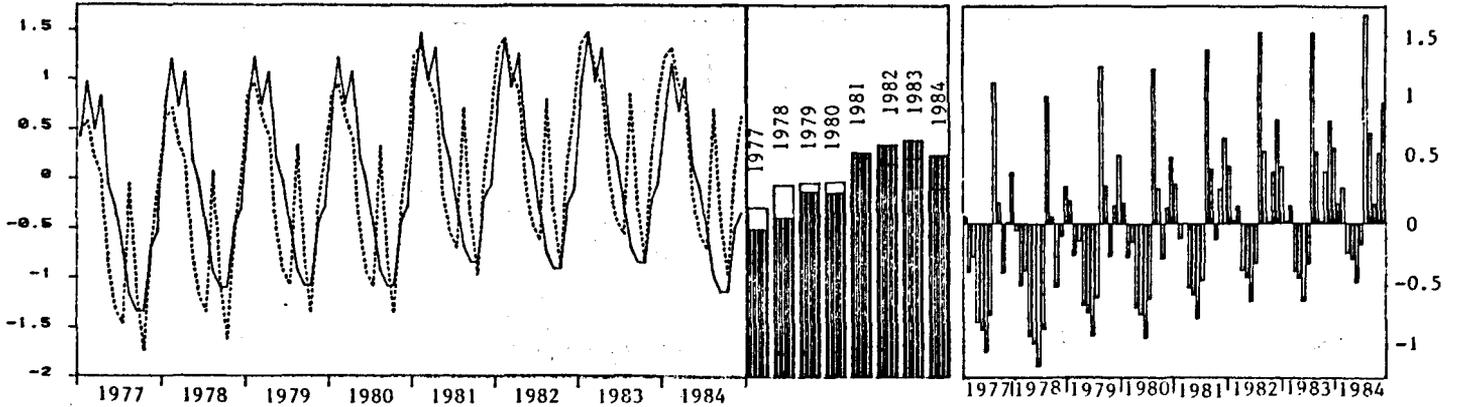


Figure 10 - Comparaison des modèles et des profils d'évolution pluriannuelle issus des ajustements illustrés sur les figures 5 et 9 : — et □ : logarithme des débits moyens de la Seine à Tancarville. - - - et ▨ : pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation enregistrés à une profondeur de 1 m ; □ : écarts entre les deux modèles.

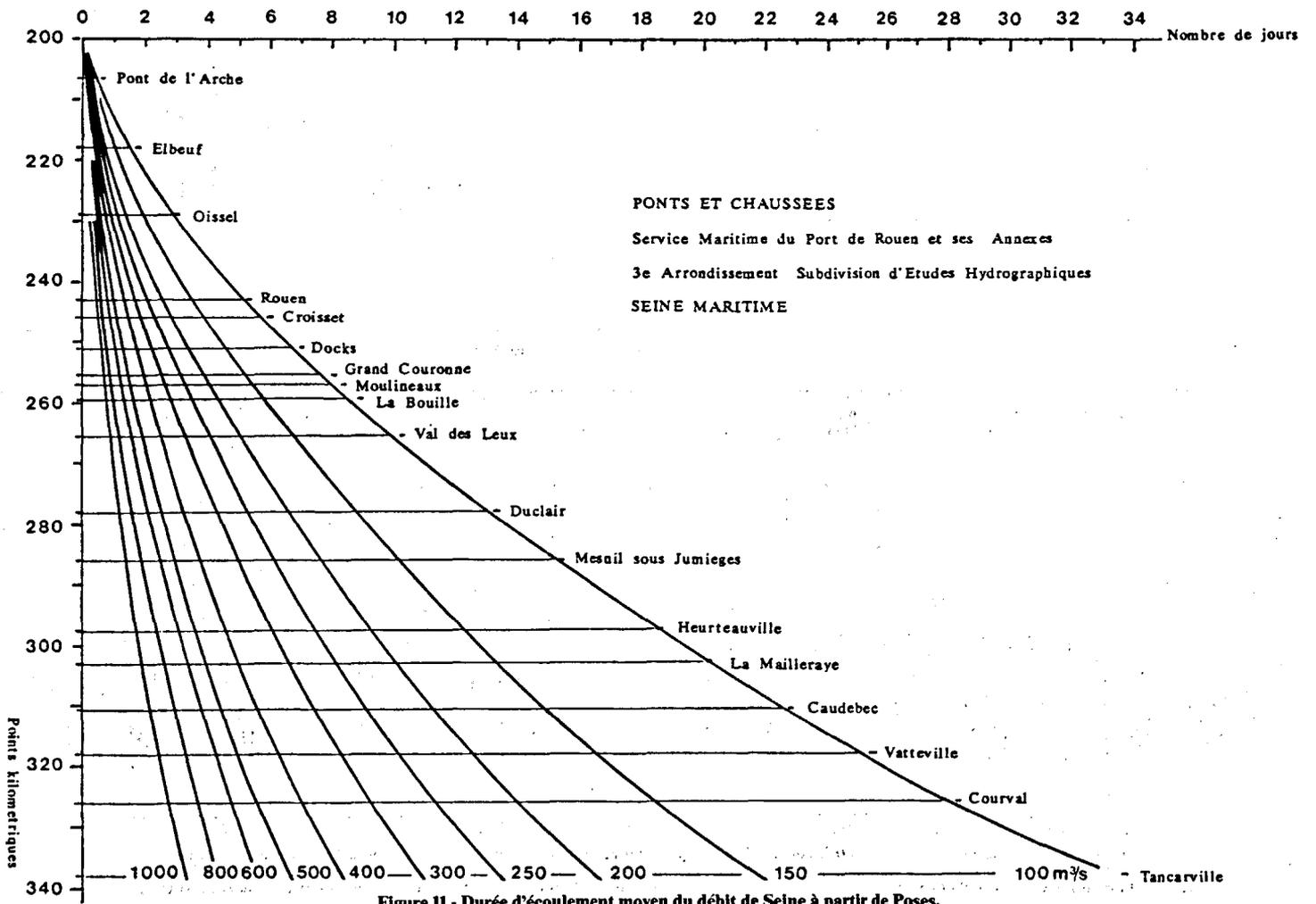


Figure 11 - Durée d'écoulement moyen du débit de Seine à partir de Poses.

Les valeurs : $e_i(t) - e_d(t)$, $i = 10, 11, 12$ représentent les écarts entre les valeurs enregistrées du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation $x_i(t)$ et celles fournies par le modèle correspondant ($\hat{x}_i(t)$) corrigé en fonction des écarts des situations hydrologiques rencontrées par rapport aux valeurs moyennes fournies par le modèle associé ($\hat{x}_d(t)$) :

$$e_i(t) - e_d(t) = x_i(t) - (\hat{x}_i(t) + e_d(t)) \quad i = 10, 11, 12$$

puisque :

$$x_i(t) - \hat{x}_i(t) - e_d(t) = \hat{x}_i(t) + e_i(t) - \hat{x}_i(t) - e_d(t) \quad i = 10, 11, 12$$

En d'autres termes, les séries résiduelles :

$$e_i(t) - e_d(t) \quad i = 10, 11, 12$$

rendent compte des écarts entre les séries de valeurs enregistrées du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation ($x_i(t)$, $i = 10, 11, 12$) et des modèles représentant l'évolution du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire ($\hat{x}_i(t) + e_d(t)$, $i = 10, 11, 12$) intégrant les fluctuations du débit de la Seine (fig. 12, 13 et 14).

La comparaison des variances des écarts résiduels ($e_i(t) - e_d(t)$) associés à chaque station, permet de montrer que la série de valeurs enregistrées à la station 11 est celle dont l'évolution moyenne intègre le mieux les fluctuations du débit de la Seine.

A partir de la confrontation des séries d'écarts ($e_i(t) - e_d(t)$), notre démarche a consisté à sélectionner pour chaque campagne la valeur du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation se rapportant le mieux à la situation hydrologique, c'est-à-dire celle correspondant à un écart $e_i(t) - e_d(t)$ minimal. Cette sélection a été appliquée dans un premier temps aux valeurs enregistrées aux stations 11 et 12 ($i = a$), puis à celles enregistrées sur l'ensemble des trois stations ($i = b$). Chacune de ces deux séries "composites" a fait l'objet d'un ajustement (fig. 16 et 18) ayant permis de mettre en évidence des profils d'évolution pluriannuelle différant légèrement de ceux obtenus à partir de l'analyse des séries de valeurs enregistrées en chacune des stations fixes (fig. 15 ; comparer les fig. 16, 18 et 5, 6, 7). Les différences observées rapprochent les nouveaux profils de celui estimé à partir des valeurs du logarithme du débit moyen de la Seine à Tancarville et de celui associé aux mesures enregistrées à la station 11, ce qui rejoint la constatation faite précédemment.

Le résultat le plus marquant des sélections entreprises, réside dans la réduction des variances des écarts $e_i(t) - e_d(t)$ (fig. 17 ($i=a$) et fig. 19 ($i=b$)). En ajoutant les écarts résiduels issus de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs du débit de la Seine à Tancarville, aux modèles résultant des ajustements réalisés sur les séries sélectionnées, il est possible d'expliquer 83,5 % (st. 11 et 12) et 81,1 % (st. 10, 11 et 12) de la variance de ces séries. Ces résultats démontrent l'importance des variations spatio-temporelles liées aux fluctuations de débit dans la perception, à partir de l'étude d'une station fixe, de l'évolution de la qualité des eaux de l'estuaire de la Seine.

L'échantillonnage de l'information que nous avons entrepris nous a permis de démontrer l'importance de l'influence des fluctuations du débit de la Seine, dans le déterminisme, à l'échelle saisonnière et pluriannuelle, du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire.

Les performances de cet échantillonnage sont évidemment limitées par le nombre de stations fixes sur lequel a été appliquée la sélection. Une couverture spatiale plus fine, aurait probablement permis d'entreprendre une sélection plus heuristique. Nous retiendrons le schéma de sélection appliqué aux stations 11 et 12, puisqu'il s'avère légèrement plus performant que celui appliqué à l'ensemble des trois stations (16,5 % de variance résiduelle contre 18,9 %). L'application de ce schéma de sélection à l'analyse des séries de valeurs des logarithmes des concentrations en phosphates enregistrées aux stations 11 et 12 (fig. 36 et 37), permet d'expliquer 82 % de la variance de la série de valeurs sélectionnées. Les fluctuations induites par le régime hydrologique de la Seine s'avèrent déterminante dans la perception, à l'aide de séries de valeurs mensuelles, de l'évolution de la charge moyenne en phosphates des eaux de l'estuaire de la Seine.

5. APPLICATION DE L'ÉCHANTILLONNAGE DE L'INFORMATION A L'ÉTUDE DE SÉRIES D'INDICES PERMETTANT DE PRÉCISER L'ÉVOLUTION DE LA QUALITÉ DES EAUX DE L'ESTUAIRE DE LA SEINE

Disposant d'un procédé permettant d'intégrer les fluctuations de débit dans l'analyse de l'évolution pluriannuelle de la qualité des eaux de l'estuaire, nous l'avons appliqué à l'étude de séries d'indices dont l'évolution est indirectement et de manière complexe liée aux conditions hydrologiques. En outre, l'étude de ces indices permet d'analyser l'évolution saisonnière et pluriannuelle de la teneur des eaux de l'estuaire amont et moyen en azote minéral dissous et de comparer cette évolution à celle du degré d'oxygénation de ces eaux suivant une problématique éprouvée (AVOINE *et al.*, 1986).

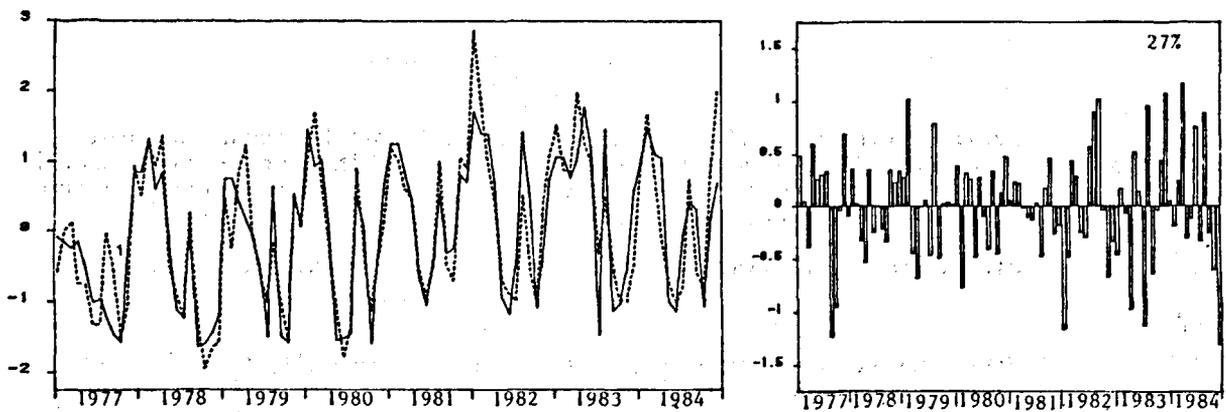


Figure 12 - — : série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées à la station 12, à une profondeur de 1 m. ; - - - - : modèle issu de l'ajustement illustré sur la figure 5, auquel ont été ajoutés les résidus de l'ajustement réalisé sur les débits moyens de la Seine à Tancarville (illustré sur la figure 9) ; \square : écarts entre les séries enregistrée et construite.

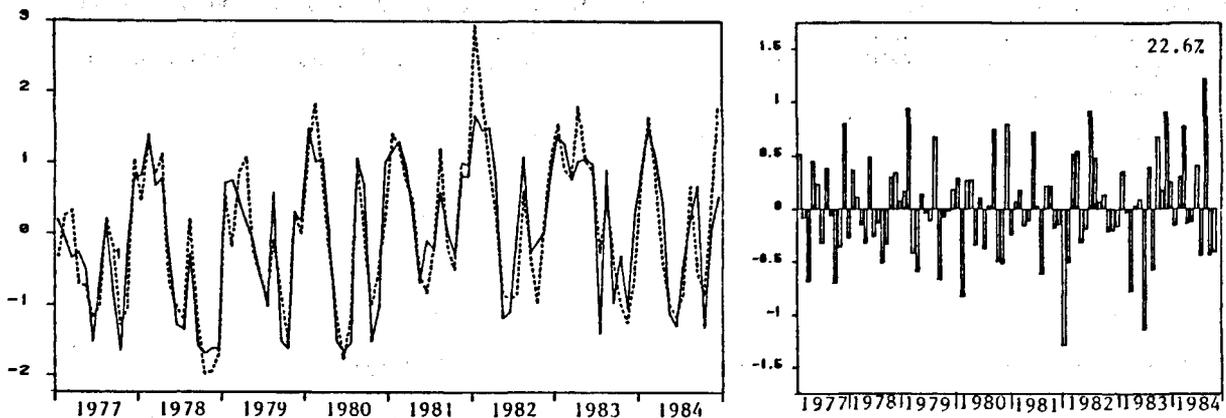


Figure 13 - — : série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées à la station 11, à une profondeur de 1 m. ; - - - - : modèle issu de l'ajustement illustré sur la figure 6, auquel ont été ajoutés les résidus de l'ajustement réalisé sur les débits moyens de la Seine à Tancarville (illustré sur la figure 9) ; \square : écarts entre les séries enregistrée et construite.

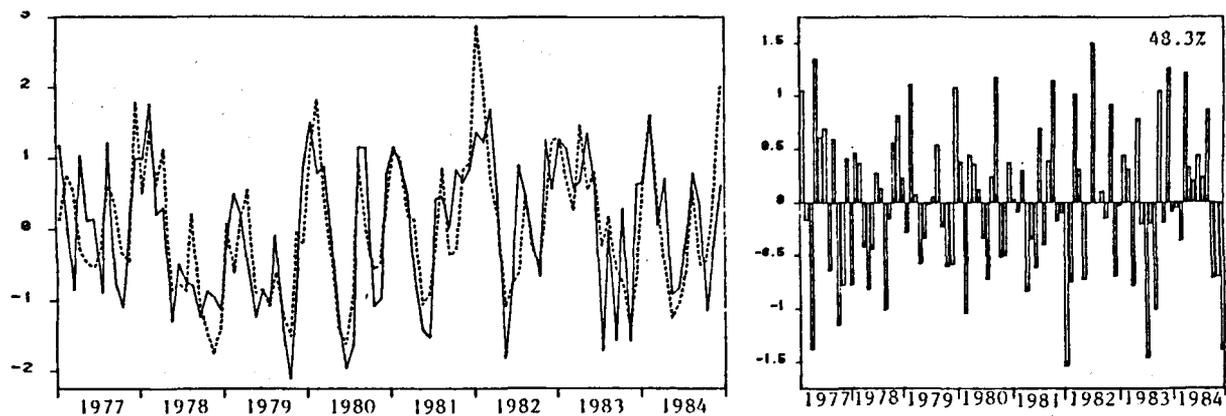


Figure 14 - — : série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées à la station 10, à une profondeur de 1 m. ; - - - - : modèle issu de l'ajustement illustré sur la figure 7, auquel ont été ajoutés les résidus de l'ajustement réalisé sur les débits moyens de la Seine à Tancarville (illustré sur la figure 9) ; \square : écarts entre les séries enregistrée et construite.

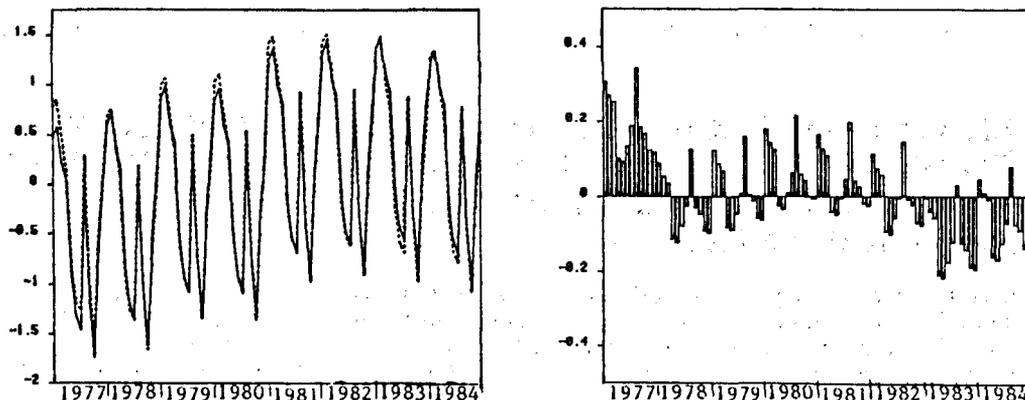


Figure 15 - Comparaison des modèles issus des ajustements réalisés sur les séries de valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation enregistrées à la station 12 (—) ou sélectionnées parmi celles enregistrées aux stations 11 et 12 (- - - -) ; \square : écarts entre les modèles.

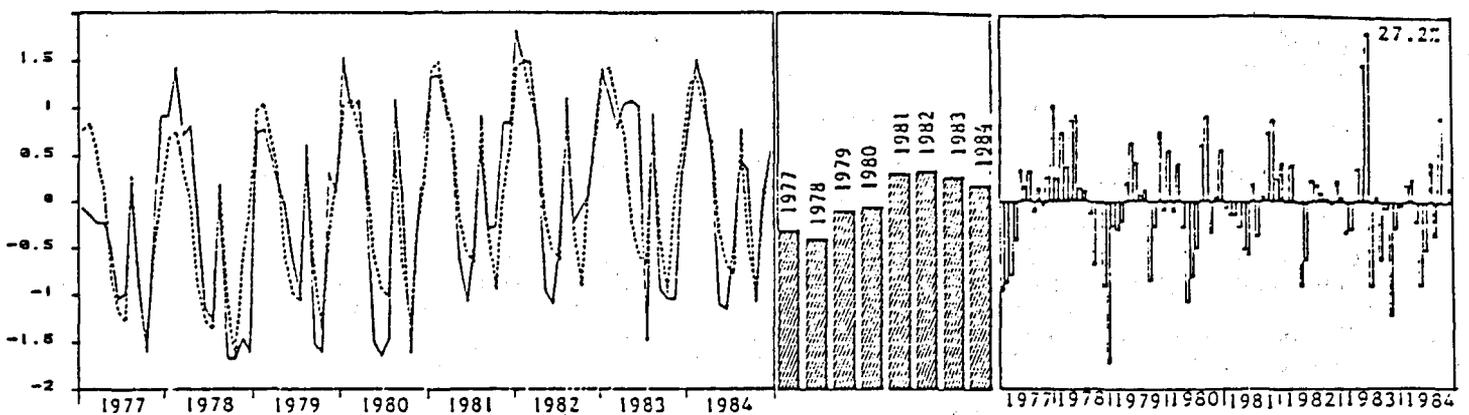


Figure 16 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, enregistrées à la station 12 ou 11, et sélectionnées en fonction de la conformité de leur évolution par rapport à celle des débits moyens de la Seine à Tancarville ; — : série sélectionnée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

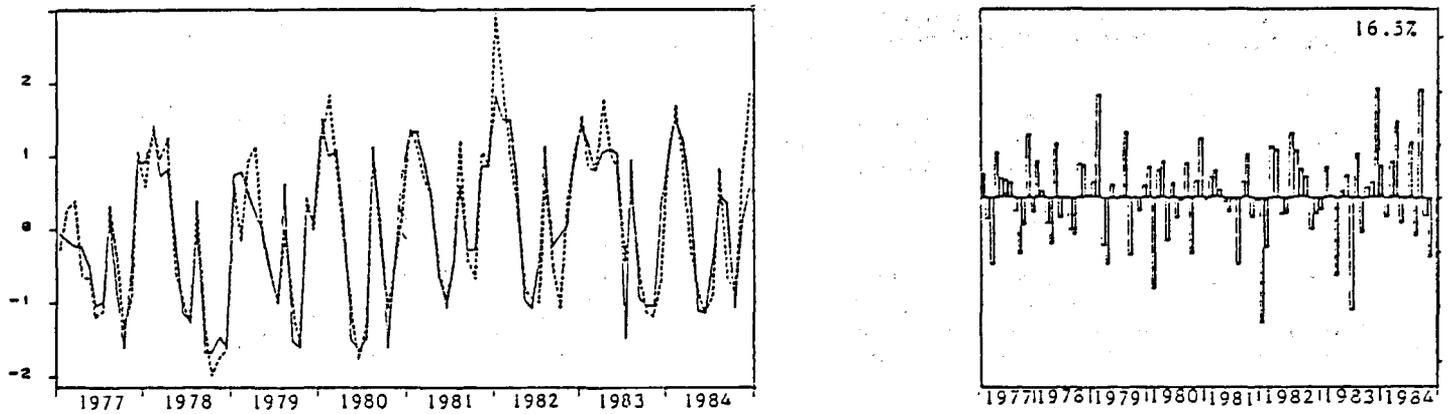


Figure 17 - — : série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation enregistrées à la station 12 ou 11, et sélectionnées en fonction de la conformité de leur évolution par rapport à celle des débits moyens de la Seine à Tancarville ; - - - : modèle issu de l'ajustement illustré sur la figure 16, auquel ont été ajoutés les résidus de l'ajustement réalisé sur les débits moyens de la Seine ; □ : écarts entre les séries enregistrée et construite.

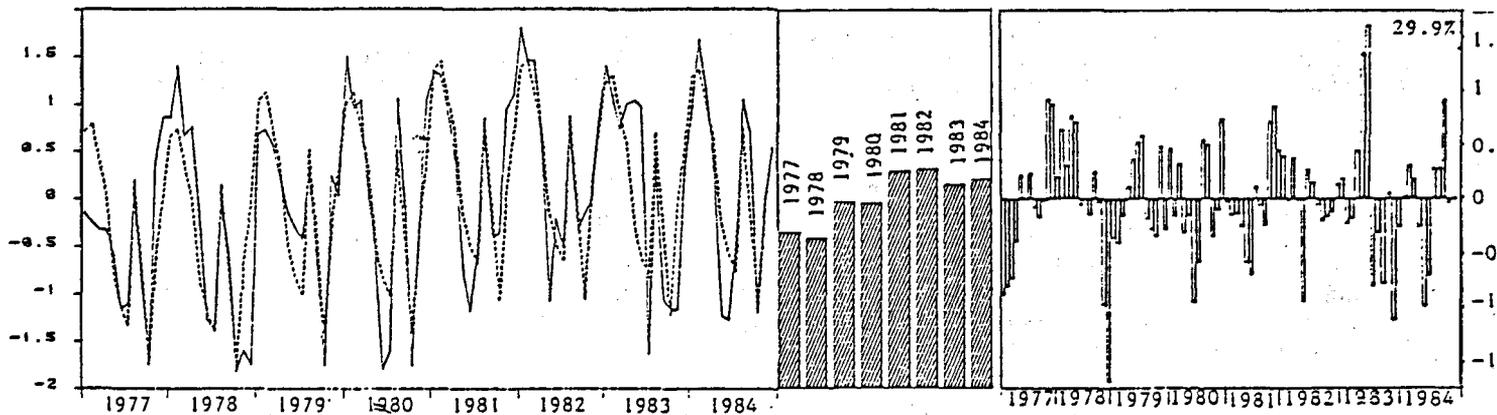


Figure 18 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, enregistrées à la station 10, 11 ou 12, et sélectionnées en fonction de la conformité de leur évolution par rapport à celle des débits moyens de la Seine à Tancarville ; — : série sélectionnée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

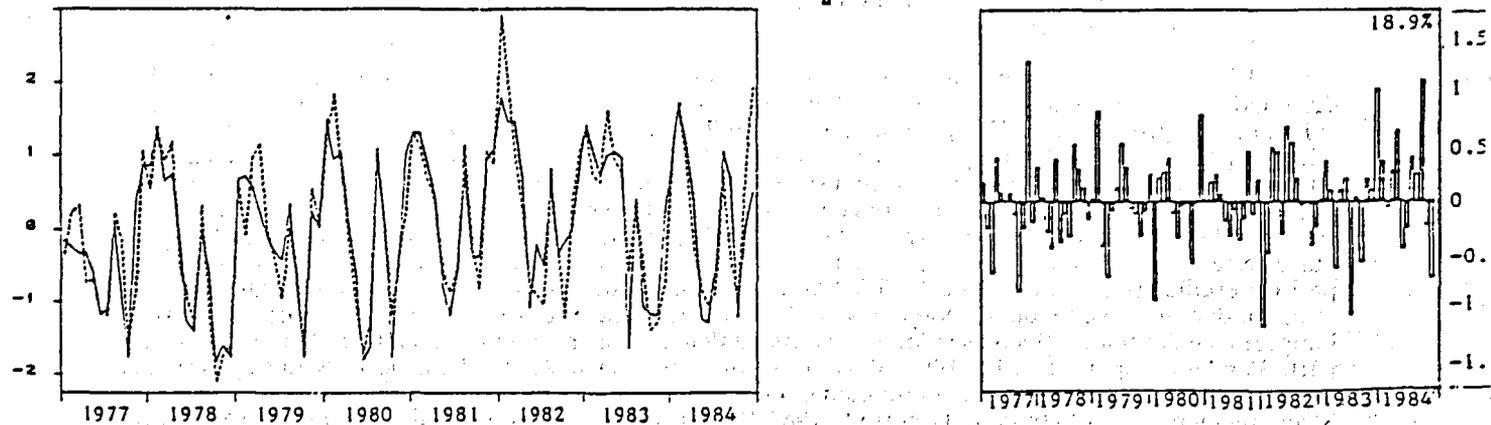


Figure 19 - — : série de valeurs (centrées et réduites) du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, enregistrées à la station 10, 11 ou 12, et sélectionnées en fonction de la conformité de leur évolution par rapport à celle des débits moyens de la Seine à Tancarville ; - - - : modèle issu de l'ajustement illustré sur la figure 18, auquel ont été ajoutés les résidus de l'ajustement réalisé sur les débits moyens de la Seine ; □ : écarts entre les séries enregistrée et construite.

5.1. Analyse des séries de valeurs de l'indice LOG ($([NO_2] + [NH_4]) / [NO_3]$)

Le premier de ces indices est le logarithme du rapport de la somme des concentrations en nitrites et ammonium, et de la concentration en nitrates. En période de crue (novembre à avril) les valeurs de cet indice sont corrélées négativement avec celles du débit moyen de la Seine. En effet, les concentrations en ammonium et en nitrites enregistrées dans les eaux de l'estuaire pendant cette période, résultent de la dilution (plus ou moins importante en fonction du débit du fleuve) de rejets que l'on peut considérer comme constants (GUILLAUD, 1983). La charge en ammonium et en nitrites des eaux de l'estuaire, pendant la période de crue est donc corrélée négativement avec l'évolution du débit de la Seine (à l'échelle pluriannuelle cette relation est compliquée par l'évolution de l'importance des rejets en ammonium et nitrites effectués le long du cours de la Seine (fig. 35)). Par contre la charge en nitrates des eaux de l'estuaire est corrélée positivement avec l'importance des précipitations (donc du débit) enregistrées sur le bassin versant de la Seine qui déterminent le lessivage des terrains agricoles (fig. 34). C'est pendant la période de crue que sont enregistrées les valeurs maximales de cet indice du fait de la prépondérance de la charge de nitrates par rapport à celle d'ammonium et de nitrites.

En période d'étiage (mai à octobre) les valeurs de cet indice enregistrées au niveau de l'estuaire rendent compte des proportions relatives des différents composés minéraux azotés résultant des réactions de nitrification entretenues le long du cours de la Seine (ROMANA, 1984).

L'analyse de l'évolution saisonnière moyenne de cet indice, permet d'expliquer celle du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation pendant les mois de juillet, août, septembre et octobre, et surtout l'augmentation spectaculaire du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire au mois d'août, liée à une baisse brutale de la charge des eaux de la Seine en ammonium entraînant une diminution de l'intensité des réactions de nitrification et de la consommation microbologique de l'oxygène dissous dans les eaux de la Seine.

5.1.1. Analyse des tendances évolutives

Les ajustements réalisés sur les séries (centrées et réduites) de valeurs de cet indice calculées à partir des mesures effectuées aux stations 11 et 12 (fig. 21 et 20), permettent de mettre en évidence la relation existant entre ces séries de valeurs et celles du débit de la Seine à Tancarville (fig. 9) d'une part, et du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire (fig. 6 et 5).

L'influence des phénomènes marins affectant la station 10, explique l'évolution particulière de la série de valeurs de l'indice appliqué aux mesures effectuées à cette station (fig. 22). La baisse des valeurs de l'indice en période estivale (et en particulier au moins d'août) observée aux stations 11 et 12, est compensée à la hauteur de Honfleur par la dilution de la charge en nitrates et les apports d'ammonium induits par le mélange avec les eaux en provenance de l'estuaire extérieur. La particularité du profil d'évolution pluriannuelle associé à cette série rend compte de l'importance de la contamination moyenne exercée par les conditions hydrodynamiques.

L'application de la sélection des valeurs de cet indice, suivant le schéma utilisé pour l'analyse des séries de valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, conduit à l'obtention d'un profil d'évolution pluriannuelle moyen inversé (fig. 23) par rapport à ceux correspondant à l'évolution moyenne du débit de la Seine (fig. 9) et du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire (fig. 16).

Bien que nous nous soyons placés (en sélectionnant les valeurs enregistrées aux trois stations) dans des conditions d'observation permettant d'intégrer les fluctuations liées au débit de la Seine, la mise en évidence de profils évolutifs qualitativement similaires associés aux séries de valeurs de l'indice LOG ($([NO_2] + [NH_4]) / [NO_3]$) et à celles du débit de la Seine à Tancarville n'est pas triviale. Les ajustements réalisés sur les séries (reconstituées de manière à prendre en compte les fluctuations hydrodynamiques) de valeurs de concentration en nitrates (fig. 34) et celle de la somme des concentrations en ammonium et nitrites (fig. 35) font apparaître des tendances évolutives très marquées qui attestent des variations de l'importance des rejets effectués dans le cours de la Seine pendant la période étudiée (en particulier de 1977 à 1981). L'évolution de la charge des eaux de l'estuaire en azote minéral dissous résulte de la conjugaison de deux tendances évolutives indépendantes concernant l'importance des rejets effectués le long du cours du fleuve d'une part, et celle du débit de la Seine d'autre part. Pendant la période 1977-1981, l'évolution des rejets et celle du débit de la Seine apparaissent fortuitement liées : la charge en ammonium et en nitrites diminue, les teneurs en nitrates et le débit de la Seine augmentent. Au cours de la période 1982-1984, les fluctuations pluriannuelles des concentrations en azote total minéral dissous s'estompent ; l'importance des rejets se stabilisent et l'évolution de la teneur des eaux de l'estuaire en azote minéral dissous apparaît placée sous le déterminisme du débit de la Seine.

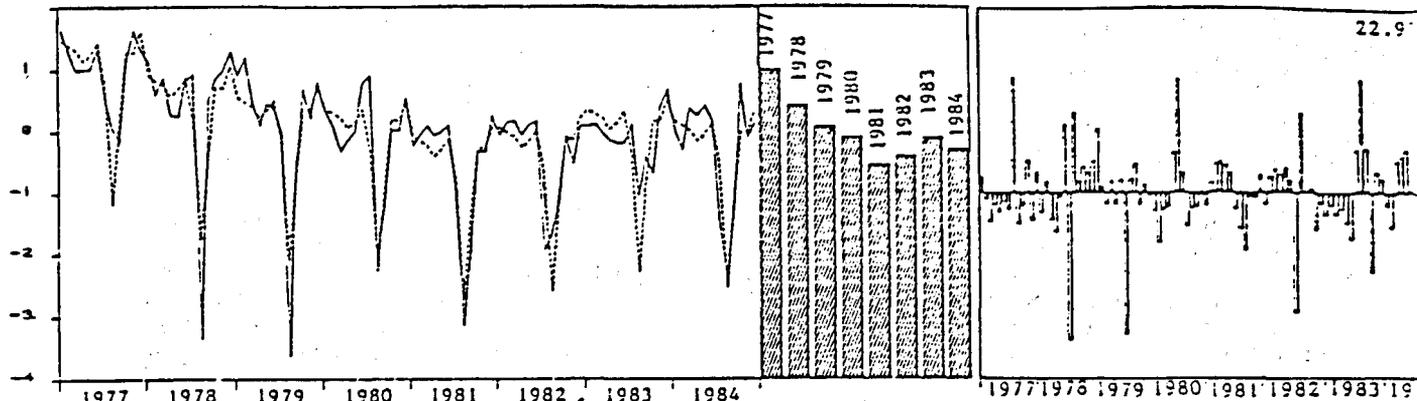


Figure 20 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de l'indice $[(NO_2) + [NH_4)]/[NO_3]$ calculées à partir des mesures effectuées à la station 12, à une profondeur de 1 m. ; — : série enregistrée ; - - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

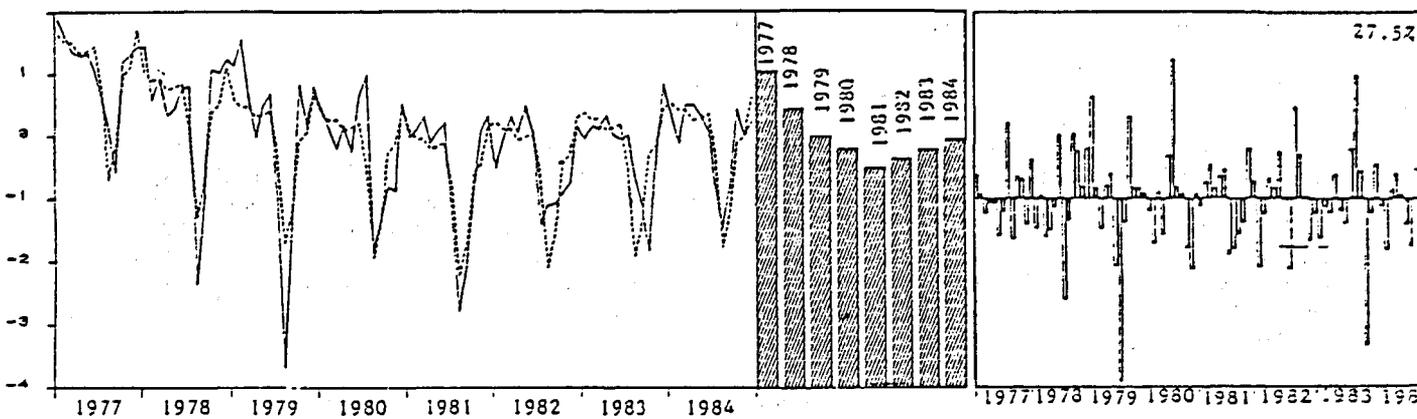


Figure 21 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de l'indice $[(NO_2) + [NH_4)]/[NO_3]$ calculées à partir des mesures effectuées à la station 11, à une profondeur de 1 m. ; — : série enregistrée ; - - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

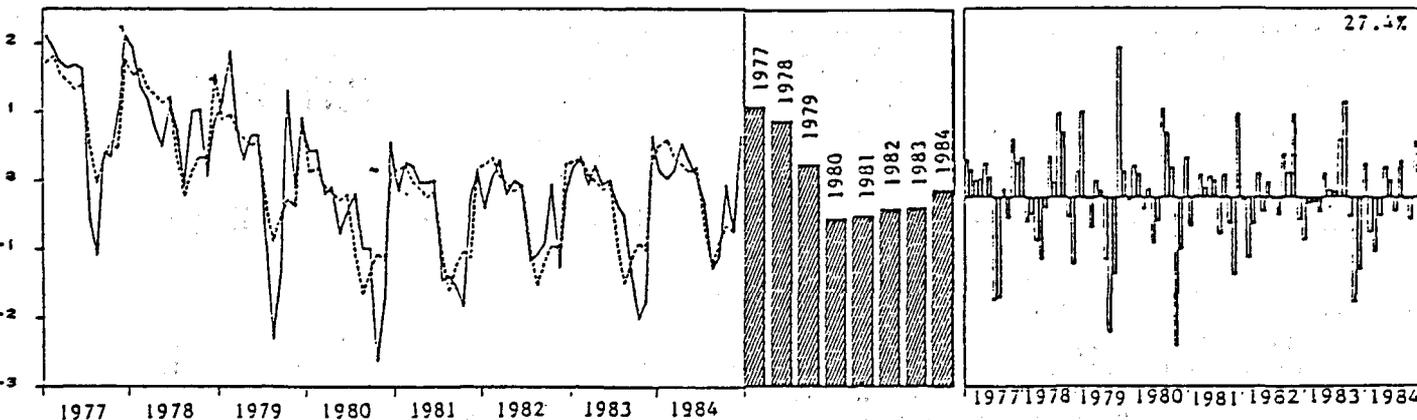


Figure 22 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de l'indice $[(NO_2) + [NH_4)]/[NO_3]$ calculées à partir des mesures effectuées à la station 10, à une profondeur de 1 m. ; — : série enregistrée ; - - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

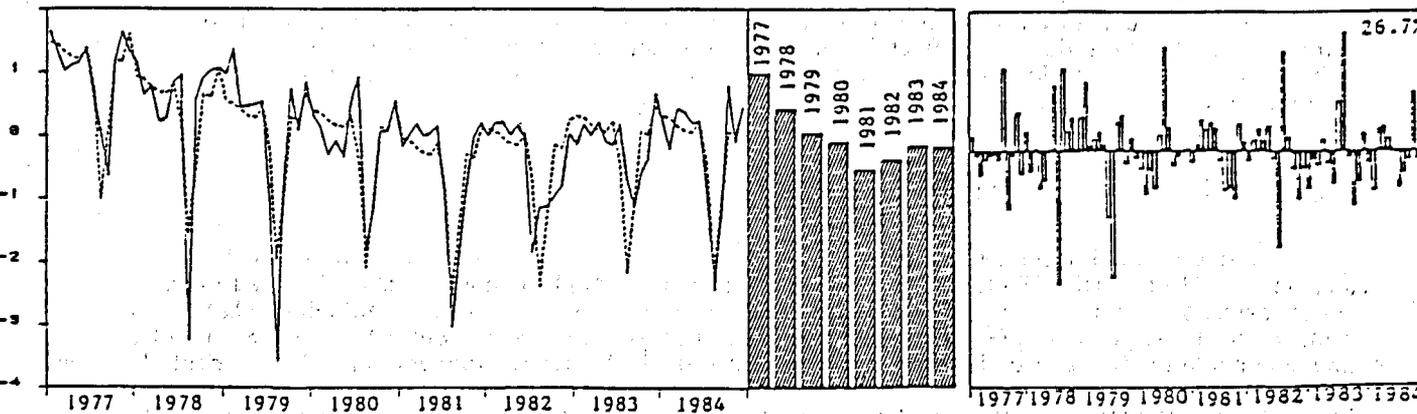


Figure 23 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de l'indice $[(NO_2) + [NH_4)]/[NO_3]$ calculées à partir des mesures effectuées à la station 11 ou 12, et correspondant aux valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation sélectionnées précédemment ; — : série enregistrée ; - - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

5.1.2. Analyse des séries résiduelles

Les figures 24, 25 et 26 illustrent la comparaison des séries résiduelles issues des ajustements effectués, d'une part sur les valeurs sélectionnées du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, et sur les valeurs correspondantes de l'indice LOG $(\frac{[NO_2] + [NH_4]}{[NO_3]})$, et d'autre part, sur les valeurs du logarithme du débit de la Seine à Tancarville. Cette comparaison permet d'estimer le degré de pertinence de cet indice pour l'explication des écarts enregistrés, en période estivale, entre le degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire tel qu'il a été enregistré, et celui prévu par un modèle intégrant les variations du débit du fleuve. Il s'agit de déterminer dans quelle mesure les écarts :

$$e_{ox,i}(t) - e_d(t)$$

et en particulier ceux enregistrés en période estivale, permettent d'expliquer les valeurs correspondantes :

$$e_{N,i}(t) - e_d(t)$$

L'importance accrue des fluctuations des écarts résiduels issus des ajustements réalisés sur les séries de valeurs sélectionnées de l'indice étudié, par rapport à celles issues de la désaisonnalisation des séries de valeurs du débit de la Seine et de celles du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, atteste de la spécificité de chaque situation, et donc de l'importance de la variabilité spatio-temporelle associée aux processus de nitrification et concernant des échelles inférieures au mois et à la distance séparant les stations fixes étudiées. De plus l'examen des figures 24, 25 et 26 démontre l'inadéquation de cet indice à l'explication des particularités du degré d'oxygénation des eaux de la Seine enregistré lors de chaque campagne.

Ces résultats conduisent à relativiser l'importance des fluctuations des teneurs respectives en nitrates et en ammonium (et nitrites) des eaux de l'estuaire, dans le déterminisme de leur degré d'oxygénation. En effet, les informations issues de l'échantillonnage mensuel de trois stations fixes permet de mettre en évidence les relations existant entre les évolutions moyennes respectives du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire en période estivale et de l'indice LOG $(\frac{[NO_2] + [NH_4]}{[NO_3]})$. Les écarts entre les valeurs de cet indice effectivement enregistrées et celles prévues par le modèle ne se traduisent pas par des écarts comparables des valeurs du degré d'oxygénation mesurées par rapport à celles fournies par le modèle correspondant. Le caractère synthétique de la teneur en oxygène dissous lui confère un spectre de complexité particulier, qui en fait un indice global très précieux pour l'étude de l'évolution à long terme de la qualité de l'eau.

5.2. Analyse des séries de valeurs de l'indice LOG $(\frac{[NO_2]}{[NO_2] + [NH_4]})$

L'évolution saisonnière de cet indice est beaucoup plus simple que celle de l'indice que nous venons d'étudier. En effet, l'évolution des teneurs respectives en nitrites et en ammonium, dépend essentiellement de l'importance des réactions de nitrification : le ralentissement, voire la suspension de ces processus pendant la période hivernale déterminent une baisse des valeurs de cet indice : l'augmentation progressive de l'intensité de ces réactions, au printemps et en été, se traduit à l'inverse par une hausse graduelle des valeurs de l'indice. La valeur maximale (0) est enregistrée au mois d'août, lorsque la faible charge des eaux de la Seine en ammonium est progressivement épuisée par les réactions de nitrification sévissant dans le cours du fleuve. On peut noter que pendant les mois (période estivale) où le degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire est susceptible d'être influencé par les processus de nitrification, les valeurs de cet indice sont mal corrélées à celles du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation, du fait des fluctuations de l'importance des rejets d'ammonium effectués dans la Seine. Ainsi les informations fournies par les deux indices que nous avons considérés, peuvent être considérées comme complémentaires.

5.2.1. Mise en évidence des tendances évolutives

La désaisonnalisation des séries de valeurs de cet indice, calculées à partir des mesures effectuées aux stations 11 et 12 (fig. 28 et 27) fait apparaître des évolutions pluriannuelles inversées par rapport à celles correspondant à l'indice précédemment étudié, et conformes à celle associée au débit de la Seine à Tancarville. Il est possible que l'augmentation du débit moyen de la Seine, entre 1977 et 1981, induise une augmentation du degré d'oxygénation des eaux de la Seine déterminant un accroissement de l'intensité moyenne des réactions de nitrifications et une augmentation des valeurs moyennes de l'indice LOG $(\frac{[NO_2]}{[NO_2] + [NH_4]})$, pendant cette période. Il est cependant plus probable que cette augmentation soit liée à la diminution de la charge moyenne en ammonium (et en nitrites) des eaux de la Seine (fig. 35) résultant d'un effort d'épuration des rejets urbains et industriels dans le bassin versant (AVOINE *et al.*, 1986).

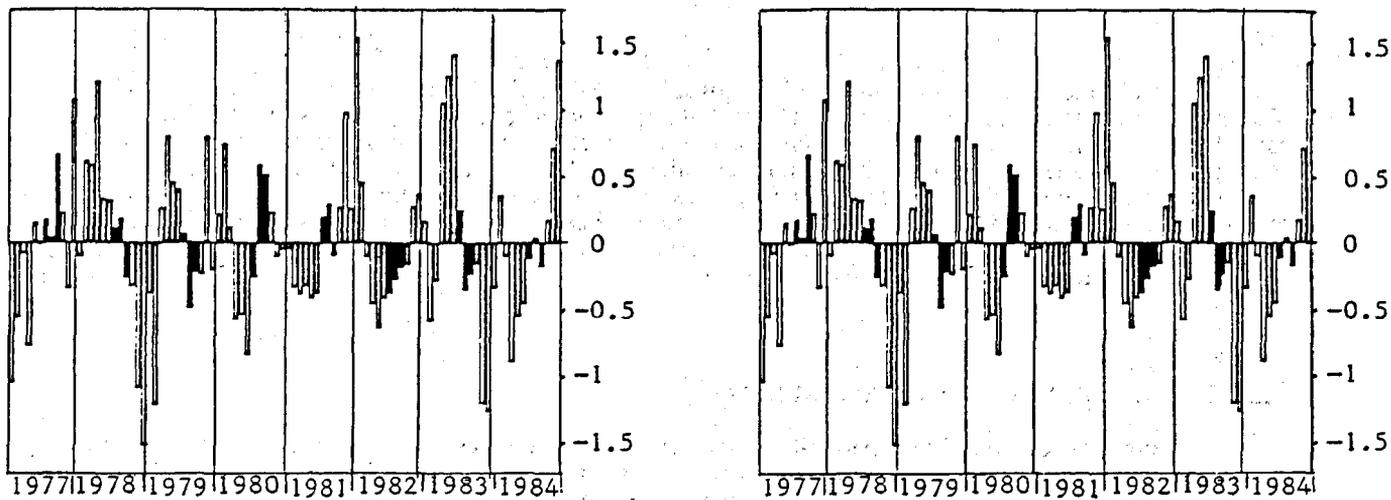


Figure 24 - Série résiduelle issue de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs du logarithme du débit moyen de la Seine à Tancarville pendant la semaine précédant chaque campagne de mesures aux stations 10, 11 et 12 (illustré sur la figure 9) ; █ : valeurs correspondantes au mois de juillet, août et septembre.

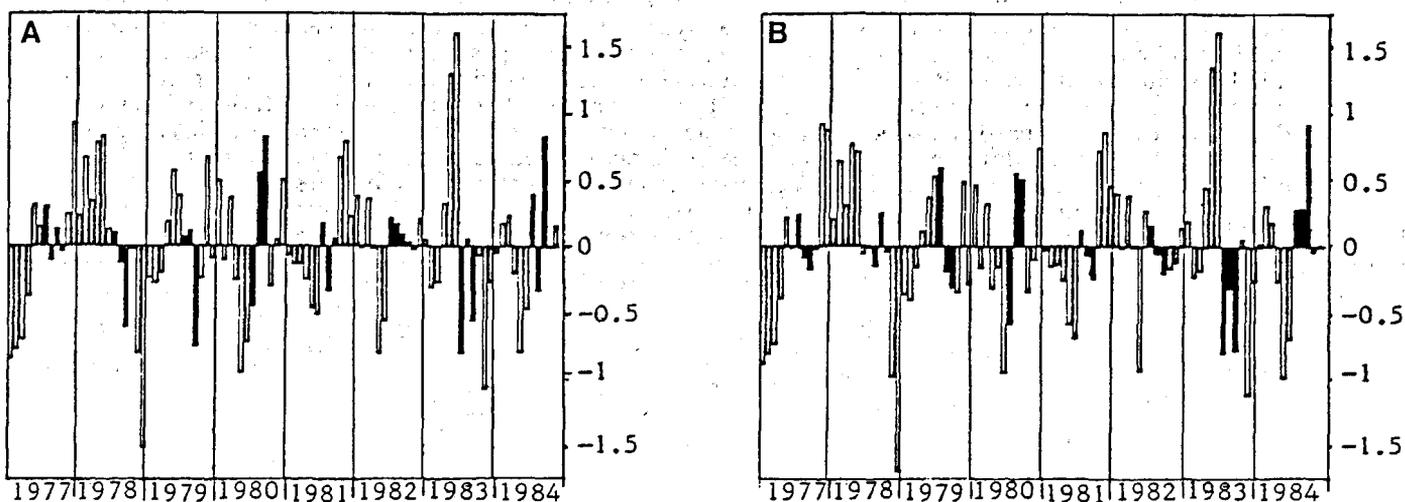


Figure 25 - Séries résiduelles issues des ajustements réalisés sur les séries de valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation sélectionnées parmi celles enregistrées aux stations 11 et 12 (A) ou aux stations 10, 11 et 12 (B) et illustrés respectivement sur les figures 16 et 18 ; █ : valeurs correspondant aux mois de juillet, août et septembre.

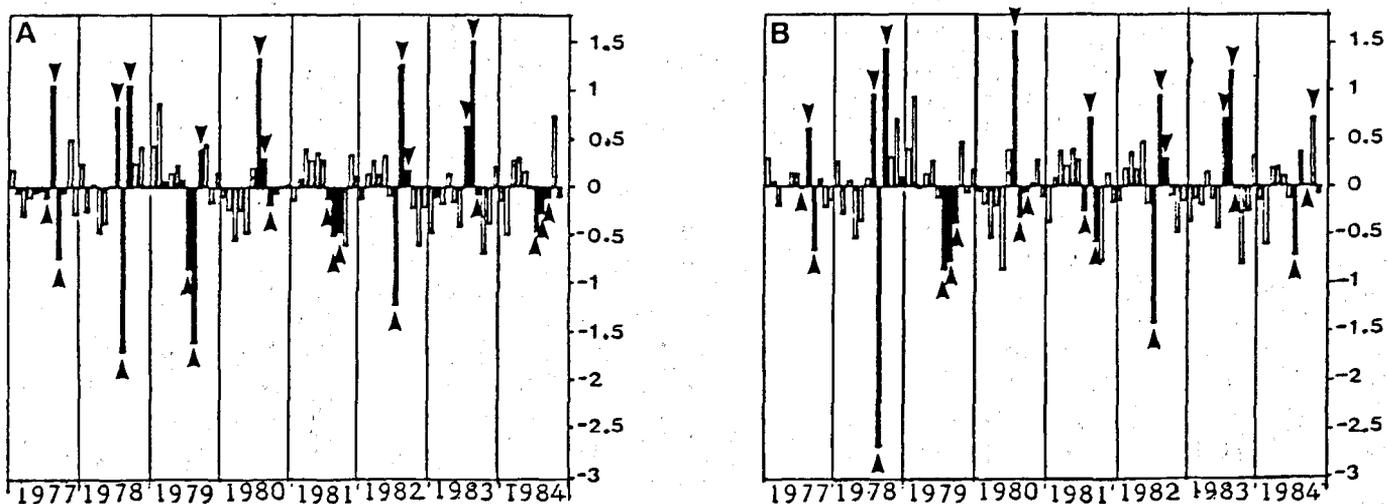


Figure 26 - Séries résiduelles issues des ajustements réalisés sur les séries de valeurs de l'indice $([NO_2] + [NH_4])/[NO_3]$ sélectionnées parmi celles enregistrées aux stations 11 et 12 (A) illustrés sur la figure 23 ou aux stations 10, 11 et 12 (B) ; ▲, ▼ : valeurs correspondant aux mois de juillet, août et septembre.

Contrairement aux situations étudiées jusqu'à présent, l'influence des phénomènes marins se traduit par une atténuation de la variabilité spatio-temporelle du paramètre étudié (fig. 29). En période estivale, la dilution des eaux de la Seine dans l'estuaire, affecte les concentrations relatives en ammonium et en nitrites, et déterminent une diminution des valeurs de l'indice. Plus généralement, l'augmentation de la salinité inhibe les réactions de nitrification auxquelles sont associées une grande variabilité spatio-temporelle (la variance résiduelle issue de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs enregistrées à la station 12 représente 37 % de la variance de la série étudiée alors que ce pourcentage ne dépasse pas 25 % si l'on considère les mesures effectuées à la station 10).

5.2.2. Analyse des séries résiduelles

La comparaison des séries résiduelles associées aux deux indices étudiés (fig. 23 et 30), ne permet pas d'établir de relation de complémentarité entre ces deux indices autorisant l'élucidation immédiate des particularités associées à chaque situation (en particulier en période estivale). Les écarts observés pour chaque campagne entre les valeurs des indices effectivement enregistrées et celles prévues par les modèles d'évolution moyenne (fig. 26 et 33) sont indépendantes, bien que les évolutions à long terme de ces deux indices soient complémentaires.

Ainsi l'échantillonnage des informations enregistrées aux stations 11 et 12, permettant d'intégrer au mieux les fluctuations saisonnières du régime hydrologique de la Seine dans l'analyse de l'évolution pluriannuelle de la qualité des eaux de son estuaire, ne présente pas d'intérêt pour l'analyse des séries d'indices que nous avons étudiées. L'infructuosité de ces investigations permettent cependant de démontrer l'importance relative des fluctuations associées à des échelles temporelles inférieures au mois, dans la perception, à partir de séries de valeurs mensuelles, de l'évolution pluriannuelle de la charge en azote minéral dissous des eaux de l'estuaire de la Seine. Ces fluctuations liées aux régimes des rejets effectués dans l'estuaire et à la sensibilité des systèmes chimiques et microbiologiques intervenant dans le cycle de ces composés, exercent une contamination plus significative que celle exercée par les particularités du régime hydrologique de la Seine, sur la perception des phénomènes pluriannuels sous-jacents.

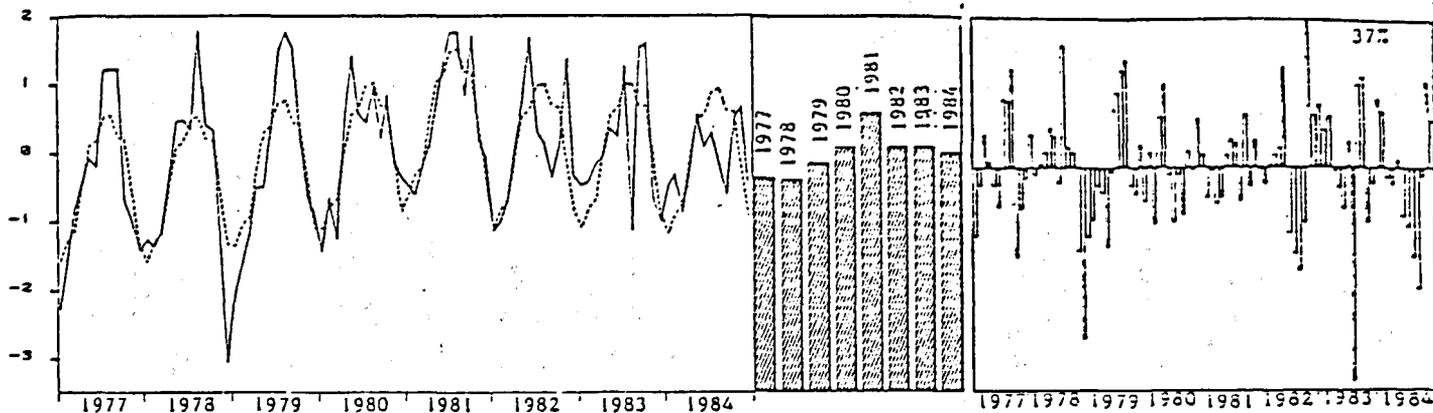


Figure 27 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de l'indice $[NO_2]/([NO_2] + [NH_4])$ calculées à partir des mesures effectuées à la station 12, à une profondeur de 1 m. : — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

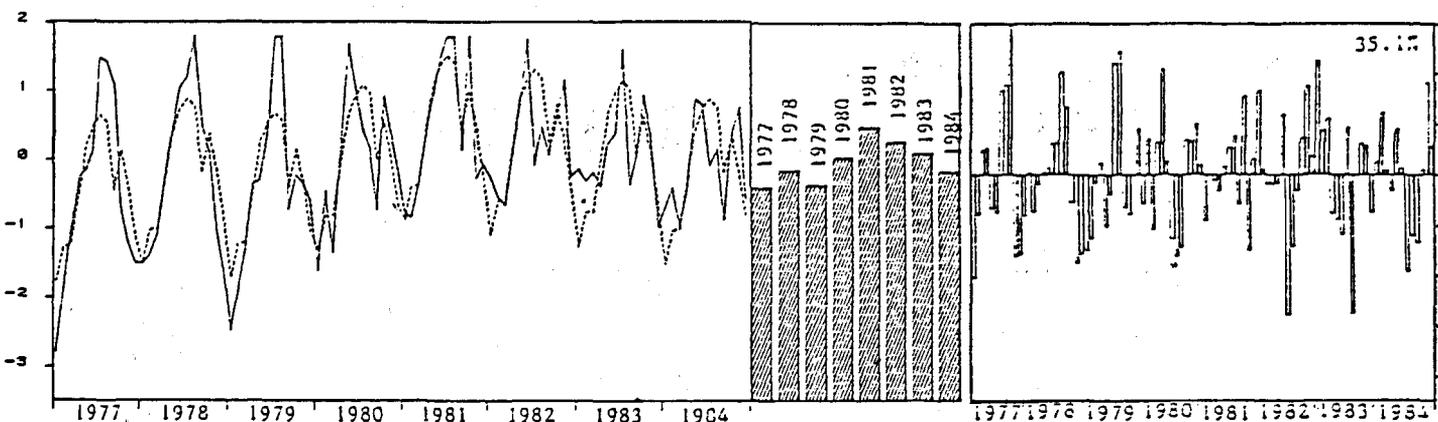


Figure 28 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de l'indice $[NO_2]/([NO_2] + [NH_4])$ calculées à partir des mesures effectuées à la station 11, à une profondeur de 1 m. : — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

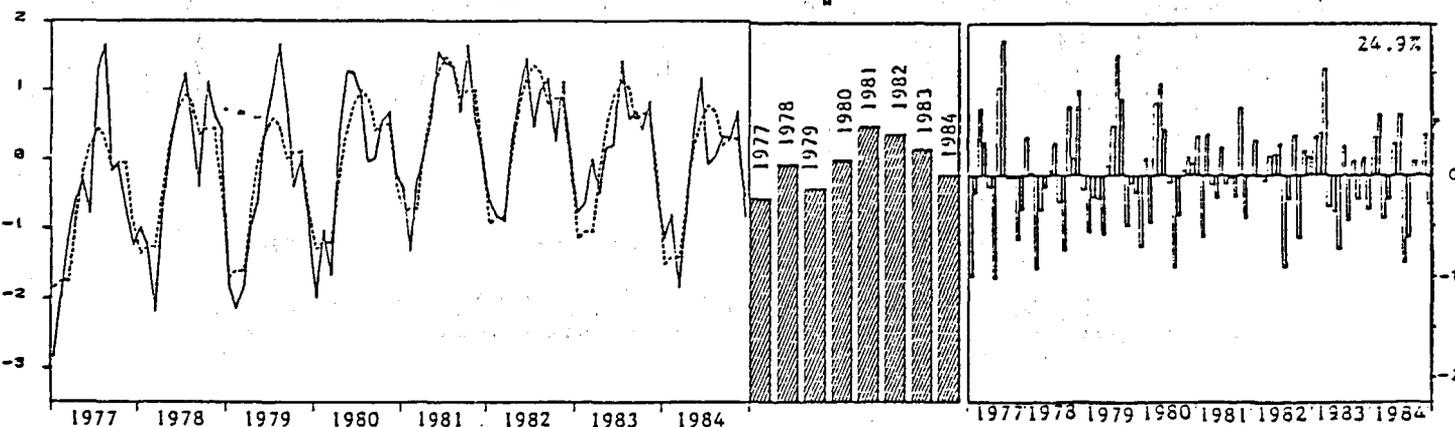


Figure 29 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de l'indice $[NO_2]/([NO_2] + [NH_4])$ calculées à partir des mesures effectuées à la station 10, à une profondeur de 1 m. : — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

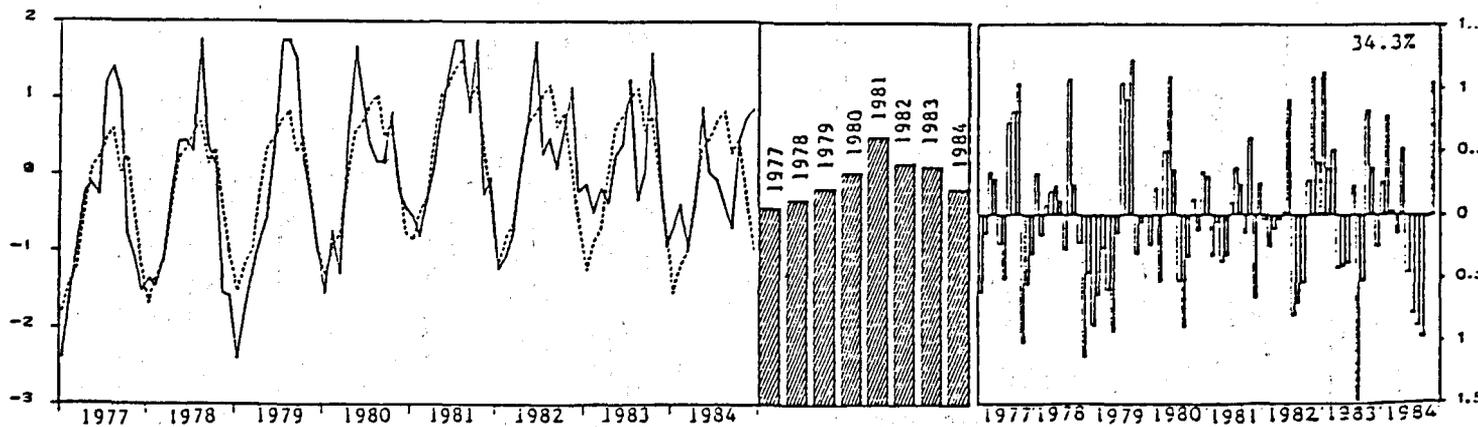


Figure 30 - Illustration de l'ajustement réalisé sur une série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de l'indice $[NO_2]/([NO_2] + [NH_4])$ calculées à partir des mesures effectuées à la station 11 ou 12, et correspondant aux valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation sélectionnées précédemment ; — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; □ : série résiduelle.

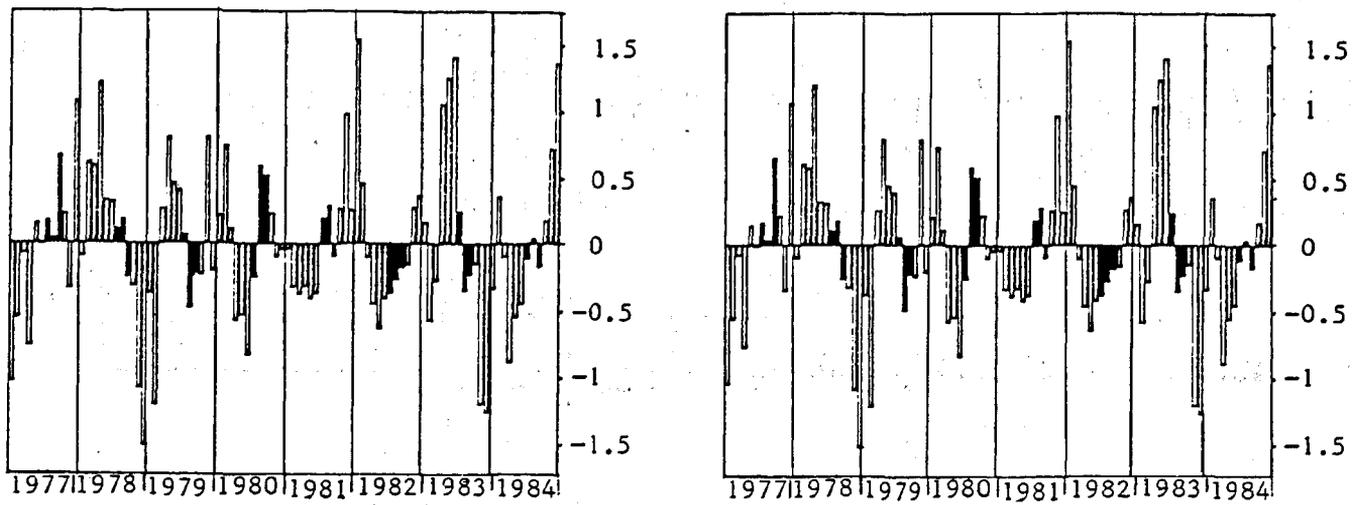


Figure 31 - Série résiduelle issue de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs du logarithme du débit moyen de la Seine à Tancarville pendant la semaine précédant chaque campagne de mesures aux stations 10, 11 et 12 (illustré sur la figure 9) ; ■ : valeurs correspondant au mois de juillet, août et septembre.

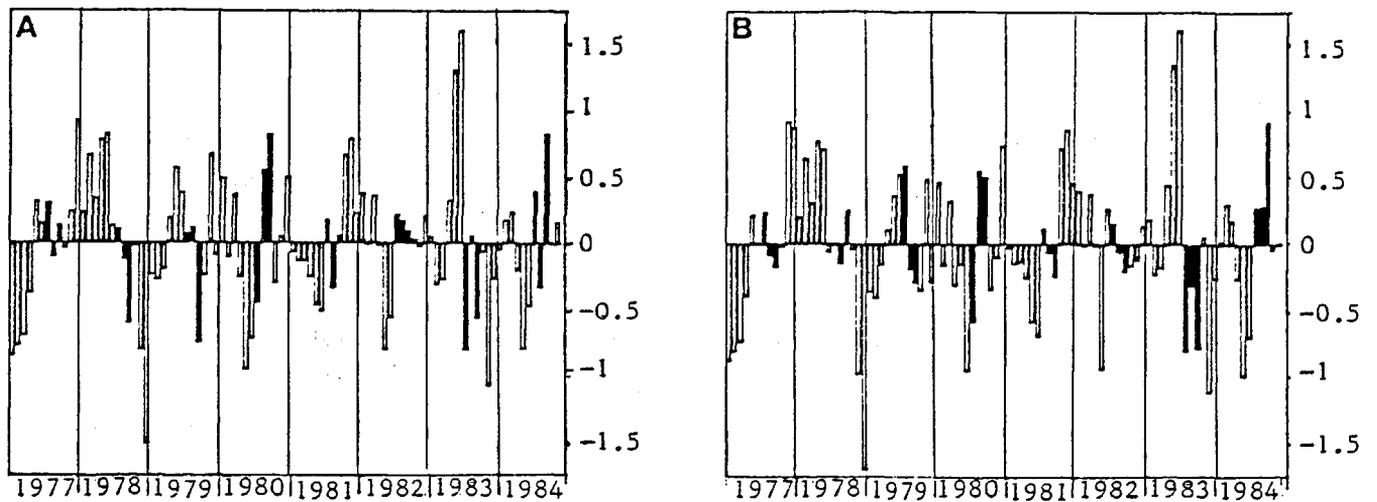


Figure 32 - Séries résiduelles issues des ajustements réalisés sur les séries de valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation sélectionnées parmi celles enregistrées aux stations 11 et 12 (A) ou aux stations 10, 11 et 12 (B) et illustrés respectivement sur les figures 16 et 18 ; ■ : valeurs correspondant aux mois de juillet, août et septembre.

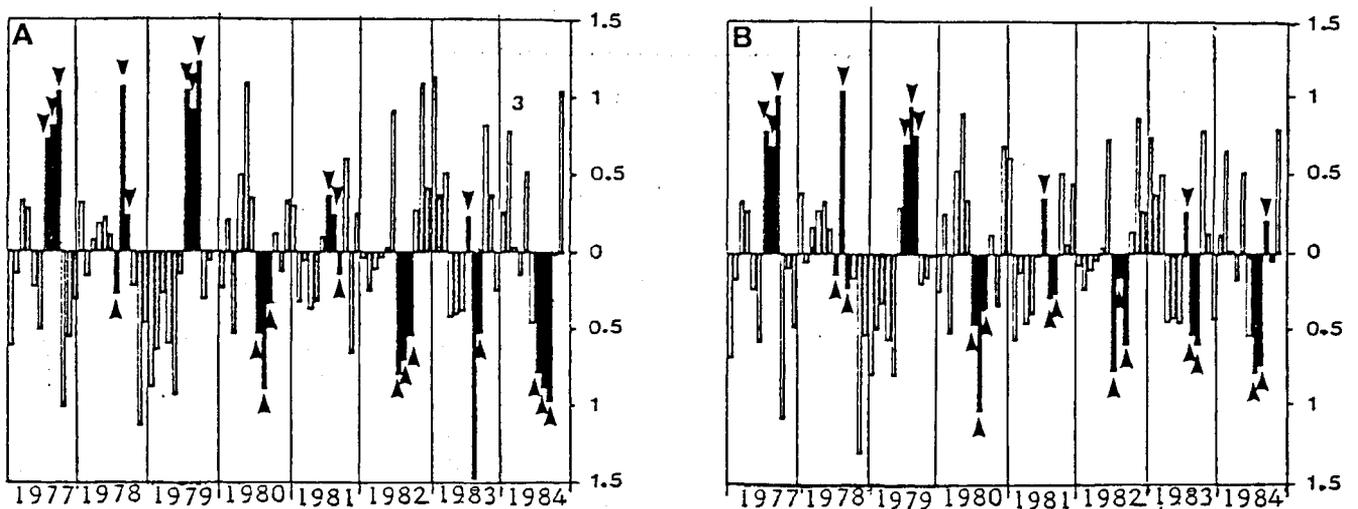


Figure 33 - Séries résiduelles issues des ajustements réalisés sur les séries de valeurs de l'indice $\frac{[NO_2]}{[NO_2] + [NH_4]}$ sélectionnées parmi celles enregistrées aux stations 11 et 12 (A) ou aux stations 10, 11 et 12 (B) ; ▲, ▼ : valeurs correspondant aux mois de juillet, août et septembre.

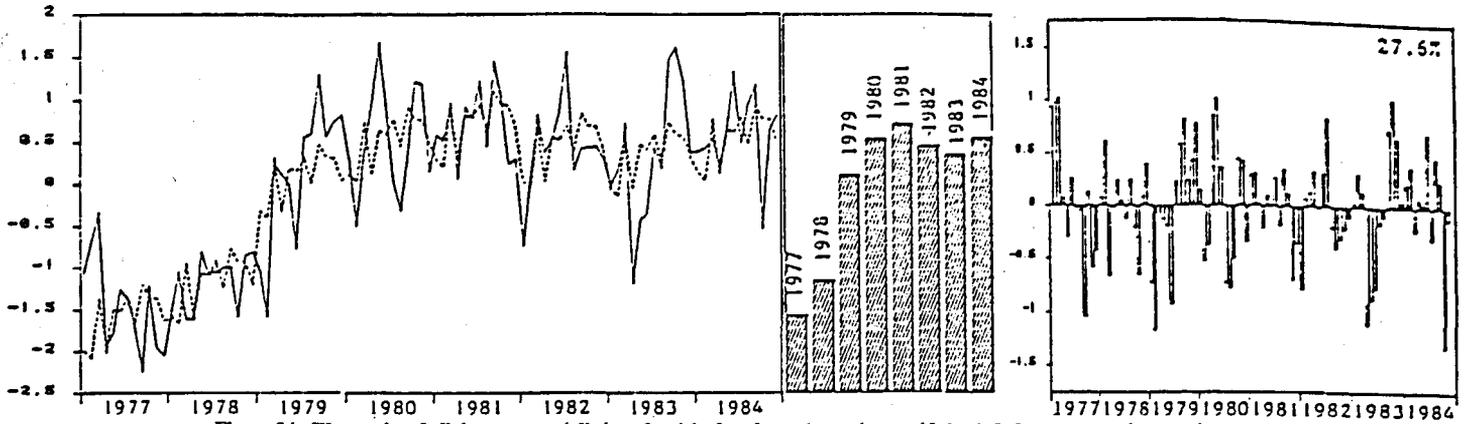


Figure 34 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs (centrées et réduites) de la concentration en nitrate enregistrées aux stations 11 et 12 et correspondant aux valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation sélectionnées précédemment ; — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; : profil d'évolution pluriannuelle ; : série résiduelle.

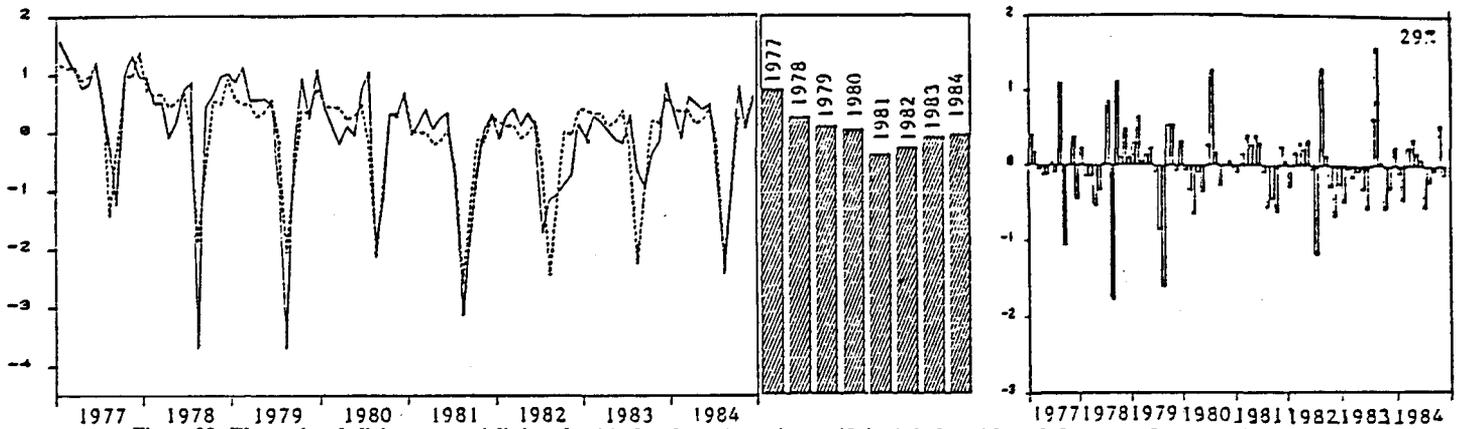


Figure 35 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de la somme des concentrations en ammonium et en nitrites enregistrées aux stations 11 et 12 et correspondant aux valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation sélectionnées précédemment ; — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; : profil d'évolution pluriannuelle ; : série résiduelle.

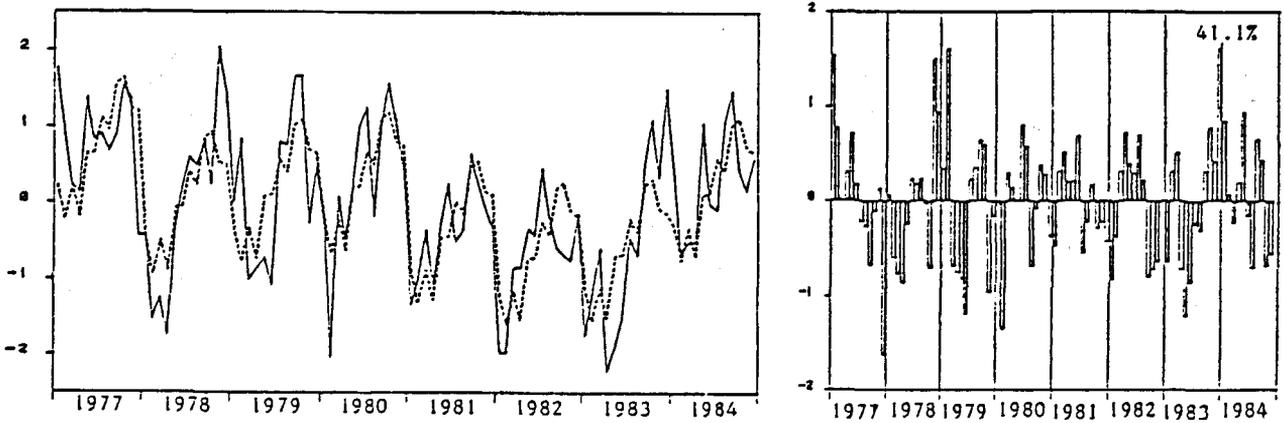


Figure 36 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de la concentration en phosphates enregistrées aux stations 11 et 12, et correspondant aux valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation sélectionnées précédemment ; — : série enregistrée ; - - - : série modélisée ; : série résiduelle.

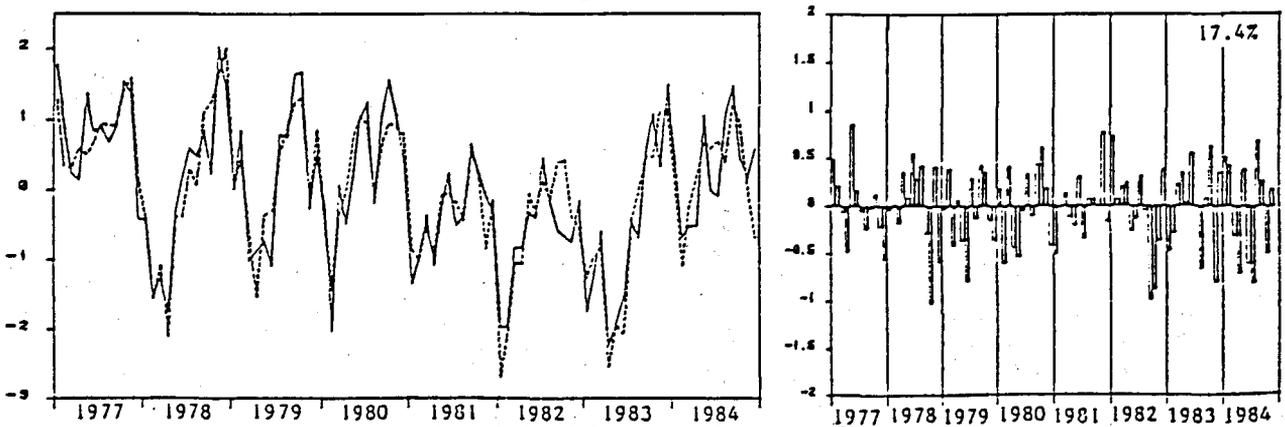


Figure 37 - — : Série de valeurs (centrées et réduites) du logarithme de la concentration en phosphates enregistrées au stations 11 et 12 et correspondant aux valeurs du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation sélectionnées précédemment. - - - : modèle issu de l'ajustement illustré ci-dessus, auquel ont été soustraits les résidus de l'ajustement réalisé sur les valeurs du logarithme du débit moyen de la Seine à Tancarville ; : écarts entre les séries enregistrée et construite.

IV - CONCLUSION

Le ré-échantillonnage des informations enregistrées au niveau des stations 10, 11 et 12, nous a permis de mettre en évidence l'importance des fluctuations des conditions hydrodynamiques, dans la perception, à partir d'un échantillonnage mensuel, des processus déterminant l'évolution à long terme de la qualité des eaux d'un estuaire macrotidal. Nous avons montré que cette perception basée sur un échantillonnage mensuel pouvait s'avérer heuristique sous certaines conditions. Il importe de pouvoir contrôler les sources de variabilité associées à des échelles temporelles inférieures au pas d'échantillonnage (par exemple en travaillant dans des conditions de marée quasiment constantes) et de prévoir l'intégration dans les informations enregistrées, des fluctuations saisonnières voire pluriannuelles du régime hydrologique de la Seine, qui influence considérablement le fonctionnement des systèmes physico-chimiques, chimiques et microbiologiques en un point donné de l'estuaire. Nous préconisons l'abandon de l'étude de stations fixes, et l'adoption d'une stratégie couplée à un modèle hydrodynamique bidimensionnel de l'estuaire amont et moyen de la Seine. Ce modèle permettrait de prévoir la zone à échantillonner en fonction des conditions de marée et de l'importance du débit de la Seine ; l'évolution du régime hydrologique de la Seine se traduit par une modification des conditions hydrodynamiques et par une évolution, du degré d'oxygénation des eaux de l'estuaire. Il importe de pouvoir séparer les phénomènes d'ordre hydrodynamique et chimique, lors de l'interprétation de l'évolution du degré d'oxygénation des eaux en un point donné de l'estuaire.

Nous avons montré que la valeur heuristique d'un paramètre donné dépend de l'importance du recouvrement entre son spectre de complexité et les échelles prises en compte par l'échantillonnage. Ces considérations ne doivent pas être négligées lors du choix des paramètres à étudier.

La totalité des investigations appliquées aux informations recueillies aux stations 2 et 4 se sont avérées infructueuses. La diversité des conditions hydrodynamiques sévissant lors de chaque campagne rend illusoire toute tentative de perception de schéma d'évolution pluriannuelle. L'ajustement réalisé sur la série de valeurs du débit moyen de la Seine à Tancarville permet de mettre en évidence dans des conditions satisfaisantes (27 % de variance résiduelle) l'évolution pluriannuelle du régime hydrologique de la Seine (fig. 39). L'ajustement effectué sur les moyennes mensuelles du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation enregistrées à la station 2, en surface, permet de mettre en évidence la relation existant entre la variance résiduelle et le nombre de campagnes mensuelles effectuées (fig. 40). Ces considérations nous conduisent à dénoncer l'incompatibilité de l'étude de ces stations avec les objectifs du RNO.

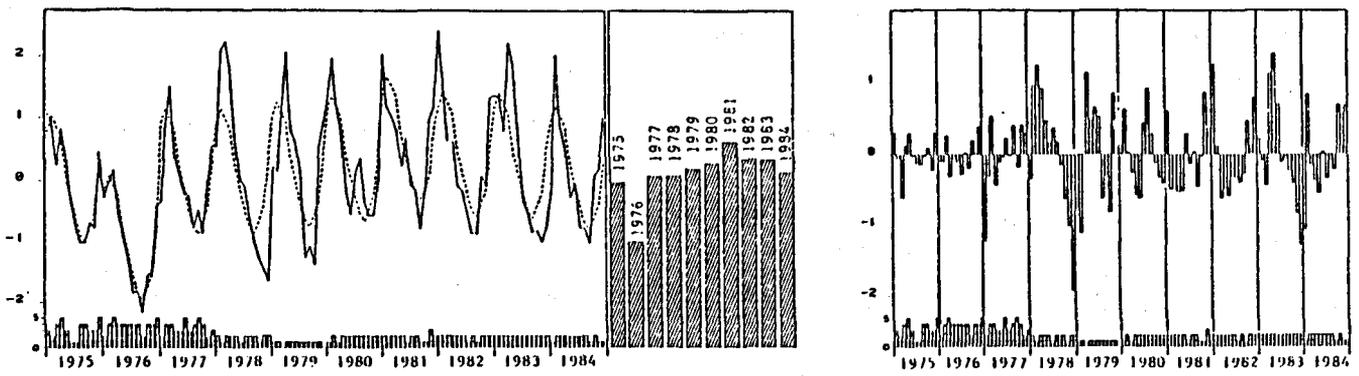


Figure 39 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs centrées et réduites du logarithme du débit mensuel moyen de la Seine à Tancarville ; — : série enregistrée; - - - : série modélisée ; ▨ : profil d'évolution pluriannuelle ; ▮ : série résiduelle (26,7 % de variance résiduelle).

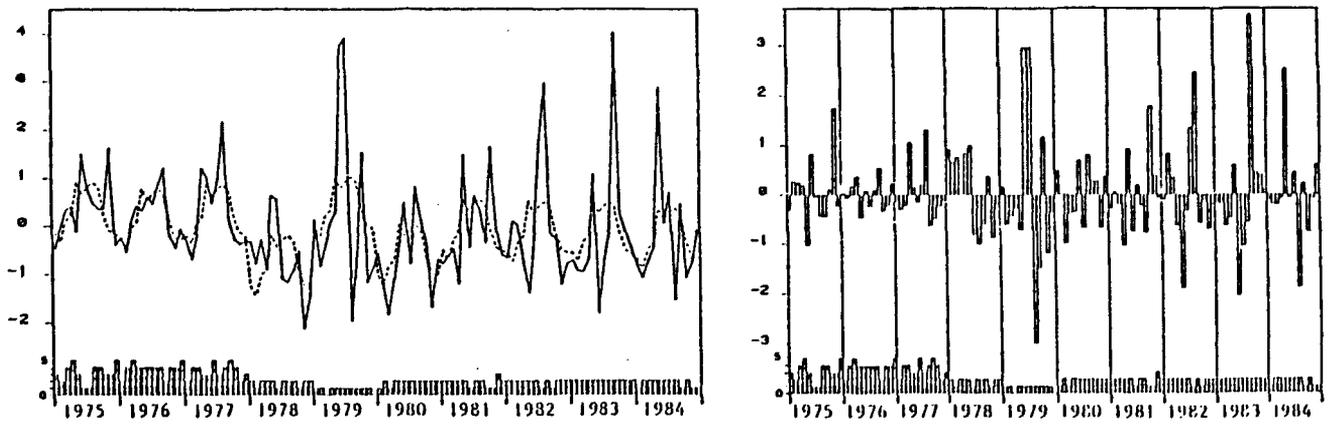


Figure 40 - Illustration de l'ajustement réalisé sur la série de valeurs centrées et réduites du pourcentage d'oxygène dissous par rapport à la saturation calculées à partir des mesures effectuées à la station Z, à une profondeur de 1 m. ; — série enregistrée ; - - - : série modélisée ; ▮ : série résiduelle (67,8 % de variance résiduelle).

BIBLIOGRAPHIE

AKAI (D.), MIKI (O), OHGAKI (S), 1983. - Nitrification model with an inhibitory effect of sea water. *Ecological Modelling*, **19** : 189-198.

AVOINE (J.), 1981. - L'estuaire de la Seine : sédiments et dynamique sédimentaire. Thèse de 3^e cycle-Université de Caen, France : 236 p.

AVOINE (J.), BOUST (D.), GUILLAUD (J.F.), 1986. - Flux et comportement des contaminants dissous et particuliers dans l'estuaire de la Seine. *Rapp. P.-v. Réun. Cons. Int. Explor. Mer*, **186** : 392-411.

BARBER (R.T.), MOOERS (C.N.K.), BOWMAN (M.T.), ZEITZSCHEL (B.), 1980. - Lecture notes on coastal and estuarine studies. *Mathematical modelling of estuarine physics. Proceedings of an international symposium held at the German Hydrographic Institute, Hamburg, August 24-26, 1978.* Springer Verlag.

BROOKER (M.P.), JOHNSON (P.C.), 1984. - The behaviour of phosphate, nitrate, chloride and hardness in twelve welsh rivers. *Water Research*, **18**(9) : 1155-1164.

CLOERN (J.E.), 1984. - Temporal dynamics and ecological significance of salinity stratification in an estuary (South San Francisco Bay, USA). *Oceanologica Acta*, **7** (1) : 137-141.

CNEXO, 1979. - Rapport scientifique. Les éléments nutritifs en baie de Seine. *Cent. Natl. Exploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest.* : pp. 187-193.

CNEXO, 1980. - Port Autonome du Havre. Qualité des eaux des bassins. *Cent. Natl. Exploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest* : 122 p.

DYER (K.R.), 1974. - The salt balance in stratified estuaries. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **2** : 273-281.

FISHER (H.B.), UST (E.J.), KOH (R.C.Y.), IMBERGER (J.), BROOKS (N.H.), 1979. - *Mixing in inland and coastal waters.* Academic Press.

FRONTIER (S.), 1983. - *Stratégies d'échantillonnage en Ecologie.* Publié sous la direction de FRONTIER (S.). Masson.

GUILLAUD (J.F.), SANDRIN (X.), 1980. - Analyse critique des méthodes d'acquisition et de traitement des données du RNO. Début d'interprétation des résultats obtenus sur le site de la Seine (juin 1974 à décembre 1978). *Cent. Natl. Exploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest.* 143 p.

GUILLAUD (J.F.), 1983. - Les flux de sels nutritifs dans l'estuaire de la Seine ; rôle et importance du bouchon vaseux au cours du mélange estuarien. *Journal Canadien des Sciences Halieutiques et Aquatiques*, **40**, suppl. n°1 : 180-187.

HAAS (L.W.), 1977. - The effect of the spring-neap tidal cycle on the vertical salinity structure of the James, York and Rappahannock rivers, Virginia, U.S.A. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **5** : 485-496.

HOUSTON (J.A.), BROOKER (M.P.), 1981. - A comparison of nutrient sources and behaviour in two lowland subcatchments of the river Wye. *Water Research*, **15** (1) : 49-57.

KENDALL (M.G.), STUART (A.), ORD (J.K.), 1983. - The advanced theory of statistics (3 vol.). Griffin, Londres.

KOUTITONSKY (V.G.), EL-SABH (M.I.), 1985. - Estuarine mean flow estimation revisited : application to the St. Lawrence estuary. *Journal of Marine Research*, vol. **43** : 1-12.

LAUREC (A.), LE GALL (J.Y.), 1975. - De-seasonalizing of the abundance of a species. Application to the albacore (*Thunnus alalunga*) monthly catch per unit of effort (CPUE) by the Atlantic Japanese Longline Fishery. *Bull. Far Seas Fich. Res. Lab.*, **12** : 145-169.

LODER (T.C.), REICHARD (R.P.), 1981. - The dynamics of conservative mixing in estuaries. *Estuaries*, **4**, (1) : 64-69.

MARCHAND (M.), 1983. - Interprétation du contrôle RNO (1975-1982) des polluants chimiques organiques (hydrocarbures, détergents, organochlorés) dans l'eau. *Cent. Natl. EXploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest*.

MATTHAUS (W.), 1985. - Analysis of long-term trends in the Baltic proper during the seventies. *Beiräge zur Meereskunde*, **52** :49-56.

MENESGUEN (A.), LAUREC (A.), 1984. - Analyse statistique de l'évolution temporelle des paramètres hydrobiologiques dans les bassins du port du Havre. *Oceanologica Acta*, **7** (1).

O'KANE (J.P.), 1980. - Estuarine water quality management (with moving element models and techniques). Pitman Advanced Publishing Program.

OFFICER (C.B.), 1976. - Physical oceanography of estuaries (and associated coastal waters). Wiley Interscience Publication.

OFFICER (C.B.), 1980. - Discussion of the turbidity maximum in partially mixed estuaries. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **10** : 239-246.

PARK (J.K.), JAMES (A.), 1985. - Tidal variation of salt flux and dispersion in a polluted estuary. *Water Science and Technology*, **17**, (6) (7) : 1001-1015.

ROMANA L. (A.), 1984. - Nitrification en estuaire de la Seine : influence des matières en suspension.

RNO, 1981. - Synthèse des travaux de surveillance 1975-1979 du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin. *Cent. Natl. EXploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest*.

SALOMON (J.C.), LE HIR (P.). - Etude de l'estuaire de la Seine : modélisation numérique des phénomènes physiques. Université de Bretagne Occidentale, Faculté des Sciences et Techniques.

SAUM. Estuaire de la Seine. Synthèse des connaissances. Dossier n°8. 1980 : 149 p.

SMITH (R.V.), STEWART (D.A.), 1977. - Statistical model of river loading of nitrogen and phosphorus in the Lough Neagh system. *Water Research*, **11** (8) : 631-636.

SMITH (R.V.), STEVENS (R.J.), FOY (R.H), GIBSON (C.E.), 1982. - Upward trend in nitrate concentration in rivers discharging into Lough Neagh for the period 1969-1979. *Water Research*, **16** : 183-188.

TAFT (J.L.), ELLIOTT (A.J.) TAYLOR (W.R.), 1978. - Box model analysis of Chesapeake Bay ammonium and nitrate fluxes, in *Estuarine Interactions*.

THOUVENIN (B.), SALOMON (J.C.), 1984. - Modèle tridimensionnel de circulation et de dispersion en zone côtière à marée. Premiers essais : cas schématique et baie de Seine. *Oceanologica Acta*, **7**, (4) : 417-429.

ULANOWICZ (R.E.), 1976. - Modeling the Chesapeake Bay and tributaries : a synopsis. *Chesapeake Science*, **17**, (2) : 114-122.

UNCLES (R.J.) *et al.*, 1983. - Salinity of surface water in a partially-mixed estuary, and its dispersion at low run-off. *Oceanologica Acta*, **6** (3) : 289-296.

WALIN (G.), 1977. - A theoretical framework for the description of estuaries. *Tellus*, **29** : 128-136.

TROISIÈME PARTIE

ASSURANCE DE QUALITÉ

M. CHAUSSEPIED, G. BODENNEC

I - POINTS MARQUANTS

1. ELÉMENTS NUTRITIFS

1.1. Généralités

1.1.1. Introduction

Les éléments nutritifs (N, P, Si) sont présents dans les eaux naturelles douces et marines sous plusieurs formes minérales. Pour l'azote, on distingue les degrés d'oxydation : nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+) tandis que le phosphore est principalement représenté par les formes orthophosphates HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} et le silicium par l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Leurs concentrations varient dans l'eau de mer dans une large gamme de valeurs suivant la localisation (site géographique, profondeur) et l'époque de l'échantillonnage. Par exemple, dans les eaux estuariennes, les concentrations en nitrate, phosphate, silicate peuvent varier de quelques dizaines de microatomegramme par litre en zone côtière à la limite de détection des méthodes analytiques ($=0,01\mu\text{mol/l}$) au moment du développement phytoplanctonique printanier ("bloom"). Les eaux océaniques, en général pauvres en éléments nutritifs dans la couche superficielle, peuvent atteindre en profondeur des teneurs élevées en nitrate (jusqu'à $40\mu\text{mol/l}$) et nitrite (2 à $8\mu\text{mol/l}$). Cette gamme étendue de concentrations en éléments nutritifs, rencontrée en milieu naturel, justifie un programme d'intercalibration couvrant plusieurs niveaux de concentration.

1.1.2. Méthodologie

A la différence de l'analyse des micropolluants organiques ou minéraux présents dans l'environnement marin, les techniques analytiques et protocoles expérimentaux utilisés pour le dosage des éléments nutritifs (nitrate, nitrite, phosphate, silicate) dans l'eau sont actuellement bien maîtrisées et quasiment standardisés dans de nombreux documents de base tel que le Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin (AMINOT et CHAUSSEPIED Edit., 1983).

En bref, elles sont basées sur le dosage colorimétrique du complexe réactionnel formé en présence de l'élément à doser, soit par une méthode manuelle, soit en utilisant un ensemble automatique (type TECHNICON autoanalyser II). Les techniques automatiques tendent à se généraliser dans les laboratoires d'analyses. Elles présentent l'avantage d'enchaîner toutes les opérations sans l'intervention d'un opérateur et ceci de façon identique d'un échantillon à l'autre. On peut donc s'attendre à une meilleure reproductibilité puisque de nombreuses sources d'erreurs aléatoires y sont ainsi supprimées.

Aussi, pour ces éléments dissous à l'état de traces dans l'eau, l'intérêt des exercices d'intercalibration est de pouvoir mettre en évidence la qualité analytique des laboratoires (exactitude, reproductibilité, degré de confiance...) en vue d'une meilleure comparaison spatio-temporelle des données recueillies dans les programmes du RNO et de mieux cerner les causes de variabilité interlaboratoire.

1.1.3. Précision et limite de détection

La précision attendue dépend de l'élément analysé. Dans les intercalibrations organisées en 1972 et 1977 par le CIEM, la précision interlaboratoire se situait aux teneurs inférieures à $1 \mu\text{mol/l}$ autour de $0,1 \mu\text{mol/l}$ pour les ions nitrate et silicate et dans l'intervalle $0,02-0,05 \mu\text{mol/l}$ pour les ions nitrite et phosphate. Pour les teneurs plus élevées, elle était comprise entre 3 et 5 %. Dans l'ensemble, la précision optimale, traduisant ainsi une certaine difficulté à maîtriser parfaitement l'analyse du paramètre. La limite de détection est de l'ordre de $0,01 \mu\text{mol/l}$ pour les ions nitrite et de $0,05 \mu\text{mol/l}$ pour les ions nitrate. Pour les autres éléments, la plus faible quantité détectée avec certitude se situe entre $0,02 \mu\text{mol/l}$ (phosphate) et $0,1 \mu\text{mol/l}$ (silicate).

Dans les intercalibrations organisées par le Centre National pour l'EXploitation des Océans (CNEOX) entre 1976 et 1980, une attention toute particulière a été portée à la précision et à la répétabilité des mesures. Aussi, les échantillons envoyés ont été d'une part des étalons standards certifiés et d'autre part des échantillons identiques à analyser en duplication. Dans les deux cas, on a pu ainsi détecter les principales sources d'erreurs possibles dans le dosage des échantillons et dans la mesure du blanc analytique (réactifs, cuve, turbidité).

1.1.4. Sources d'erreurs

Les causes possibles d'erreurs peuvent être classées selon leur origine en erreurs instrumentales (relatives à la sensibilité et aux interférences analytiques) et en erreurs opérationnelles par défaut ou par excès (perte de l'élément à doser, défaut d'étalonnage, contaminations...) correspondant à des erreurs systématiques et aléatoires. Dans le cas de l'analyse des éléments nutritifs, les sources d'erreurs systématiques peuvent résulter principalement des causes suivantes :

- Un étalonnage incorrect.

Cela peut provenir de la valeur erronée de la solution étalon : erreur de pesée, utilisation d'un composé insuffisamment desséché, dégradation bactérienne, concentration de la solution par évaporation, absorption sur les parois, contamination (par exemple dissolution de la silice des fioles en verre par l'eau de mer).

- Des modifications du milieu réactionnel.

Il s'agit essentiellement de l'influence de la salinité sur certaines réactions. Le résultat final peut ainsi être faussé si le milieu d'analyse est différent du milieu d'étalonnage. L'erreur commise ne sera reproductible en valeur relative que si tous les échantillons analysés sont de même salinité.

- Des erreurs sur le "blanc".

Lors du dosage de traces, les mesures du "blanc" sont importantes car elles permettent de définir le niveau de concentration zéro en s'affranchissant des perturbations liées aux réactifs (Br) et au milieu (Bt). Br est obtenu en effectuant la réaction sur un milieu dont la teneur de l'élément à doser est très inférieure à la limite de détection (eau déminéralisée). Bt est la mesure de l'absorbance propre du milieu par rapport à une référence invariable (eau distillée par exemple).

Le blanc analytique correspond à une erreur systématique et inévitable dont la variabilité détermine la précision du résultat. Plus la sensibilité de la méthode utilisée est élevée, plus la contribution des erreurs dues au blanc analytique est importante et c'est en général sa valeur qui fixe les limites d'emploi d'une méthode d'analyse d'ultra-traces.

- Autres erreurs.

Dans certains cas, une technique de travail incorrecte peut être source d'erreurs systématiques reproductibles. Par contre, un manque de précautions vis à vis des contaminations accidentelles, en cours d'analyse (verrerie mal lavée...), entraîne des erreurs systématiques positives, variables en amplitude.

1.1.5. Description des échantillons analysés

Les exercices organisés en 1976 et 1977 ont porté sur une série de 4 échantillons de référence, de concentrations connues (nulle, faible, moyenne, forte) pour chaque élément nutritif dosé. Ils provenaient d'un centre de recherche japonais (SAGAMI, CHEMICAL RESEARCH CENTER), conditionnés en flacons de 50 ml, soit en verre (nitrate, nitrite, phosphate), soit en polyéthylène (silicate). Les exercices suivants ont porté davantage sur la détermination des teneurs habituellement rencontrées dans l'eau de mer avec l'envoi d'un échantillon d'eau de mer naturelle et d'un échantillon d'eau de mer dopée. Ces échantillons ont été préparés par le centre IFREMER de Brest. Différents tests ont été effectués pour définir les conditions de conservation et de conditionnement des échantillons. Le protocole adopté a été l'envoi d'échantillons congelés en flacons de 250 ml, soit en polypropylène (Nalgène) pour les exercices menés en 1979 et 1980, soit en verre pour l'exercice 1978.

Dans l'organisation d'un exercice d'intercalibration, il est nécessaire de s'entourer de toutes les précautions et garanties possibles afin qu'aucune contestation sur la qualité des échantillons ne puisse remettre en doute les résultats.

La première difficulté consiste donc à garantir l'identité des échantillons au moment de leur réception.

La deuxième difficulté concerne la mesure avec la meilleure précision possible de la concentration probable des échantillons.

Pour que tous les participants reçoivent des échantillons identiques, il est nécessaire de satisfaire aux exigences suivantes :

- homogénéité du stock de départ et de sa répartition dans les flacons,
- absence de contamination par les flacons lors du remplissage,
- éviter l'évolution des échantillons après le remplissage des flacons due à des phénomènes biologiques (bactéries), chimiques (réactions avec le flacon, dégradation thermique...) ou physiques (absorption-désorption par les parois du flacon...).

Aussi, le type et la qualité du flaconnage vont s'imposer selon le paramètre analysé et le mode de conservation adopté. Dans le cas des sels nutritifs, on obtient une excellente conservation des échantillons par congélation entre - 15 et - 20°C.

L'annonce d'une valeur de concentration probable ne peut être que le fruit d'une longue expérimentation dans l'analyse des paramètres considérés associée à de nombreux tests de contrôle et de conservation. La méthode d'étalonnage adoptée repose sur l'hypothèse d'une garantie quasi absolue des valeurs certifiées des étalons de SAGAMI.

A partir de 1978, deux échantillons de concentrations différentes ont été expédiés aux participants : l'une très faible (eau de mer naturelle), l'autre s'approchant des concentrations moyennes fréquemment analysées par les laboratoires (eau de mer dopée). Afin de réduire les erreurs sur l'estimation des concentrations, le premier échantillon utilisé correspond à une eau quasiment épuisée en sels nutritifs : les concentrations (voisines de la limite de détection) pouvaient donc être déterminées avec une erreur absolue très faible. Le second échantillon est préparé par ajout dosé dans la même eau de mer que le premier échantillon ; sa concentration sera donc connue avec la même incertitude que celle du premier échantillon (abstraction faite des erreurs de pesée et de dilution pour la préparation de l'ajout). Les échantillons (nitrate, nitrite, phosphate) ont été préparés à partir d'un volume de 50 l d'eau de mer prélevé en avril au large de la rade de Brest et filtré sur cartouche Whatman Gamma en fibre de verre de 1 μ m. Les solutions concentrées des trois ions à analyser ont été préparées à partir des produits Merck (NaNO_2 , KNO_3 , KH_2PO_4) de qualité "pour analyse", séchés à l'étuve, refroidis au dessiccateur avant d'être pesés sur une balance de précision.

Les contrôles d'homogénéité sont essentiels pour un exercice d'intercalibration. Aussi, tous les échantillons ont été analysés au moment du remplissage avec élimination des échantillons paraissant douteux.

1.1.6. Traitement des données et interprétation des résultats.

Pour chaque exercice, les résultats des laboratoires sont représentés graphiquement par leur écart à la valeur de référence (valeur certifiée ou moyenne statistique) dans la fiche commentaire de l'exercice.

Pour permettre une meilleure intercomparaison des données, le calcul de la moyenne (\bar{X}), de l'écart-type (σ) et du coefficient de variation (CV %) est effectué après application du test statistique de CHAUVENET qui permet d'éliminer les valeurs extrêmes non représentatives d'une distribution statistique de POISSON. Pour un paramètre donné, la qualité d'ensemble des résultats peut être visualisée en adoptant la méthode graphique de YODEN (1969). Des exemples de ce type de représentation, traité en détail dans le bulletin trimestriel du RNO n° 7 (RNO, 1978) sont donnés dans les fiches 18 à 21. Cette représentation graphique permet d'apprécier le caractère (systématique ou aléatoire) de la dispersion des résultats par rapport aux concentrations de référence des échantillons. Les résultats proches du point d'intersection M (où devrait se trouver tous les résultats) reflètent un haut niveau d'exactitude. Les résultats figurant dans le cadran supérieur droit ou inférieur gauche indiquent une surestimation ou une sous-estimation provenant d'erreurs systématiques (étalonnage incorrect, mauvaise calibration instrumentale, solutions d'étalons inexacts, maladroites expérimentales...). Les résultats figurant dans les cadrans supérieur gauche ou inférieur droit indiquent souvent des erreurs aléatoires dues à des erreurs de calcul, de dilution ou de contamination de l'échantillon.

Pour chaque exercice, un bilan provisoire (avec les réserves qui s'imposent) peut être établi sur la qualité analytique des laboratoires. Pour chaque paramètre, on pourra sélectionner les laboratoires dits de haute précision d'après leur éloignement du point d'intersection (M). La reproductibilité a été analysée par une méthode de calcul de l'écart-type utilisant la relation :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_1 - X_2)^2}{2n}}$$

où X_1 et X_2 sont les deux valeurs données par un même laboratoire pour deux échantillons de même concentration, et n le nombre de couples.

Pour chaque paramètre, un tableau récapitulatif rassemble les faits marquants des intercalibrations organisées entre 1976 et 1980 pour tenter de définir l'évolution de leur qualité d'ensemble à partir des éléments contenus dans les fiches individuelles de l'exercice considéré.

1.2. Bilan par paramètre

1.2.1. Nitrate

Cinq exercices ont été organisés entre 1976 et 1980 avec la participation moyenne de 15 laboratoires nationaux (tableau I). La gamme de concentration testée est comprise entre 0,4 $\mu\text{mol/l}$ et 90 $\mu\text{mol/l}$ pour correspondre aux teneurs voisines de la limite de détection des eaux côtières en été à celles des eaux enrichies comme les eaux estuariennes.

Les principales caractéristiques des exercices (année, participation, niveaux analysés) sont rassemblées dans un tableau récapitulatif avec les coefficients de variation des résultats et la classification des laboratoires. Les laboratoires sélectionnés "haute précision" sont définis pour ce paramètre à $\pm 0,2 \mu\text{mol/l}$ et à $\pm 5 \%$ pour les autres niveaux. Il est difficile de noter une évolution d'ensemble de la qualité analytique des participants entre 1976 et 1980 sans tenir compte du niveau mesuré et du nombre de participants.

Le test de reproductibilité a été réalisé par l'envoi de deux échantillons identiques, soit au cours d'un même exercice pour le niveau 15 $\mu\text{mol/l}$ (fiche 19), soit lors d'exercices annuels pour les niveaux 10 $\mu\text{mol/l}$ (fiches 36 et 46) et 40 $\mu\text{mol/l}$ (fiches 7 et 19). Au niveau 15 $\mu\text{mol/l}$, on note une bonne maîtrise du dosage pour 14 laboratoires sur 17 avec un écart entre les concentrations des deux échantillons inférieur à 0,25 $\mu\text{mol/l}$ (1,6 %) et pour l'ensemble des résultats retenus, un faible écart-type (0,17 $\mu\text{mol/l}$). La reproductibilité des analyses reste encore très acceptable pour les mesures effectuées par les participants avec un intervalle d'une année. Pour la majorité des participants, l'écart entre les deux concentrations est inférieur à 0,6 $\mu\text{mol/l}$ au niveau 10 $\mu\text{mol/l}$ (soit 6 %) et à 1,5 $\mu\text{mol/l}$ au niveau 40 $\mu\text{mol/l}$ (soit 4 %).

Au niveau 0,4 $\mu\text{mol/l}$, la dispersion des résultats correspond à un coefficient de variation de l'ordre de 50 %, soit un écart-type de 0,2 $\mu\text{mol/l}$, valeur proche de la précision attendue aux limites de la détection analytique. Une amélioration sensible de la qualité analytique des laboratoires apparaît entre 1978 (fiche 30) et 1979 (fiche 36) avec une augmentation sensible du nombre de laboratoires sélectionnés haute précision.

Dans la gamme 5–15 $\mu\text{mol/l}$, les résultats se distribuent de façon aléatoire autour de la valeur certifiée avec une erreur assez minime dans l'ensemble. Cela correspond au domaine de concentration rencontré habituellement dans les analyses courantes. La dispersion des résultats est comprise entre 2 et 15 % avec en moyenne une majorité de laboratoires sélectionnés haute précision.

Pour les solutions fortement dopées, les coefficients de variation s'établissent autour de 10 %. La dispersion des résultats augmente avec la concentration traduisant les difficultés supplémentaires du dosage de solutions concentrées. L'analyse des fortes concentrations en nitrate nécessite généralement la dilution de l'échantillon. On peut donc considérer que c'est cette opération qui limitera principalement l'exactitude dans les mesures des solutions fortement dopées.

D'une manière générale, on note que la majorité des laboratoires maîtrise bien le dosage de nitrate aux teneurs 5–15 $\mu\text{mol}/\text{l}$, habituellement rencontrées dans les analyses de routine. Une nette amélioration de la capacité analytique des laboratoires est constatée aux teneurs proches de la limite de détection analytique et aux fortes concentrations dans les exercices menés au niveau 0,4 $\mu\text{mol}/\text{l}$ et 40 $\mu\text{mol}/\text{l}$. Il est à remarquer que, quelle que soit la technique d'analyse utilisée (manuelle ou automatique), la dispersion des résultats proviendrait principalement d'erreurs systématiques telles qu'un mauvais étalonnage ou une mauvaise correction du blanc analytique. On constate par ailleurs qu'aucun laboratoire n'annonce une incertitude supérieure à 0,05 $\mu\text{mol}/\text{l}$. Ce fait constaté également pour les autres éléments nutritifs indique que les incertitudes annoncées sont plus en rapport avec une reproductibilité des analyses qu'avec leur exactitude.

1.2.2. Nitrite

Cinq exercices ont été organisés entre 1976 et 1980 avec la participation moyenne de 15 laboratoires nationaux (tableau II). Comme pour l'élément nitrate, les deux premiers exercices ont porté sur l'analyse de standards de titre certifié à quatre niveaux de concentration (nulle, faible, moyenne, forte). Les exercices suivants correspondaient à l'envoi d'échantillons d'eau de mer naturelle bruts et dopés à différents niveaux de concentration. La gamme testée a été comprise entre 0,03 et 2 $\mu\text{mol}/\text{l}$.

Le même traitement statistique des données a été appliqué aux résultats reportés par les participants pour le calcul de la moyenne, de l'écart-type et des coefficients de variation. Les laboratoires sélectionnés "haute précision" sont définis à $\pm 0,05 \mu\text{mol}/\text{l}$ de la valeur de référence pour les concentrations inférieures à 1 $\mu\text{mol}/\text{l}$ et à $\pm 5 \%$ de la valeur de référence pour les niveaux supérieurs. Les principales caractéristiques des exercices (année, participation, références des teneurs analysées) avec les coefficients de variation et la classification des laboratoires rassemblées dans un tableau récapitulatif. Elles mettent en relief les points suivants.

Pour l'analyse des ions nitrite, il n'a pas été prévu de test de reproductibilité par l'envoi d'échantillons identiques au cours du même exercice. Il peut être calculé dans deux exercices annuels consécutifs par l'analyse de standards (SAGAMI) certifiés aux concentrations 0,25 et 0,50 $\mu\text{mol}/\text{l}$ (fiches 6 et 18) et d'une eau de mer dopée autour de 1 $\mu\text{mol}/\text{l}$ (fiches 35 et 45) pour déterminer la variabilité analytique dans le temps des participants. Dans un test de reproductibilité, les résultats de deux mesures sur un même échantillon doivent être rejetés si les valeurs diffèrent de 0,03 $\mu\text{mol}/\text{l}$ entre 0,5 $\mu\text{mol}/\text{l}$ et 1 $\mu\text{mol}/\text{l}$ et de 0,02 $\mu\text{mol}/\text{l}$ entre 0,1 $\mu\text{mol}/\text{l}$ et 0,5 $\mu\text{mol}/\text{l}$. Ces critères sont remplis par 5 laboratoires sur 9 aux niveaux de 0,25 et de 0,5 $\mu\text{mol}/\text{l}$ avec un écart-type respectivement égal à 0,04 $\mu\text{mol}/\text{l}$ et de 0,07 $\mu\text{mol}/\text{l}$, au niveau 1 $\mu\text{mol}/\text{l}$, 6 laboratoires sur 9 donnent un écart inférieur à 7 % (= 0,09 $\mu\text{mol}/\text{l}$) montrant la bonne maîtrise de la majorité des participants dans le dosage des ions nitrite à ces niveaux de concentration.

Au niveau 0,03 $\mu\text{mol}/\text{l}$, la dispersion des résultats ainsi que leur écart moyen par rapport à la valeur de référence montrent la difficulté des dosages aux teneurs voisines de la limite de détection analytique. Cela provient d'une mauvaise maîtrise du blanc analytique (blanc de turbidité, des réactifs...). La mesure de ce blanc nécessite de disposer d'eau absolument exempte de nitrite. La dispersion des résultats est nettement moindre dans l'exercice 79 (fiche 35) par rapport à celui de 77 (fiche 29). Pour les faibles concentrations (0,25 et 0,5 $\mu\text{mol}/\text{l}$), elle apparaît relativement plus forte que dans le cas des ions nitrate. Ce fait résulte uniquement de la différence d'ordre de grandeur des concentrations de chacun des paramètres puisque les ions nitrate sont réduits en nitrite avant analyse.

Dans la gamme 0,25–2 $\mu\text{mol}/\text{l}$, les résultats s'écartent en général de moins de 5 % de la concentration certifiée surtout dans les niveaux élevés. De nombreux laboratoires ont tendance à sous-estimer systématiquement toutes les concentrations provenant vraisemblablement d'une erreur d'étalonnage. A ces niveaux de concentration, la précision des analyses se situe autour de 0,07 $\mu\text{mol}/\text{l}$ sans présenter d'amélioration sensible dans la qualité analytique des laboratoires sur une période de cinq années.

1.2.3. Phosphate

Cinq exercices ont été organisés entre 1976 et 1980 avec la participation moyenne de 15 laboratoires nationaux (tableau III). Comme pour les éléments nitrate et nitrite, les deux premiers exercices ont porté sur l'analyse de standards de titre certifié à quatre niveaux de concentration (nulle, faible, moyenne, forte) tandis que les exercices suivants correspondaient au dosage d'échantillons d'eau de mer brute et dopée à différents niveaux.

TABLEAU I : Bilan des calibrations nitrate.

Niveau de concentration ($\mu\text{mol/l}$)	Fiche		Nombre de laboratoires		Résultats marquants (1)					
	N°	Année	Total	Exclus	Ecart relatif (3)	Ecart type	CV (%)	Laboratoires sélectionnés (2)		
								Nombre	Code	
0,4	30	78	8	0	14	0,3	68	4	3, 5, 12, 23	
	36	79	17	4	< 10	0,2	47	10	2, 7, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 23	
5	7	76	13	1	8	0,8	14	5	1, 2, 3, 10, 12	
10	30	78	11	2	2	0,6	5	7	2, 3, 12, 13, 14, 16, 23	
	36	79	17	4	6	0,8	7	6	2, 11, 12, 16, 18, 23	
	46	80	16	4	2	1,1	9	6	2, 7, 10, 11, 12, 22	
15	19	77	17	4	0	0,2	1,3	13	1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 17, 22, 23	
	19	77	17	3	0	0,3	2	14	1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 17, 22, 23	
20	7	76	13	3	1	2,4	12	5	3, 5, 10, 11, 12	
40	7	76	13	3	0	4,4	11	6	2, 3, 5, 10, 11, 12	
	19	77	13	1	0	1,9	5	12	2, 3, 5, 7, 10, 11, 12, 14, 17, 21, 22	
90	46	80	16	4	4	8,0	9	7	1, 2, 5, 10, 11, 12, 13	

(1) Résultats des laboratoires retenus après application du test de Chauvenet.

(2) Résultats des laboratoires à $\pm 0,2 \mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence pour les concentrations inférieures à $1 \mu\text{mol/l}$ et à $\pm 5 \%$ pour les niveaux supérieurs.

(3) Ecart relatif en valeur absolue entre la moyenne (X) et la valeur de référence (Réf) défini par : $100 (X - \text{Réf}) / \text{Réf}$.

TABLEAU II : Bilan des calibrations nitrite.

Niveau de concentration ($\mu\text{mol/l}$)	Fiche		Nombre de laboratoires		Résultats marquants (1)					
	N°	Année	Total	Exclus	Ecart relatif (3)	Ecart type	CV (%)	Laboratoires sélectionnés (2)		
								Nombre	Code	
0,03	29	78	8	0	140	0,07	81	5	1, 2, 13, 14, 21, 23	
	35	79	17	1	130	0,03	41	11	1, 2, 7, 9, 11, 12, 13, 16, 17, 22, 23	
0,25	6	76	13	3	8	0,03	14	6	1, 2, 3, 9, 10, 11	
	18	77	17	3	7	0,04	18	12	1, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 16, 17,	
0,5	6	76	13	1	2	0,06	12	6	1, 2, 3, 5, 10, 11	
	18	77	16	1	11	0,08	19	7	2, 9, 11, 12, 13, 17, 21	
1	6	76	13	1	0	0,09	9	6	2, 3, 9, 10, 11, 14	
	29	78	11	2	2	0,07	7	7	2, 5, 12, 14, 16, 21, 23	
	35	79	17	2	2	0,07	6	8	2, 7, 9, 11, 12, 16, 19, 23	
	45	80	16	3	4	0,08	7	6	7, 11, 12, 13, 16, 17	
2	18	77	17	3	1	0,09	4	12	1, 2, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 17, 21, 22, 23	
	45	80	16	0	3	0,24	12	10	2, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 23,	

(1) Résultats des laboratoires retenus après application du test de Chauvenet.

(2) Résultats des laboratoires à $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence pour les concentrations inférieures à $1 \mu\text{mol/l}$ et à $\pm 5 \%$ pour les niveaux supérieurs.

(3) Ecart relatif en valeur absolue entre la moyenne (X) et la valeur de référence (Réf).

La gamme étudiée correspondait à sept niveaux de concentration compris entre 0,005 et 3 $\mu\text{mol/l}$.

Le traitement statistique des données précédemment utilisé pour les éléments nitrate et nitrite a été appliqué aux résultats reportés par les participants aux exercices d'intercalibration phosphate. Les principales caractéristiques des exercices (année, participation, références des fiches, teneurs analysées...) sont rassemblées dans un tableau récapitulatif avec les coefficients de variation et la classification des laboratoires. Les laboratoires sélectionnées "haute précision" sont définis comme pour l'élément nitrite à $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence pour les concentrations inférieures à 1 $\mu\text{mol/l}$ et à $\pm 5 \%$ de la valeur de référence pour les concentrations supérieures. Les résultats mettent en relief les points suivants.

Le test de reproductibilité a été effectué au niveau 0,5 $\mu\text{mol/l}$ par l'envoi de deux échantillons identiques au cours de l'exercice 77 (fiche 20) et des exercices 1979-1980 au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$ (fiches 37 et 47). La reproductibilité au niveau 0,5 $\mu\text{mol/l}$ est dans l'ensemble bonne. Pour 11 laboratoires sur 14, la différence des résultats est au maximum de 0,06 $\mu\text{mol/l}$ (12 %) avec un écart-type de 0,02 $\mu\text{mol/l}$. Au niveau de 1 $\mu\text{mol/l}$, elle est de 0,23 $\mu\text{mol/l}$ (23 %) avec un écart-type de 0,09 $\mu\text{mol/l}$.

Au niveau 0,005 $\mu\text{mol/l}$, la moyenne des résultats (0,035 $\mu\text{mol/l}$) retenus reste très supérieure à la valeur de référence, montrant toute la difficulté de l'analyse des teneurs au voisinage de la limite de détection analytique (problème de blancs et de contamination). La précision s'améliore au niveau de 0,1 $\mu\text{mol/l}$ avec un écart moyen de 25 % par rapport à la valeur de référence.

Au niveau 0,5-3 $\mu\text{mol/l}$, on note une surestimation d'ensemble des résultats. Il est étonnant de constater que malgré une bonne reproductibilité au niveau 0,5 $\mu\text{mol/l}$, les coefficients de variation interlaboratoires restent élevés, de l'ordre de 20 % (soit 0,1 $\mu\text{mol/l}$), c'est-à-dire le double de celui noté à 1 $\mu\text{mol/l}$. A ce niveau, on n'observe pas d'amélioration sensible de la qualité analytique des laboratoires entre 1976 et 1980. La précision des laboratoires semble être mieux assurée aux teneurs élevées (2-3 $\mu\text{mol/l}$) avec un coefficient de variation moyen de 5 % et près des deux tiers des participants à $\pm 5 \%$ de la valeur de référence.

1.2.4. Silicium

Quatre exercices ont été organisés dans la période 1976-1979 avec la participation moyenne de 13 laboratoires nationaux (tableau IV). Comme pour les autres éléments nutritifs, les deux premiers exercices ont porté sur l'analyse de standards SAGAMI de titre certifié à quatre niveaux de concentration (nulle, faible, moyenne, forte) tandis que les exercices suivants ont porté sur des échantillons d'eau de mer brute et faiblement dopée. La gamme étudiée est comprise entre 2 et 150 $\mu\text{mol/l}$. Les échantillons de l'exercice 1980 avaient été préparés à partir d'un stock d'eau contenu en baril de verre ce qui a entraîné une légère contamination aléatoire des échantillons rendant difficile l'exploitation des résultats de cet exercice.

Les principaux résultats des exercices sont rassemblés dans un tableau récapitulatif avec les caractéristiques des exercices, les coefficients de variation et la classification des laboratoires. Les laboratoires sélectionnés "haute précision" sont définis dans la zone d'incertitude $\pm 10 \%$ de la valeur de référence pour les concentrations inférieures à 10 $\mu\text{mol/l}$ et à $\pm 5 \%$ pour les niveaux supérieurs.

Il n'a pas été effectué de test de reproductibilité sur des échantillons identiques au cours du même exercice. Les analyses du standard à 5 $\mu\text{mol/l}$, effectuées en 76 (fiche 9) et en 77 (fiche 21), montrent un écart maximum entre les mesures de 1,65 $\mu\text{mol/l}$ avec un écart-type de 0,6 $\mu\text{mol/l}$ ce qui paraît élevé par rapport aux marges d'incertitudes affichées par les laboratoires.

Dans l'ensemble, les résultats montrent une tendance moyenne à la sous-estimation des concentrations pour tous les niveaux analysés. Au niveau 2-10 $\mu\text{mol/l}$, la moyenne des résultats obtenus s'écarte de 4 à 9 % de la valeur de référence avec une dispersion comprise entre 6 et 17 %. La plupart des résultats paraissent entachés d'erreurs aléatoires même si celle-ci restent inférieurs à 10 % pour la majorité des participants. Au niveau 25-150 $\mu\text{mol/l}$, les résultats donnés par les deux tiers des participants sont dans la marge d'incertitude de $\pm 5 \%$ par rapport à la valeur de référence, ce qui peut être considéré comme très satisfaisant. Il est à noter qu'en dehors des contraintes liées à l'absence de tout matériel en verre dans la manipulation, les risques de contamination pour le silicium sont nettement plus faibles que pour les autres éléments.

TABLEAU III : Bilan des calibrations phosphate.

Niveau de concentration ($\mu\text{mol/l}$)	Fiche		Nombre de laboratoires		Résultats marquants (1)				
	N°	Année	Total	Exclus	Ecart relatif (3)	Ecart type	CV (%)	Laboratoires sélectionnés (2)	
								Nombre	Code
0,005	37	79	16	8	– (4)	0,03	78	5	7, 11, 12, 17, 23
0,1	31	78	8	2	25	0,05	46	5	3, 5, 12, 13, 21
0,5	8	76	13	2	9	0,10	19	8	1, 2, 3, 10, 11, 12, 14, 17
	20	77	17	2	2	0,10	19	8	1, 2, 7, 11, 12, 13, 17, 22
	20	77	17	2	2	0,09	17	9	2, 7, 9, 11, 12, 13, 17, 19, 22
1	8	76	13	2	2	0,10	10	6	1, 2, 10, 11, 12, 17
	37	79	16	4	2	0,07	8	5	7, 11, 12, 13, 14
	47	80	16	5	0	0,10	12	3	5, 10, 11
1,5	47	80	16	2	3	0,20	12	7	1, 7, 10, 11, 12, 14, 17
2	8	76	13	1	3	0,10	5	9	1, 2, 3, 5, 10, 11, 12, 15, 17
	31	78	11	0	5	0,20	9	5	2, 5, 7, 13, 23
3	20	77	17	5	0	0,60	2	13	1, 2, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 17, 19, 21, 22

(1) Résultats des laboratoires retenus après application du test de Chauvenet.

(2) Résultats des laboratoires à $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence pour les concentrations inférieures à $1 \mu\text{mol/l}$ et à $\pm 5 \%$ pour les niveaux supérieurs.

(3) Ecart relatif en valeur absolue entre la moyenne (X) et la valeur de référence (Réf).

(4) Pour les niveaux de concentration proches de la limite de détection, le coefficient d'incertitude ne peut pas être calculé.

TABLEAU IV : Bilan des calibrations silicium.

Niveau de concentration ($\mu\text{mol/l}$)	Fiche		Nombre de laboratoires		Résultats marquants (1)				
	N°	Année	Total	Exclus	Ecart relatif (3)	Ecart type	CV (%)	Laboratoires sélectionnés (2)	
								Nombre	Code
2	38	79	13	2	9	0,4	17	4	1, 9, 12, 17
5	9	76	10	0	4	0,5	11	4	7, 9, 12, 14
	21	77	17	1	4	0,3	6	7	2, 5, 7, 11, 12, 14, 19
10	9	76	10	0	4	0,9	10	4	1, 9, 12, 15
25	21	77	14	2	1,4	1	4	11	1, 2, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 19, 21
50	9	76	10	0	0,4	6	12	6	1, 5, 9, 12, 14, 15
150	21	77	14	2	1,3	5,9	4	10	1, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 19, 21

(1) Résultats des laboratoires retenus après application du test de Chauvenet.

(2) Résultats des laboratoires à $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence pour les concentrations inférieures à $1 \mu\text{mol/l}$ et à $\pm 5 \%$ pour les niveaux supérieurs.

(3) Ecart relatif en valeur absolue entre la moyenne (X) et la valeur de référence (Réf).

2. AUTRES PARAMÈTRES

D'autres exercices d'intercalibration ont été réalisés dans la période 1977-1980 sur les paramètres suivants : oxygène dissous, fluorure, turbidité, salinité (tableau V).

2.1. Oxygène dissous

Deux exercices ont été organisés pour ce paramètre (fiches 17 et 49). L'exercice réalisé en 1977 s'est limité au dosage d'une solution d'iodate de potassium (0,01 001 N) de concentration certifiée (SAGAMI). Il ne représente donc qu'une partie de l'analyse de l'oxygène dissous mais sa réalisation avec une bonne précision témoigne d'un étalonnage correct des laboratoires concernés. L'intercalibration réalisée en 1980 (fiche 49) a porté sur un échantillon d'eau de mer naturelle dans laquelle l'oxygène dissous a été fixé par addition des réactifs de la méthode de WINKLER. L'intercalibration portant uniquement sur la solution étalon d'iodate de potassium ne met pas en évidence d'erreurs grossières. Les résultats ont un écart-type inférieur à 1 % avec un écart maximum reporté de ± 2 %. On peut toutefois s'étonner que 4 laboratoires sur 17 donnent des incertitudes de 2 à 5 % car ce type de dosage ne présente pas de difficultés particulières. Un certain nombre d'erreurs systématiques liées au matériel utilisé ou à l'appréciation du point équivalent du dosage peuvent être éliminées par l'utilisation de solutions étalons.

Pour le dosage d'un échantillon d'eau de mer, la dispersion des résultats est de l'ordre de 2,6 % (0,17 ml/l). La précision couramment obtenue dans les intercalibrations internationales est de l'ordre de $\pm 0,05$ ml/l. Seulement 6 laboratoires sur 21 se situent à ce niveau de précision de la valeur de référence. Les résultats se trouvent également répartis de part et d'autre de la valeur de référence et semblent entachés d'erreurs aléatoires.

2.2. Fluorure

Deux exercices croisés ont été organisés pour le dosage de ce paramètre dans l'eau de mer et d'estuaire à des teneurs comprises entre 0,8 et 2,5 mg/l (fiches 28 et 50). Dans l'ensemble de la gamme étudiée, les analyses de fluorures sont comparables à $\pm 0,1$ mg/l près entre les laboratoires concernés et présentent une bonne reproductibilité. On peut admettre un coefficient de variation de 10 % au niveau de 0,8 mg/l avec 4 laboratoires sur 6 à $\pm 0,005$ mg/l de cette valeur moyenne. Dans la gamme 1,2-2,5 mg/l, le coefficient de variation est de l'ordre de 5 % avec une majorité de laboratoires à ± 5 % de la valeur moyenne.

2.3. Turbidité

Trois niveaux de turbidité ont été testés au cours de l'intercalibration organisée en 1977 (fiche 22) avec la participation de 11 laboratoires nationaux. Pour le faible niveau de turbidité ($T < 10$ NTU), seulement 4 laboratoires sur 11 sont à $\pm 0,5$ NTU de la valeur de référence ; par contre, on note une bonne précision de la majorité des laboratoires pour les fortes turbidités dans la gamme 30-80 NTU avec un coefficient de variation inférieur à 10 %.

2.4. Salinité

Un seul exercice d'intercalibration portant sur les mesures de salinité a été organisé en 1977 avec la participation de 17 laboratoires nationaux (fiche 16). Sur les deux niveaux de salinité testés (35,506 et 21,352), des erreurs supérieures à 0,1 sont faites par au moins 7 laboratoires. Seulement 3 laboratoires se situent à $\pm 0,01$ des valeurs de salinité de référence. On constate par ailleurs qu'aucun laboratoire n'indique une incertitude supérieure à 0,1 ce qui confirme le fait constaté également pour les éléments nutritifs que les incertitudes annoncées sont plus en rapport avec la reproductibilité des analyses qu'avec leur exactitude.

Quelle que soit la méthode analytique utilisée (méthode chimique ou mesure au salinomètre), on devrait s'attendre à une précision minimale de $\pm 0,1$ dans des conditions tout à fait routinières d'analyse, ce qui n'est pas observé par au moins 7 laboratoires sur 17.

2.5. Autres paramètres

Des intercalibrations sur d'autres paramètres ont été organisées ponctuellement. Elles concernent en général un nombre très limité de participants ce qui exclut tout traitement statistique des résultats. On notera cependant pour le dosage de la chlorophylle a dans la gamme 9-106 mg/m³ (fiche 39) et du carbone organique particulaire et dissous (fiches 32 et 67), un coefficient de variation entre les résultats de l'ordre de 15 %.

TABLEAU V : Bilan des autres calibrations.

Elément	Fiche		Nombre de laboratoires		Résultats marquants (1)			
	N°	Année	Total	Exclus	Niveau (valeur de référence)	CV (%)	Laboratoires sélectionnés	
							Nombre	Code
Oxygène dissous	17 (2)	77	16	1	5,6 ml/l	0,9	11 (4)	1, 3, 7, 9, 10, 11, 14, 16, 21, 22, 23
	49 (3)	80	21	1	6,5 ml/l	2,6	6 (4)	7, 9, 14, 36, 39, 40
Fluorure	50	80	6	0	0,84 mg/l	10	4 (5)	11, 13, 33, 35
	50	80	6	0	1,20 mg/l	4	5 (6)	11, 13, 33, 34, 35
	28	78	4	0	1,45 mg/l	3	3 (6)	13, 16, 33
	28	78	4	0	1,57 mg/l	6	3 (6)	10, 16, 33
	28	78	4	0	1,57 mg/l	7	2 (6)	13, 16
	50	80	6	1	2,33 mg/l	7	3 (6)	11, 33, 35
Turbidité	22	77	11	3	6 NTU	7	4 (7)	5, 10, 21, 22
	22	77	11	0	28 NTU	8	6 (8)	5, 10, 14, 21, 22, 23
	22	77	11	1	80 NTU	7	7 (8)	1, 5, 10, 14, 21, 22, 23
Salinité	16	77	17	2	35,5	0,3	3 (9)	7, 10, 11
	16	77	17	3	21,3	0,4	3 (9)	7, 11, 12

- (1) Résultats des laboratoires retenus après application du test de Chauvenet.
- (2) Dosage d'une solution étalon d'iodate de potassium.
- (3) Dosage d'une eau de mer naturelle.
- (4) Résultats des laboratoires à ± 1 % de la valeur de référence.
- (5) Résultats des laboratoires à $\pm 0,05$ mg/l de la valeur moyenne.
- (6) Résultats des laboratoires à ± 5 % de la valeur moyenne.
- (7) Résultats des laboratoires à $\pm 0,5$ NTU de la valeur de référence.
- (8) Résultats des laboratoires à ± 5 % de la valeur de référence.
- (9) Résultats des laboratoires à $\pm 0,01$ de salinité de la valeur de référence.

II - FICHES TECHNIQUES DÉTAILLÉES

Chaque intercalibration comporte une fiche descriptive et une fiche commentaire portant toutes deux le même numéro. Ce numéro est défini dans le "répertoire des intercalibrations nationales et internationales avec participation française" (volume I, tableau 12).

Code	Titre	Année	Statut	Participation	Notes
SA 111
SA 112
SA 113
SA 114
SA 115
SA 116
SA 117
SA 118
SA 119
SA 120

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

76/NIT/ST.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : NITRITE
 Autres paramètres :
 Responsabilité scientifique : M. MARCHAND
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 13

FRANCAIS - Nombre : 13 Codes : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 15, 17
ETRANGERS - Nombre : 0 Pays :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 4

Appellation : Ni1, Ni2, Ni3, Ni4
 Préparation et conditionnement :
 Echantillons préparés par le SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (SCRC,
 Japon) dans de l'eau déminéralisée.
 Conditionnement en flacons en verre pyrex de 50 ml.
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

Ni1 = 0,00
 Ni2 = 0,25
 Ni3 = 1,00
 Ni4 = 0,50

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	Ni1			Ni2			Ni3			Ni4		
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Unité : $\mu\text{mol/l}$												
Nitrite	<0,02	-	12	0,23	14	10	1,00	9	12	0,49	12	12

FICHE COMMENTAIRE N° 6

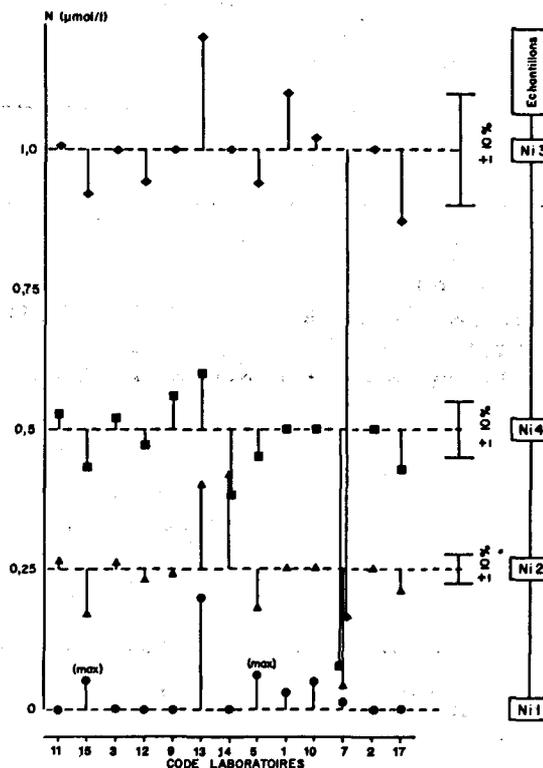
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Résultats non publiés.

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau $0,25 \mu\text{mol/l}$: 3 sur 13 laboratoires (codés 7, 13, 14),
- au niveau $0,5-1 \mu\text{mol/l}$: 1 sur 13 laboratoires (codé 7).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon au niveau $0,25 \mu\text{mol/l}$ la moyenne des résultats sélectionnés est inférieure de 8 % à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 14 %. Pour les niveaux compris entre $0,5 \mu\text{mol/l}$ (Ni4) et $1 \mu\text{mol/l}$ (Ni3), la moyenne des résultats (à l'exception de ceux du laboratoire 7) est égale à la valeur de référence avec un coefficient de variation de l'ordre de 10 %. Pour l'analyse des "blancs" de réactifs (échantillon Ni1), en dehors d'une valeur élevée ($0,2 \mu\text{mol/l}$ pour le laboratoire 13), la moyenne des résultats est inférieure à $0,02 \mu\text{mol/l}$ (valeur correspondant à la précision analytique de la majorité des laboratoires).

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau $0,25 \mu\text{mol/l}$ CV = 14 %,
- au niveau $0,5-1 \mu\text{mol/l}$ CV = 10 %.

Cependant ces niveaux sont relativement élevés par rapport aux valeurs habituellement rencontrées dans l'eau de mer ($0,03 \mu\text{mol/l}$).

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

76/NAT/ST.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : NITRATE
 Autres paramètres :
 Responsabilité scientifique : M. MARCHAND
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 13

FRANCAIS - Nombre : 13 Codes : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 15, 17
ETRANGERS - Nombre : 0 Pays :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 4

Appellation : Na1, Na2, Na3, Na4
 Préparation et conditionnement :
 Echantillons préparés par le SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (SCRC,
 Japon) en solution NaCl 30,5 g/l.
 Conditionnement en flacons en verre pyrex de 50 ml.
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

Na1 = 39,9
 Na2 = 20,0
 Na3 = 5,0
 Na4 = 0,00

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	Na1			Na2			Na3			Na4		
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Nitrate	39,9	11	10	20,1	12	10	5,4	14	12	< 0,2	-	12

FICHE COMMENTAIRE N° 7

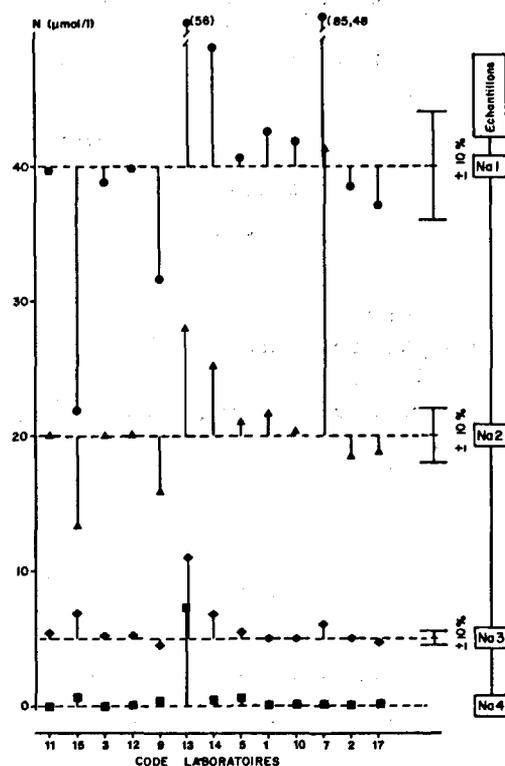
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Résultats non publiés.

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 0-5 $\mu\text{mol/l}$: 1 sur 13 (codé 13),
- au niveau 20-40 $\mu\text{mol/l}$: 3 sur 13 (codés 7, 13, 15).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon de concentration au niveau 5 $\mu\text{mol/l}$ la moyenne des résultats sélectionnés est supérieure de près de 10 % de la valeur de référence avec un coefficient de variation de 14 %. Pour les niveaux compris entre 20 $\mu\text{mol/l}$ (Na2) et 40 $\mu\text{mol/l}$ (Na3), la moyenne des résultats sélectionnés est égale aux valeurs de référence avec un coefficient de variation de 11 % ce qui est très acceptable. Pour l'analyse des "blancs" de réactifs (échantillon Na4), en dehors de la valeur élevée du laboratoire 13 (7,3 $\mu\text{mol/l}$), la moyenne des autres résultats est inférieure à 0,2 $\mu\text{mol/l}$, valeur correspondant à la précision analytique de la majorité des laboratoires.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau 5 $\mu\text{mol/l}$ CV = 1,4 % (soit 0,7 $\mu\text{mol/l}$),
- au niveau 20-40 $\mu\text{mol/l}$ CV = 11 %.

Ces niveaux sont très élevés par rapport à ceux rencontrés habituellement dans l'eau de mer naturelle (0,4 $\mu\text{mol/l}$).

Pour la gamme 20-40 $\mu\text{mol/l}$, 6 laboratoires sur 13 (2, 3, 5, 10, 11, 12) ont leurs résultats à $\pm 5\%$ de la valeur de référence. Au niveau 5 $\mu\text{mol/l}$, on a, pour ce même critère d'évaluation, 5 laboratoires sur 13 (1, 3, 3, 10, 12).

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

76/PHO/ST.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : PHOSPHATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : M. MARCHAND
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 13

FRANCAIS - Nombre : 13 **Codes** : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 15, 17
ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 4

Appellation : Ph1, Ph2, Ph3, Ph4
Préparation et conditionnement :
 Echantillons préparés par le SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (SCRC,
 Japon) en solution NaCl 30,5 g/l.
 Conditionnement en flacons en verre pyrex de 50 ml.
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

Ph1 = 0,999
 Ph2 = 1,996
 Ph3 = 0,000
 Ph4 = 0,499

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	Ph1			Ph2			Ph3			Ph4		
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Unité : $\mu\text{mol/l}$												
Phosphate	1,022	11	11	2,052	5	12	<0,01	-	8	0,543	19	11

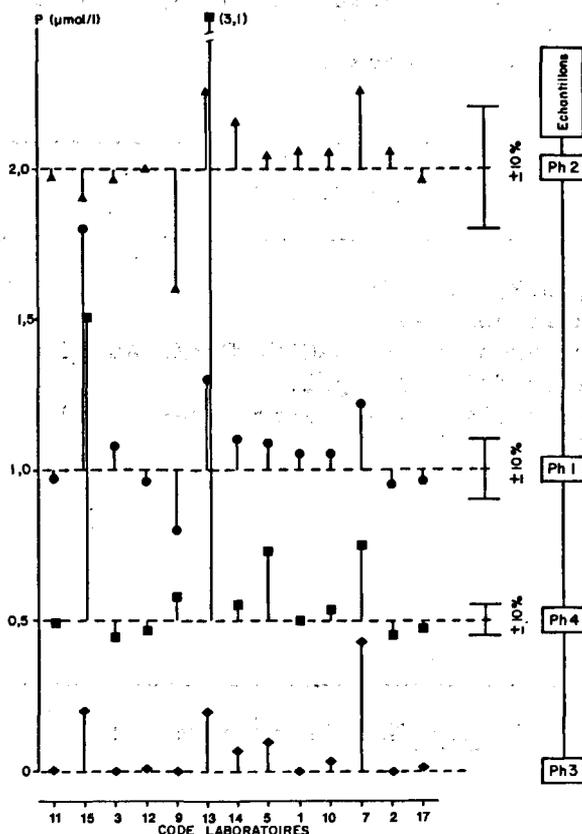
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Résultats non publiés.

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 0,5 $\mu\text{mol/l}$: 2 sur 13 (codés 13, 15),
- au niveau 2 $\mu\text{mol/l}$: 1 sur 13 (codé 9).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon de concentration au niveau 0,5 $\mu\text{mol/l}$ (Ph4), la moyenne des résultats sélectionnés est en excès de près de 10 % de la valeur de référence avec un coefficient de variation de 20 %. Ce coefficient est de 10 % pour l'échantillon de concentration double (Ph1 \approx 1 $\mu\text{mol/l}$) et de 5 % pour $C \approx$ 2 $\mu\text{mol/l}$ (Ph2). Pour ces niveaux, la moyenne des résultats sélectionnés est en excès d'environ 2 % sur la valeur de référence. L'analyse de l'échantillon Ph3 ne contenant pas de phosphates correspond au dosage des "blancs" de réactifs. 8 laboratoires sur 13 ont donné des valeurs égales ou inférieures à 0,01.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau 0,5 $\mu\text{mol/l}$ CV = 20 % (soit 0,1 $\mu\text{mol/l}$),
- au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$ CV = 10 % (soit 0,1 $\mu\text{mol/l}$),
- au niveau 2 $\mu\text{mol/l}$ CV = 5 % (soit 0,1 $\mu\text{mol/l}$),

Pour la gamme 0,5 $\mu\text{mol/l}$, 5 laboratoires sur 13 (1, 10, 11, 12, 17) ont leurs résultats à \pm 5 % de la valeur de référence tandis que 2 laboratoires retenus s'en écartent de plus de 20 %. Pour le niveau de 2 $\mu\text{mol/l}$, 9 laboratoires (1, 2, 3, 5, 10, 11, 12, 15, 17) sur les 12 retenus sont à \pm 5 % de la valeur de référence, ce qui correspond à un excellent résultat pour ce type d'exercice.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

76/SIL/ST.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : SILICIUM
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : M. MARCHAND
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 10

FRANCAIS - Nombre : 10 **Codes** : 1, 3, 5, 7, 9, 12, 13, 14, 15, 17

ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 4

Appellation : Si1, Si2, Si3, Si4
Préparation et conditionnement :
 Echantillons préparés par le SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (SCRC, Japon) en solution NaCl 30,5 g/l.
 Conditionnement en flacons en verre pyrex de 50 ml.
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

Si1 = 10
 Si2 = 5
 Si3 = 50
 Si4 = 0

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

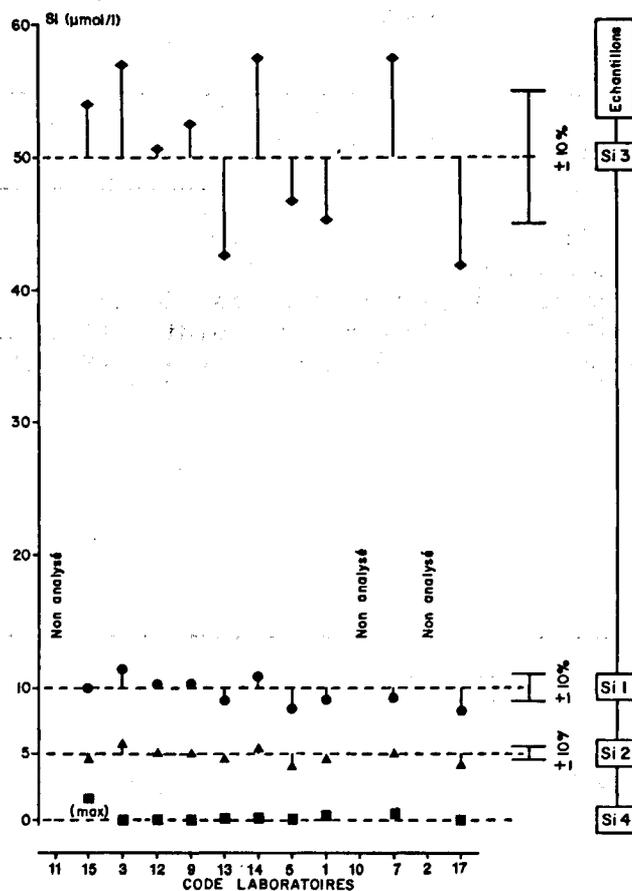
Echantillon	Si1			Si2			Si3			Si4		
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Silicium	9,6	10	10	4,8	11	10	50,2	12	10	<0,1	-	9

PUBLICATION DES RÉSULTATS

Résultats non publiés.

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoire exclu après traitement statistique : 0 sur 10 laboratoires.



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour les échantillons compris entre 5 et 10 $\mu\text{mol/l}$, la moyenne des résultats est inférieure de 4 % à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 10 %. Pour l'échantillon fortement dopé (Si3 : 50 $\mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats correspond à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 12 %. L'analyse de l'échantillon Si4 (0 $\mu\text{mol/l}$) donne la valeur des blancs de réactifs. En dehors de la valeur 2 $\mu\text{mol/l}$ correspondant à la limite de détection du laboratoire 15, la moyenne des résultats est inférieure à 0,1 $\mu\text{mol/l}$ (c'est-à-dire dans l'intervalle d'incertitude donné par la majorité des laboratoires). La sous-estimation des résultats notée pour les faibles valeurs peut être liée au mode de préparation des étalons (utilisation de fioles jaugées en verre).

4 laboratoires aux faibles concentrations (7, 9, 12, 14 pour Si2 et 1, 9, 12, 15 pour Si1) et 6 laboratoires (1, 5, 9, 12, 14, 15) pour Si3 ont leurs valeurs à $\pm 5\%$ de la valeur de référence.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

77/SA/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : SALINITE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 17

FRANCAIS - Nombre : 17 **Codes** : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 15, 16, 19, 21, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 2

Appellation : S1, S2
Préparation et conditionnement :
 Echantillons préparés à partir d'une eau de mer naturelle filtrée (S1) et d'un mélange eau de mer - eau bidistillée (S2).
 Préparation et contrôle des échantillons à l'IFREMER Centre de Brest.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : sans dimension (sd)

$$S1 = 35,506 \pm 0,003$$

$$S2 = 21,352 \pm 0,003$$

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	S1			S2								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Salinité	35,512	0,3	15	21,387	0,4	14						

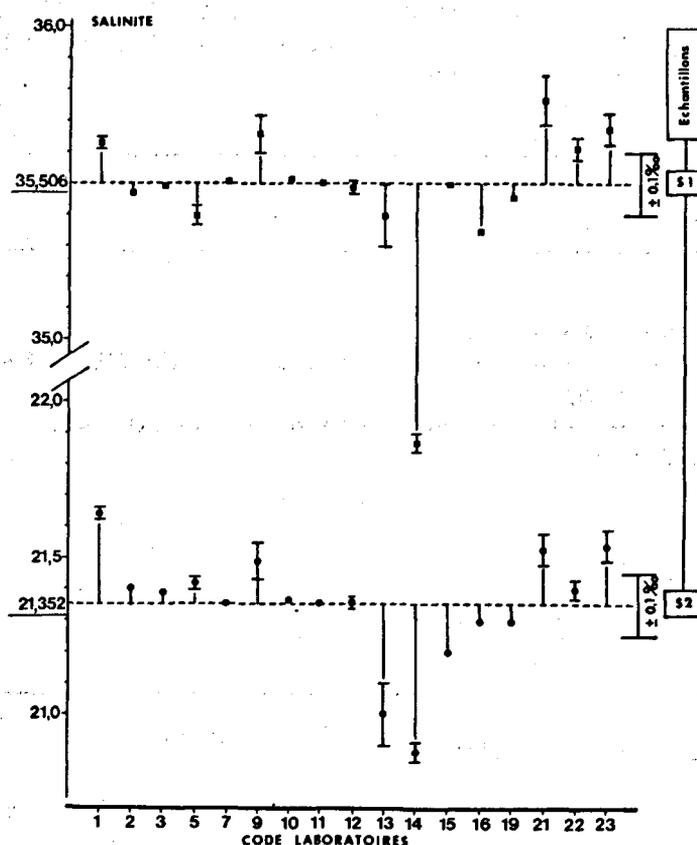
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 7, 3^e trimestre 1977 (RNO, 1978).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau S1 \approx 35 : 2 sur 17 laboratoires (codés 14, 21)
- au niveau S2 \approx 21 : 3 sur 17 laboratoires (codés 1, 13, 14)



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

La détermination de salinité a été faite par dosage volumétrique des ions halogénures pour la majorité des participants ; seuls quelques laboratoires ont utilisé un conductimètre ou un salinomètre.

Pour l'échantillon d'eau de mer (S1), la moyenne des 15 résultats sélectionnés présente un écart de 0,006 % par rapport à la salinité de référence avec un coefficient de variation de 0,3 %.

Pour l'échantillon de faible salinité (S2), la moyenne des résultats sélectionnés s'écarte de 0,035 % de la valeur de référence.

Des erreurs supérieures à $\pm 0,1$ sont faites sur les 2 salinités par 7 laboratoires (1, 9, 13, 14, 21, 22, 23) sur 17.

On doit noter que l'analyse de la salinité en milieu estuarien peut se satisfaire d'une précision de $\pm 0,1$ alors qu'une mesure en milieu côtier ou océanique nécessite une plus grande précision ($\pm 0,01$ et même $\pm 0,001$).

Trois laboratoires (7, 10, 11 pour S1 et 7, 11, 12 pour S2) se situent à $\pm 0,01$ de la valeur de référence.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

77/OX/ST.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : OXYGENE DISSOUS
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 17

FRANCAIS - Nombre : 17 **Codes** : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 16, 17, 19, 21, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 1

Appellation : C
Préparation et conditionnement :
 Solution d'iodate de potassium provenant du SAGAMI CHEMICAL RESEARCH
 CENTER (SCRC, Japon).
 Conditionnement en flacons en verre pyrex de 500 ml.
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : normalité

C = 0,01001

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	C			X	CV	n
	X	CV	n			
Oxygène dissous	0,01001	0,87	15			

FICHE COMMENTAIRE N° 17

PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 7, 3^e trimestre 1977 (RNO, 1978).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus : 1 sur 16 laboratoires (codé 2).

Nbre de résultats pris en compte	15
Minimum	0,00987
Maximum	0,0102
Moyenne (X)	0,010014
Ecart-type (σ)	0,000087
Coefficient de variation (%)	0,87

APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Ce dosage ne représente qu'une partie de l'analyse de l'oxygène dissous. Il ne met pas en évidence d'erreurs grossières. On peut s'étonner des marges d'incertitudes formulées par les participants car l'utilisation de solutions étalons annule un certain nombre d'erreurs systématiques liées au matériel ou à l'appréciation du dosage.

L'imprécision sur le dosage ne devrait pas dépasser 1 %, or 4 laboratoires (3, 5, 12, 23) donnent des incertitudes de 2 à 5 %. La moyenne des 15 résultats sélectionnées est voisine de la valeur de référence avec un coefficient de variation de 0,87 %.

On retiendra le coefficient de variation $CV = 1$ % pour des concentrations au niveau 0,01 N sur l'analyse de solutions d'iodate de potassium. 9 laboratoires (1, 2, 3, 9, 11, 14, 16, 21, 22, 23) sur 15 ont leurs résultats à $\pm 0,5$ % de la valeur de référence.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

77/NIT/ST.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : NITRITE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 17

FRANCAIS - Nombre : 17 **Codes** : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 16, 17, 19, 21, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 3

Appellation : C1, C2, C3
Préparation et conditionnement :
 Echantillons préparés par le SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (SCRC,
 Japon).
 Conditionnement en flacons en verre pyrex de 50 ml.
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

C1 = 1,99
 C2 = 0,25
 C3 = 0,50

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	C1			C2			C3					
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Nitrite	1,97	4	14	0,233	18	14	0,447	19	15			

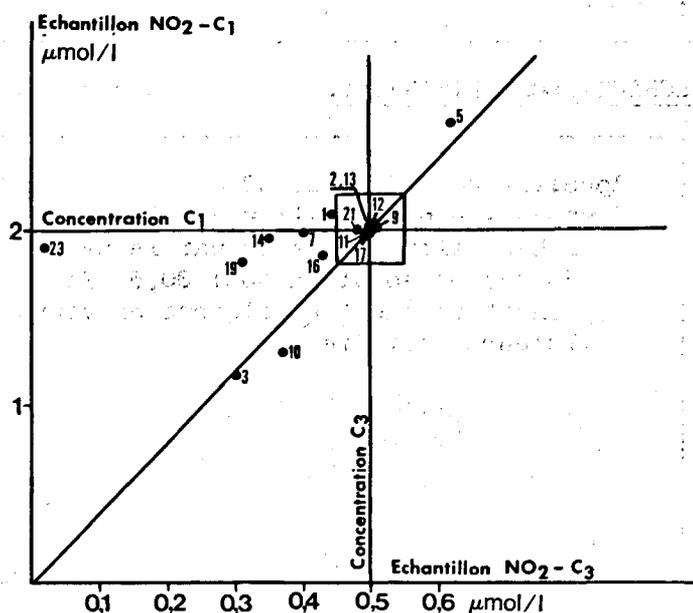
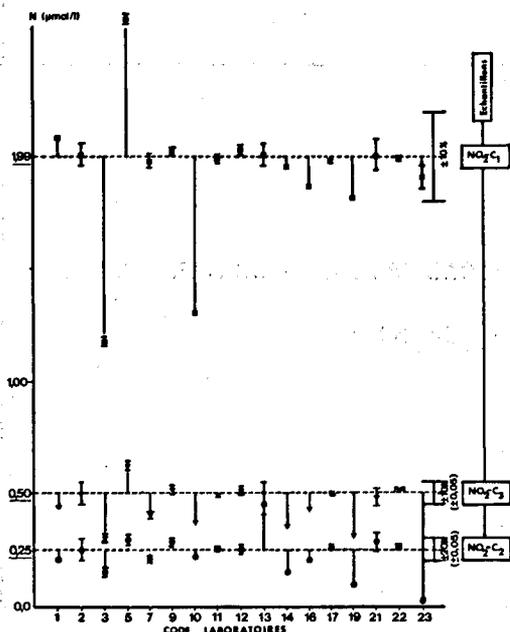
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 7, 3^e trimestre 1977 (RNO, 1978).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau C1 $\approx 2 \mu\text{mol/l}$: 3 sur 17 laboratoires (codés 3, 5, 10)
- au niveau C2 = $0,25 \mu\text{mol/l}$: 3 sur 17 laboratoires (codés 13, 19, 23)



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour les trois concentrations dosées, la moyenne des résultats sélectionnés présente une sous-estimation par rapport aux valeurs de référence.

Pour les échantillons de faible concentration ($0,25$ et $0,5 \mu\text{mol/l}$), les coefficients de variation sont de l'ordre de 20 % soit $0,08 \mu\text{mol/l}$. La moyenne des résultats est sous-estimée d'environ 10 % par rapport à la valeur de référence des échantillons bas niveaux.

Pour l'échantillon de forte concentration ($C1 \approx 2 \mu\text{mol/l}$) la moyenne des résultats sélectionnés est inférieure de 1 % à la valeur de référence. Le coefficient de variation pour ce niveau est de l'ordre de 4 %. Seulement 2 laboratoires (16, 19) sur les 14 sélectionnés s'écartent de plus de 10 % de la valeur de référence.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau $0,25-0,5 \mu\text{mol/l}$ CV $\approx 20 \%$,
- au niveau $2 \mu\text{mol/l}$ CV $\approx 4 \%$ (soit $0,08 \mu\text{mol/l}$).

Pour les ions nitrite, on peut admettre une erreur de $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ pour les concentrations inférieures à $1 \mu\text{mol/l}$ et une erreur relative de 5 % au-delà. Ceci est obtenu par 12 laboratoires (1, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 16, 17, 21, 22) sur 17 pour le niveau de $0,25 \mu\text{mol/l}$ et par 12 laboratoires (1, 2, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 17, 21, 22, 23) sur 17 au niveau $2 \mu\text{mol/l}$.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**77/NAT/ST.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : NITRATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS Nombre : 17

FRANCAIS - Nombre : 17 **Codes** : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES Nombre : 3

Appellation : C1, C2, C3
Préparation et conditionnement :
 Echantillons préparés par le SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (SCRC,
 Japon) en solution NaCl 30,5 g/l.
 Conditionnement en flacons en verre pyrex de 50 ml.
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

C1 = 15
 C2 = 39,9
 C3 = 15

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	C1			C2			C3					
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Nitrate	15,01	1,3	13	39,5	5	16	14,94	2	14			

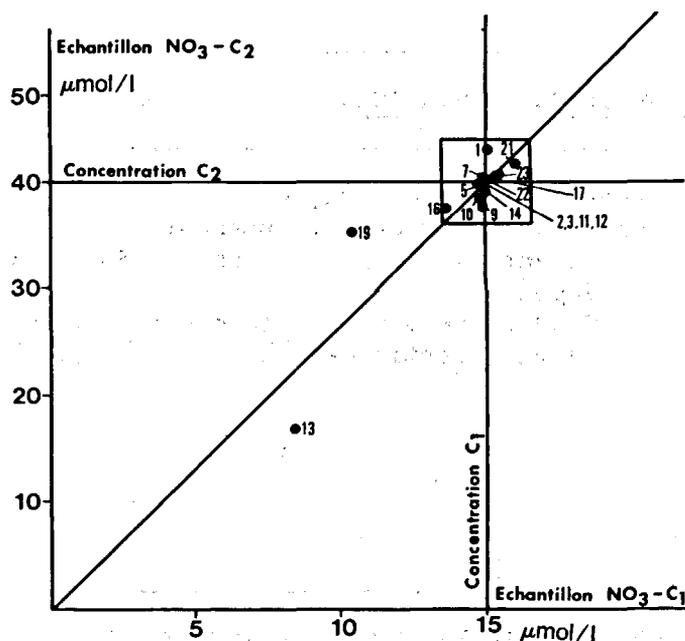
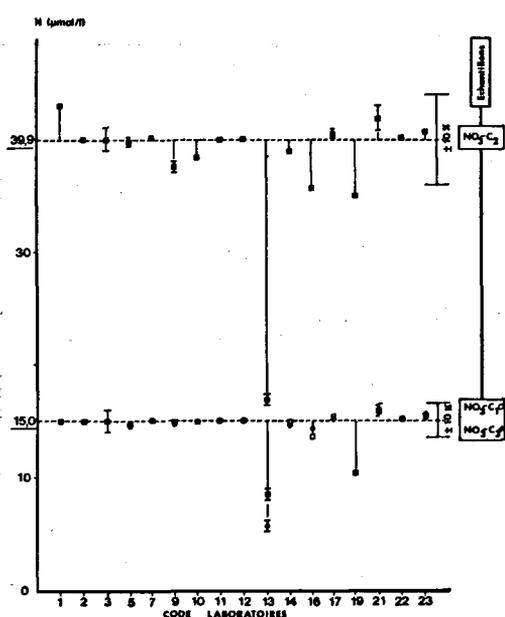
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 11, 3^e trimestre 1978 (RNO, 1979 [a]).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 15 $\mu\text{mol/l}$: 3 sur 17 laboratoires (codés 13, 19, 21).
- au niveau 40 $\mu\text{mol/l}$: 1 sur 17 laboratoires (codé 13).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour les échantillons de faible concentration ($C1$ et $C3 = 15 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est égale à la valeur certifiée avec un coefficient de variation inférieur à 2 % ; aucun laboratoire retenu ne s'éloigne de plus de 10 % de la valeur de référence.

Le test de reproductibilité au niveau 15 $\mu\text{mol/l}$ montre une bonne maîtrise du dosage pour tous les participants à l'exception du laboratoire 13. L'écart maximum entre les deux mesures n'est pas supérieur à 5 %.

Pour l'échantillon de concentration $C2 \approx 40 \mu\text{mol/l}$, la moyenne des résultats sélectionnés s'écarte de 1,3 % de la valeur certifiée avec un coefficient de variation de 5 %. Pour ce niveau également, aucun laboratoire retenu ne s'éloigne de plus de 10 % de la valeur de référence.

- On retiendra les coefficients de variation suivants :
- au niveau 15 $\mu\text{mol/l}$ CV = 2 % (soit 0,3 $\mu\text{mol/l}$),
 - au niveau 40 $\mu\text{mol/l}$ CV = 5 % (soit 2 $\mu\text{mol/l}$).

A ces niveaux de concentration, le dosage des ions nitrate apparaît bon à la fois sur le plan reproductibilité et exactitude des analyses.

13 laboratoires (1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 17, 21, 22, 23) sur 17 pour le niveau 15 $\mu\text{mol/l}$ et 12 laboratoires (2, 3, 5, 7, 10, 11, 12, 14, 17, 21, 22, 23) sur 17 pour le niveau 40 $\mu\text{mol/l}$ donnent leurs résultats à ± 5 de la valeur de référence.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

77/PHO/ST.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : PHOSPHATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 17

FRANCAIS - Nombre : 17 **Codes** : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 16, 17, 19, 21, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 3

Appellation : C1, C2, C3
Préparation et conditionnement :
 Echantillons préparés par le SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (SCRC,
 Japon).
 Conditionnement en flacons en verre pyrex de 50 ml.
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCEUnité : $\mu\text{mol/l}$

C1 = 0,499
 C2 = 2,995
 C3 = 0,499

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	C1			C2			C3					
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Unité : $\mu\text{mol/l}$												
Phosphate	0,482	19	15	2,99	2	12	0,507	17	15			

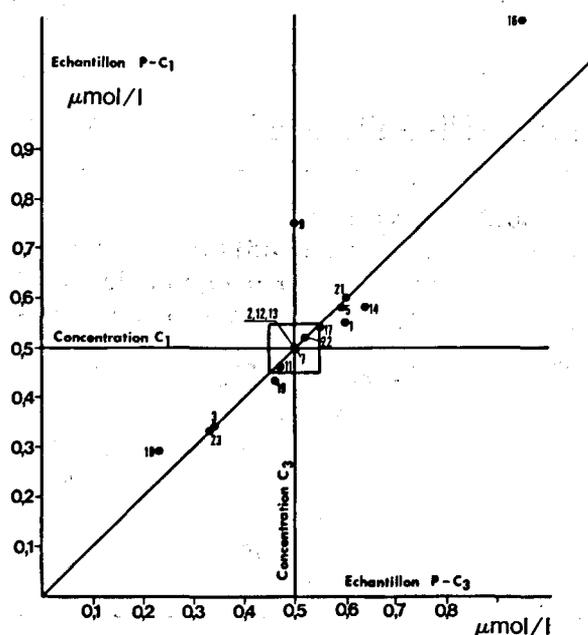
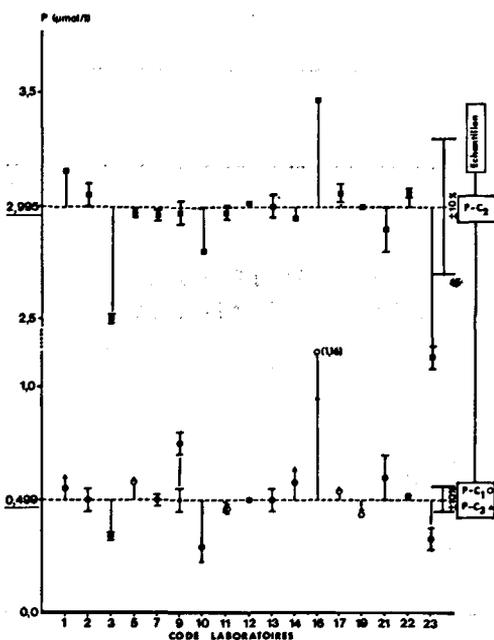
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 7, 3^e trimestre 1977 (RNO, 1978).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 0,5 $\mu\text{mol/l}$: 2 sur 17 laboratoires (codés 9, 16)
- au niveau 3 $\mu\text{mol/l}$: 5 sur 17 laboratoires (codés 1, 3, 10, 16, 23).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour les échantillons de faible concentration (C_1 et $C_3 \approx 0,5 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est égale à la valeur de référence avec un coefficient de variation voisin à 20 %. A ce niveau de concentration, la reproductibilité des résultats est dans l'ensemble correcte sauf pour les laboratoires 9 et 16 où la différence entre C_1 et C_3 est de l'ordre de $0,2 \mu\text{mol/l}$.

Pour l'échantillon le plus concentré ($C_2 \approx 3 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des 12 résultats sélectionnés est égale à la valeur de référence avec un coefficient de variation ($CV = 2 \%$) nettement moins élevé que pour le faible niveau.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau $0,5 \mu\text{mol/l}$ $CV \approx 20 \%$ (soit $0,1 \mu\text{mol/l}$),
- au niveau $3 \mu\text{mol/l}$ $CV \approx 2 \%$ (soit $0,06 \mu\text{mol/l}$).

Pour les ions phosphate, une erreur de $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ pour des niveaux inférieurs à $1 \mu\text{mol/l}$ et de 5 % au-delà paraissent raisonnables, ce qui est obtenu par 9 laboratoires (1, 2, 7, 11, 12, 13, 17, 19, 22) sur 17 au niveau $0,5 \mu\text{mol/l}$ et par 13 laboratoires (1, 2, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 17, 19, 21, 22) sur 17 au niveau $3 \mu\text{mol/l}$.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

77/SIL/ST.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : SILICIUM
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 17

FRANCAIS - Nombre : 17 **Codes** : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13,
 14, 16, 17, 19, 21, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 3

Appellation : C1, C2, C3
Préparation et conditionnement :
 Echantillons provenant du SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER (SCRC,
 Japon), livrés en flacons de 50 ml en polyéthylène (solution dans
 NaCl 30,5 g/l).
 Valeurs certifiées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

C1 = 25,0
 C2 = 5,0
 C3 = 150

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	C1			C2			C3					
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Silicium	24,66	4	16	4,81	6	13	148,1	4	12			

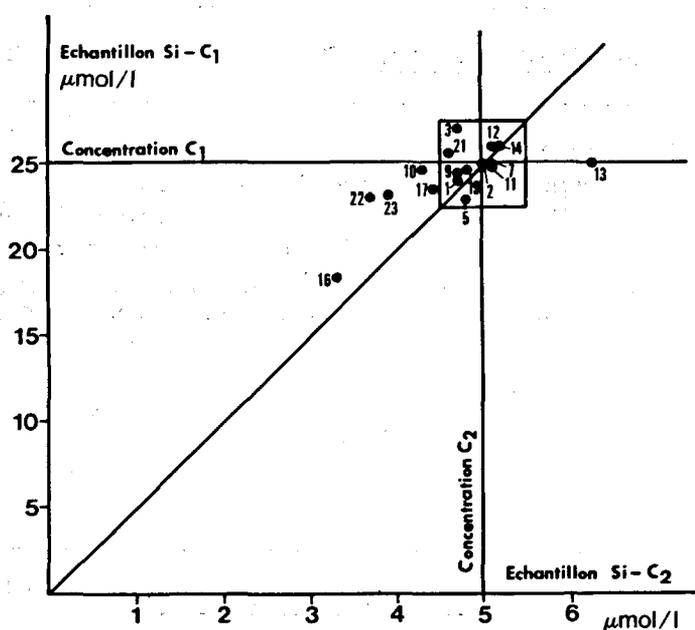
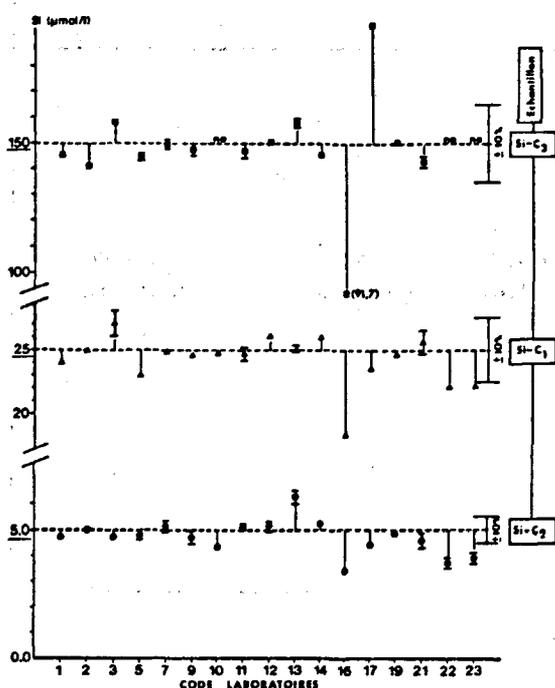
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 7, 3^e trimestre 1977 (RNO, 1978).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 5 $\mu\text{mol/l}$: 1 sur 17 laboratoires (codé 16),
- au niveau 25 $\mu\text{mol/l}$: 2 sur 17 laboratoires (codés 16, 5),
- au niveau 150 $\mu\text{mol/l}$: 2 sur 14 laboratoires (codés 16, 17).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon de faible concentration ($C_2 = 5 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est sous-estimée de 5 % ($0,2 \mu\text{mol/l}$) par rapport à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 6 %. Ce coefficient est égal à 4 % pour les niveaux $C_2 = 25 \mu\text{mol/l}$ et $C_3 = 150 \mu\text{mol/l}$. Pour ces niveaux, la moyenne des résultats sélectionnés présente une sous-estimation inférieure à 2 % de la valeur de référence.

Seul le laboratoire 16 commet une sous-estimation relative de l'ordre de 30 à 40 % par rapport aux concentrations de référence.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau 5 $\mu\text{mol/l}$ CV = 6 % (soit $0,3 \mu\text{mol/l}$),
- au niveau 25-150 $\mu\text{mol/l}$ CV = 4 %.

Les résultats pour la gamme de concentration 5-150 $\mu\text{mol/l}$ sont en général donnés avec un écart inférieur à 10 % des concentrations de référence.

La tendance à la sous-estimation peut être liée à l'utilisation de fioles jaugées en verre dans la préparation des étalons.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**77/TUR/ST.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : TURBIDITE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS Nombre : 11

FRANCAIS - Nombre : 11 Codes : 1, 5, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 21, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : Pays :

ECHANTILLONS DISTRIBUES Nombre : 3

Appellation : T1, T2, T3
Préparation et conditionnement :
 Etalons de turbidité artificielle préparés et contrôlés au laboratoire de chimie du Centre IFREMER de Brest d'après le Manuel de prélèvement et d'analyse du RNO.
 Test de conservation effectué pour les étalons de turbidité > 5 NTU.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : NTU

T1 = 6,0 + 0,3
 T2 = 28 + 1,4
 T3 = 80 + 4

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	T1			T2			T3					
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Turbidité	6,57	7	8	28,2	8	11	79,1	7	10			

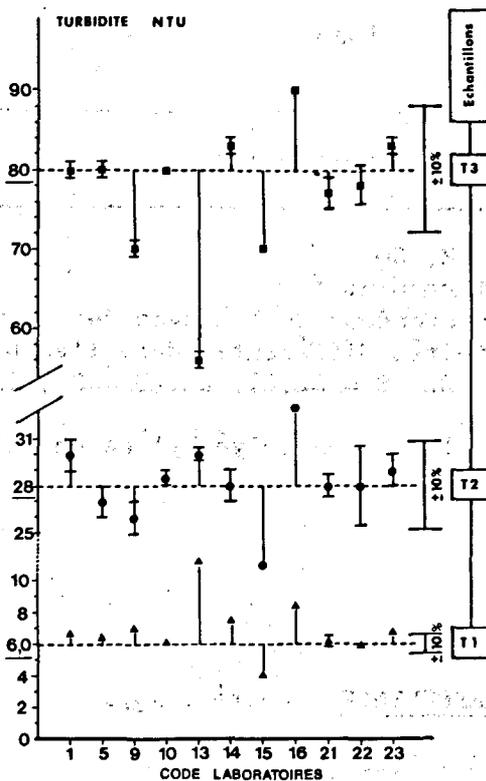
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 7, 3^e trimestre 1977 (RNO, 1978).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 6 NTU : 3 sur 11 laboratoires (codés 13, 15),
- au niveau 28 NTU : 0 sur 11 laboratoires,
- au niveau 80 NTU : 1 sur 11 laboratoires (codé 13).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon de faible turbidité (T1 = 6 NTU), la moyenne des 8 résultats sélectionnés s'écarte de 10 % (0,57 NTU) de la valeur de référence avec un coefficient de variation de 8 % ce qui est correct à ce niveau de turbidité.

Pour l'échantillon de turbidité moyenne (T2 = 28 NTU), la moyenne des 11 laboratoires est égale à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 8 %. Pour l'échantillon de forte turbidité (T3 = 80 NTU), la moyenne des 10 résultats retenus est dans l'intervalle de confiance de la valeur de référence avec un coefficient de variation de 7 % entre les participants.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau 6 NTU CV = 8 % (soit 0,5 NTU)
- au niveau 80 NTU CV = 7 %

Pour les échantillons de forte turbidité (T2 = 28 NTU, T3 = 80 NTU), la moyenne des résultats retenus est égale à la valeur de référence. 6 laboratoires sur 11 (5, 10, 14, 21, 22, 23 pour T2) et 7 laboratoires sur 11 (1, 5, 10, 14, 21, 22, 23 pour T3) ont leur résultats dans l'intervalle de confiance de la valeur de référence (incertitude de 5 %).

Pour les faibles niveaux (T < 10 NTU), on peut admettre une incertitude de ± 0,5 NTU. Seuls 4 laboratoires sur 11 (5, 10, 21, 22) satisfont à ce critère pour T1 = 6 NTU.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

78/F/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : FLUORURE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : M. BESSINETON
 Commission de contrôle de la pollution
 en baie de Seine. Le Havre

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 4

FRANCAIS - Nombre : 4 **Codes** : 10, 13, 16, 33

ETRANGERS - Nombre : **Pays** :

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 4

Appellation : PA, CA, LM, CO

Préparation et conditionnement :

Eau prélevée à la profondeur de 1 m avec des bouteilles Niskin de 5 l sur 3 sites de salinités différentes dans l'estuaire de la Seine pour PA (S = 6,02), CA (S = 32,6), LM (S = 31,9) et en rade de Brest pour CO (S = 35,23).

Conditionnement en flacons en polyéthylène de 1 l.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : mg/l

Valeur théorique CO = 1,33 ± 0,01

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	PA			CA			LM			CO		
	X	CV	n									
Fluorure	1,57	6	4	1,57	7	3	1,53	4	3	1,45	3	9

FICHE COMMENTAIRE N° 28

PUBLICATION DES RÉSULTATS

Résultats non publiés.

RÉSULTATS MARQUANTS

Code	Echantillon			
	PA	CA	LM	CO
10	1,6	1,0 (1)	1,0 (1)	1,0 (1)
13	1,7	1,5	1,6	1,46
16	1,5	1,52	1,5	1,46
33	1,5	1,7	1,5	1,4
CV	6	7	4	3

(1) Valeurs exclues.

APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

L'intercalibration proposée correspond à un contrôle croisé entre laboratoires pour les échantillons PA, CA, LM. Pour l'échantillon CO prélevé en zone non contaminée, une valeur théorique peut être déterminée à partir de la chlorinité (Cl %) puisque les ions F⁻ sont conservatifs. Pour le site de prélèvement, AMINOT *et al.* (1986) ont établi la relation massique F/Cl = $(6,63 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$ ce qui conduit pour l'échantillon CO à la valeur $1,33 \pm 0,01$ mg/l. A l'exception des valeurs très éloignées du laboratoire 10, les autres résultats montrent une surestimation d'environ 10 % par rapport à la valeur théorique.

Les échantillons prélevés en baie de Seine font apparaître des teneurs localement plus élevées que la normale en eau de mer provenant des rejets de phosphogypse. Les analyses de fluorure sont comparables à $\pm 0,1$ mg/l près entre les laboratoires sauf en ce qui concerne les résultats du laboratoire 10 qui sont à l'exception de l'échantillon PA en dessous de la moyenne des 3 autres laboratoires de plus de 30 %.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

78/NIT/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : NITRITE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS Nombre : 13

FRANCAIS - Nombre : 12 **Codes** : 2, 3, 5, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 21,
 22, 23
ETRANGERS - Nombre : 1 **Pays** : GB

ECHANTILLONS DISTRIBUES Nombre : 2

Appellation : E1, E2
Préparation et conditionnement :
 E1 : eau de mer naturelle. E2 : eau de mer dopée.
 Echantillons envoyés congelés en flacons de verre de 250 ml
 (emballage isotherme avec carboglace).
 Vérification de la bonne conservation des échantillons dans le temps
 par le laboratoire organisateur.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

$$E1 = 0,035 \pm 0,01$$

$$E2 = 0,935 \pm 0,01$$

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E1			E2								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Nitrite	0,084	81	8	0,953	7	9						

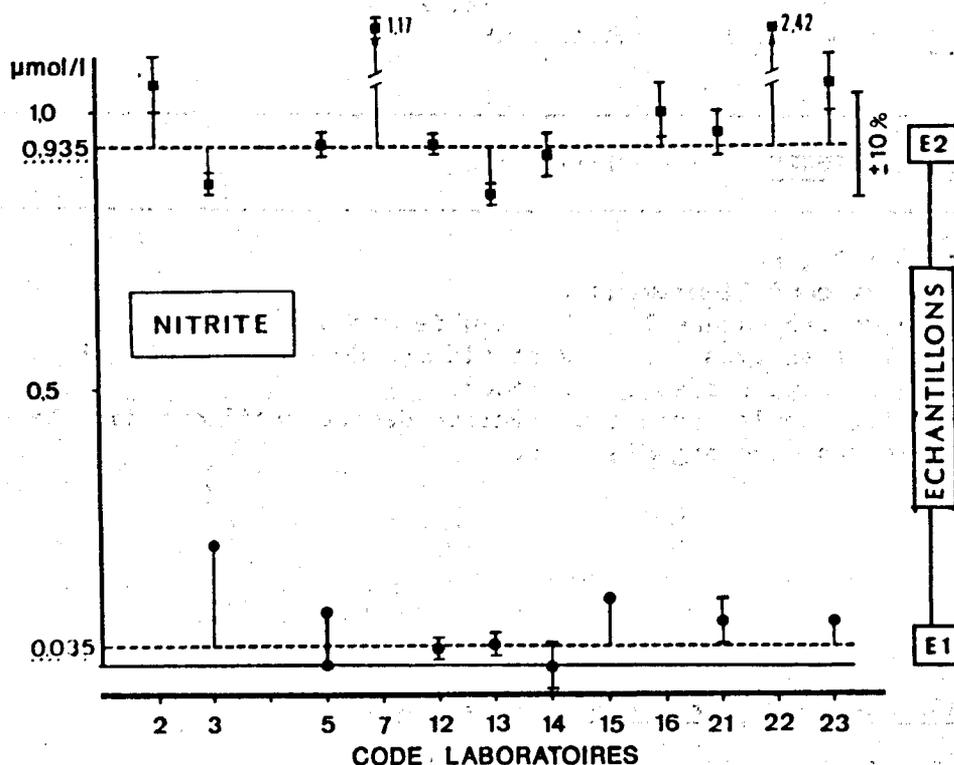
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 11, 3^e trimestre 1978 (RNO, 1979 [a]).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau $0,035 \mu\text{mol/l}$: 0 sur 8 laboratoires.
- au niveau $1 \mu\text{mol/l}$: 2 sur 11 laboratoires (codés 7, 22).

**APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES**

Dans l'ensemble on note une tendance à la surestimation des résultats aussi bien pour le bas niveau que pour le haut niveau de concentration.

Pour l'échantillon de faible concentration (E1 = $0,035 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats s'écarte de près de 3 fois de la valeur de référence avec un coefficient voisin de 80 %. Bien qu'aucun laboratoire n'a été exclu par traitement statistique, 4 laboratoires sur 9 donnent leurs résultats à $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence.

Pour l'échantillon du niveau $1 \mu\text{mol/l}$ (E2), la moyenne des résultats sélectionnés est en excès de 2 % par rapport à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 7 %. Seulement 2 laboratoires (2, 23) s'écartent de plus de 10 % ($0,1 \mu\text{mol/l}$) de la valeur de référence.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau $0,03 \mu\text{mol/l}$ CV $\approx 80\%$ (soit $0,025 \mu\text{mol/l}$),
- au niveau $1 \mu\text{mol/l}$ CV $\approx 7\%$ (soit $0,07 \mu\text{mol/l}$).

Pour les ions nitrite, une erreur de $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ à des concentrations inférieures à $1 \mu\text{mol/l}$ et de 5 % au-delà peut être acceptable. Ceci est observé dans les résultats de 5 laboratoires (12, 13, 14, 21, 23) sur 8 niveaux $0,03 \mu\text{mol/l}$ et de 7 laboratoires (2, 5, 12, 14, 16, 21, 23) sur 11 au niveau $1 \mu\text{mol/l}$.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**78/NAT/EAU.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : NITRATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 13

FRANCAIS - Nombre : 12 **Codes** : 2, 3, 5, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 21,
 22, 23
ETRANGERS - Nombre : 1 **Pays** : GB

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 2

Appellation : E1, E2
Préparation et conditionnement :
 E1 : eau de mer naturelle. E2 : eau de mer dopée.
 Echantillons envoyés congelés en flacons de verre de 250 ml
 (emballage isotherme et carboglace).
 Vérification de la bonne conservation des échantillons dans le temps
 par le laboratoire organisateur.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

E1 = $0,37 \pm 0,05$

E2 = $10,67 \pm 0,05$

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E1			E2								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Nitrate	0,42	68	8	10,93	5	9						

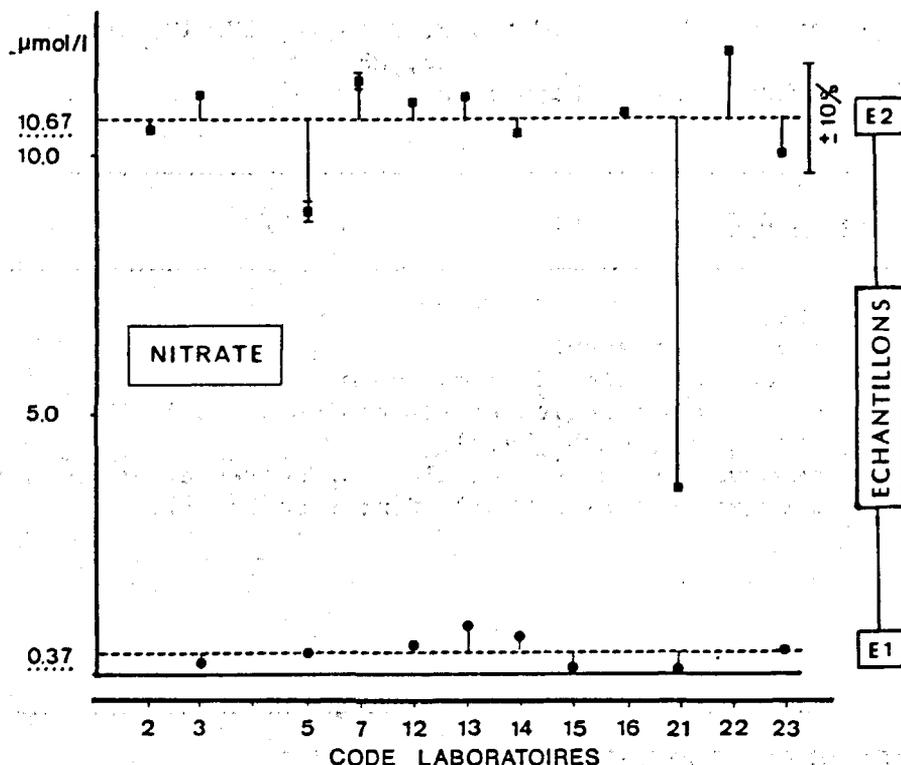
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO n° 11, 3^e trimestre 1978 (RNO, 1979 [a]).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 0,4 $\mu\text{mol/l}$: 0 sur 8 laboratoires.
- au niveau 10 $\mu\text{mol/l}$: 2 sur 11 laboratoires (codés 5, 21).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon de très faible concentration (E1 = 0,37 $\mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats est égale à la valeur de référence avec un coefficient de variation élevé (CV = 74 %) ce qui est acceptable à ce niveau de concentration.

Pour l'échantillon dopé (E2 = 10,67 $\mu\text{mol/l}$), la moyenne des 10 laboratoires sélectionnés montre une surestimation de seulement 2,5 % par rapport à la valeur de référence ; un seul laboratoire (12) s'en écarte de plus de 10 %.

On retiendra les coefficients de variation suivants entre les laboratoires sélectionnés après traitement statistique :

- au niveau 0,4 $\mu\text{mol/l}$ CV = 70 % (soit 0,3 $\mu\text{mol/l}$),
- au niveau 10 $\mu\text{mol/l}$ CV = 5 % (soit 0,5 $\mu\text{mol/l}$).

Pour les ions nitrate, l'analyse d'un échantillon de faible concentration (E < 0,5 $\mu\text{mol/l}$) ne devrait pas s'écarter de plus de 0,2 $\mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence. Pour l'échantillon E1, seulement 4 laboratoires (3, 5, 12, 23) remplissent cette condition.

Pour les niveaux élevés de concentration, une analyse à 5 % près ne devrait pas présenter de difficultés particulières. Pour le niveau E2 \approx 10 $\mu\text{mol/l}$, cette condition est satisfaite par la majorité des participants (laboratoires 2, 3, 12, 13, 14, 16, 23).

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**78/PHO/EAU.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : PHOSPHATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 13

FRANCAIS - Nombre : 12 **Codes** : 2, 3, 5, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 21,
 22, 23
ETRANGERS - Nombre : 1 **Pays** : GB

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 2

Appellation : E1, E2
Préparation et conditionnement :
 E1 : eau de mer naturelle. E2 : eau de mer dopée.
 Echantillons envoyés congelés en flacons de verre de 250 ml
 (emballage isotherme, carboglace).
 Tests de conservation des échantillons effectués avant envoi par le
 laboratoire organisateur (IFREMER. Centre de Brest).

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

E1 = $0,08 \pm 0,02$

E2 = $2,26 \pm 0,04$

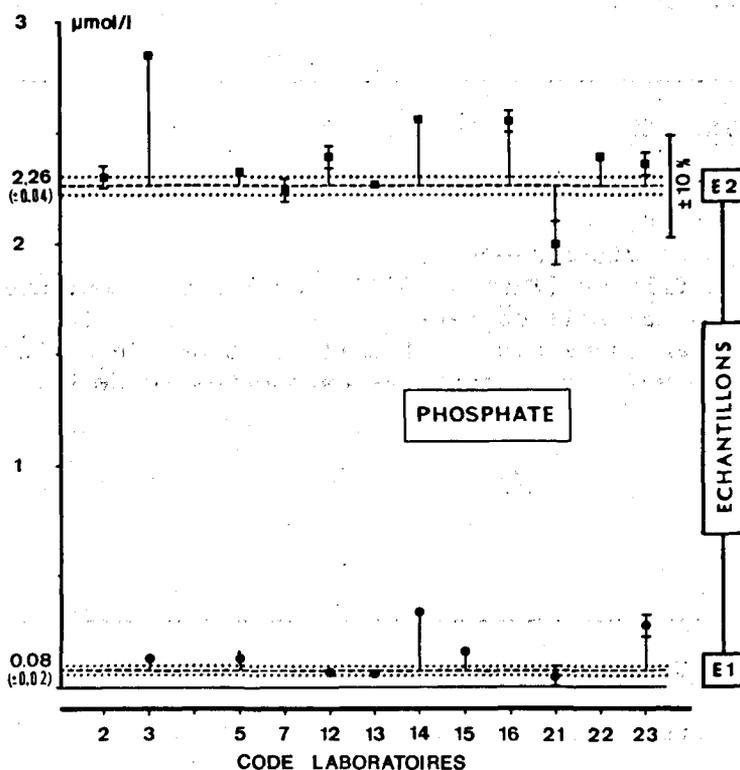
RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E1			E2								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Phosphate	0,100	46	6	2,38	9	11						

PUBLICATION DES RÉSULTATSBulletin trimestriel du RNO n° 11, 3^e trimestre 1978 (RNO, 1979 [a]).**RÉSULTATS MARQUANTS**

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau $0,1 \mu\text{mol/l}$: 2 sur 8 laboratoires (codés 14, 23),
- au niveau $2 \mu\text{mol/l}$: 0 sur 11 laboratoires.

**APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES**

Pour l'échantillon de très faible concentration ($E1 \approx 0,1 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des 6 résultats sélectionnés est dans l'intervalle de confiance de la valeur de référence. Pour ce niveau de concentration, le coefficient de variation est 46 %, ce qui peut être considéré comme très acceptable pour ce type d'exercice.

Pour l'échantillon dopé ($E2 = 2,26 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des 11 laboratoires français est supérieure de $0,12 \mu\text{mol/l}$ (5 %) à la valeur de référence, avec un coefficient de variation de 9 %. 8 laboratoires sur 11 ont leurs résultats à $\pm 10 \%$ de la valeur de référence.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau $0,1 \mu\text{mol/l}$ CV = 46 % (soit $0,05 \mu\text{mol/l}$),
- au niveau $2 \mu\text{mol/l}$ CV = 9 %.

Pour les ions phosphate, une erreur de $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ pour des niveaux inférieurs à $1 \mu\text{mol/l}$ et de 5 % au-delà paraissent raisonnables, ce qui est obtenu par 5 laboratoires sur 11 (3, 5, 12, 13, 21 pour E1 et 2, 5, 7, 13, 23 pour E2).

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**78/COP/EAU.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : Carbone organique particulaire (COP)
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : G. CAUWET
 Université de Perpignan

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 8

FRANCAIS - Nombre : 8 **Codes** : 3, 8, 11, 12, 13, 14, 18, 20**ETRANGERS** - Nombre : 0 **Pays** :**ECHANTILLONS DISTRIBUES**

Nombre : 3

Appellation : L, B, SC**Préparation et conditionnement** :

Envoi de 15 filtres (Whatman GF/C) sur lesquels ont été filtrés 1 à 5 l d'eau de mer soit côtière (SC) soit du large (B) à faible teneur en matières en suspension (< 1 mg/l) soit de l'eau d'étang salé plus turbide (2,5 mg/l) contenant des carbonates (codé L).

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : mg/l de C

Pas de valeurs certifiées.

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	L			B			SC					
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
COP	0,36	16	31	0,13	19	41	0,32	32	45			

FICHE COMMENTAIRE N° 32

PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin trimestriel du RNO N° 12, 4 trimestre 1978 (RNO, 1979 [b]).

RÉSULTATS MARQUANTS

(Valeurs en mg/l de C)

Type d'échantillon	Moyenne	Valeurs extrêmes	CV (%)
Eau du large (L)	0,36	0,25 < L < 0,47	16
Eau étang (B)	0,13	0,08 < B < 0,17	19
Eau côtière	0,32	0,10 < SC < 0,59	32

Le nombre peu élevé de participants (8) et l'absence de valeurs de référence ne permet pas d'effectuer un traitement statistique valable de sorte que tous les résultats des laboratoires seront pris en compte pour le calcul des valeurs moyennes.

APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Il ne peut être question dans cet exercice que de comparer différentes méthodes d'analyses du carbone organique particulaire (techniques de décarbonation et de dosage : microanalyseur CHN ou LECO WR 12) indépendamment des problèmes d'échantillonnage du matériel particulaire.

En l'absence de valeurs certifiées, la comparaison des résultats est délicate car elle fait intervenir des variations intra-laboratoires (manque d'homogénéité des échantillons) et inter-laboratoires (méthodologies différentes). Dans l'ensemble, on peut considérer que les résultats sont assez satisfaisants, si on exclut la série SC peu homogène (variabilité jusqu'à 35 % pour un même laboratoire). La dispersion des mesures pour chaque laboratoire est comprise entre 10 et 20 % pour la série B et de 5 à 17 % pour L. Les différentes méthodes utilisées par les participants apparaissent valables, aucune ne conduisant à des valeurs aberrantes. Les valeurs fortes obtenues par 2 laboratoires (3, 12) pour les séries B et L pourraient être dues à une décarbonation incomplète tandis que les résultats nettement plus faibles du laboratoire 8 reflètent soit une méthode plus élaborée soit une perte de carbone organique dans la décarboxylation. Un effort vers une harmonisation de la méthodologie serait nécessaire pour obtenir une précision relative de \pm de 5 % et absolue de \pm 20 $\mu\text{g/l}$ de C.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

79/NIT/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : NITRITE
 Autres paramètres :
 Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS Nombre : 20

FRANCAIS - Nombre : 17 Codes : 1, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : 3 Pays : GB, P (2 laboratoires)

ECHANTILLONS DISTRIBUES Nombre : 2

Appellation : E1, E2
Préparation et conditionnement :
 E1 : eau de mer naturelle brute filtrée.
 E2 : eau de mer naturelle dopée basse concentration.
 Echantillons envoyés congelés en flacons de 250 ml en polypropylène (Nalgene) dans une boîte isolante avec carboglace.
 Contrôle d'homogénéité et test de conservation effectués avant envoi.
 Stable à la conservation (diminution inférieure à 1 % sur 30 semaines). Pas d'évolution si l'analyse est effectuée dans les 24 heures après sortie du congélateur.
 Valeurs données par rapport aux étalons du SCRC sur une moyenne de 36 valeurs pour E1 et de 27 pour E2.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

E1 = $0,033 \pm 0,01$
 E2 = $1,129 \pm 0,003$

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E1			E2								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Nitrite	0,076	41	16	1,150	6	15						

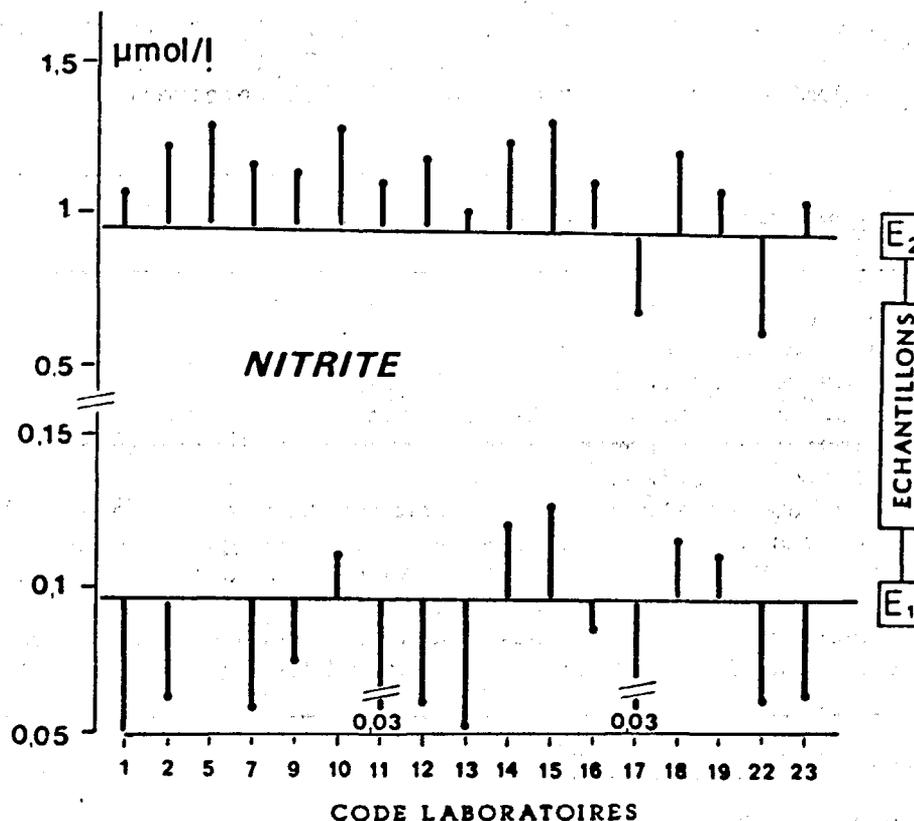
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin du RNO n° 13, 1^{er} semestre 1979 (RNO, 1980).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 0,03 $\mu\text{mol/l}$: 1 sur 17 laboratoires (codé 5),
- au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$: 2 sur 17 laboratoires (codés 17, 22).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon d'eau de mer brute peu chargée en nitrite (E1 = 0,033 $\mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est 2,5 fois supérieure à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 41 %.

2 laboratoires (11, 17) ont leurs résultats dans l'intervalle de confiance défini par le laboratoire organisateur.

Pour l'échantillon dopé (E2 \approx 1 $\mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est en excès de 16 % sur la valeur de référence. Pour ce niveau le coefficient de variation est de 6 %. Aucun laboratoire n'a pas ses résultats dans l'intervalle de confiance défini par le laboratoire organisateur.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau 0,03 $\mu\text{mol/l}$ CV \approx 40 % (soit 0,01 $\mu\text{mol/l}$),
- au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$ CV = 6 % (soit 0,06 $\mu\text{mol/l}$).

Pour les ions nitrite, une incertitude de $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ au niveau inférieur à 1 $\mu\text{mol/l}$ et de $\pm 5 \%$ au-delà peut être acceptée. Ceci est obtenu par 11 laboratoires sur 17 (1, 2, 7, 9, 11, 12, 13, 16, 17, 22, 23) pour E1 et par 9 laboratoires sur 17 (2, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 19, 23) au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

79/NAT/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : NITRATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS Nombre : 20

FRANCAIS - Nombre : 17 **Codes** : 1, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : 3 **Pays** : GB, P (2 laboratoires)

ECHANTILLONS DISTRIBUES Nombre : 2

Appellation : E1, E2
Préparation et conditionnement :
 E1 : eau de mer naturelle brute filtrée.
 E2 : eau de mer naturelle filtrée dopée.
 Echantillons envoyés congelés en flacons en polypropylène (Nalgène)
 de 250 ml (boîte isolante + carboglace).
 Contrôle d'homogénéité et test de conservation effectués avant envoi.
 Stabilité dans le temps (sur une période de congélation de
 30 semaines). Pas d'évolution si l'analyse est effectuée dans les
 24 heures après sortie du congélateur.
 Valeurs données par rapport aux étalons du SCRC sur une moyenne de
 36 valeurs pour E1 et de 27 valeurs pour E2.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

E1 = $0,42 \pm 0,05$

E2 = 12,29

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E1			E2								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Unité : $\mu\text{mol/l}$												
Nitrate	0,424	47	13	11,60	7	13						

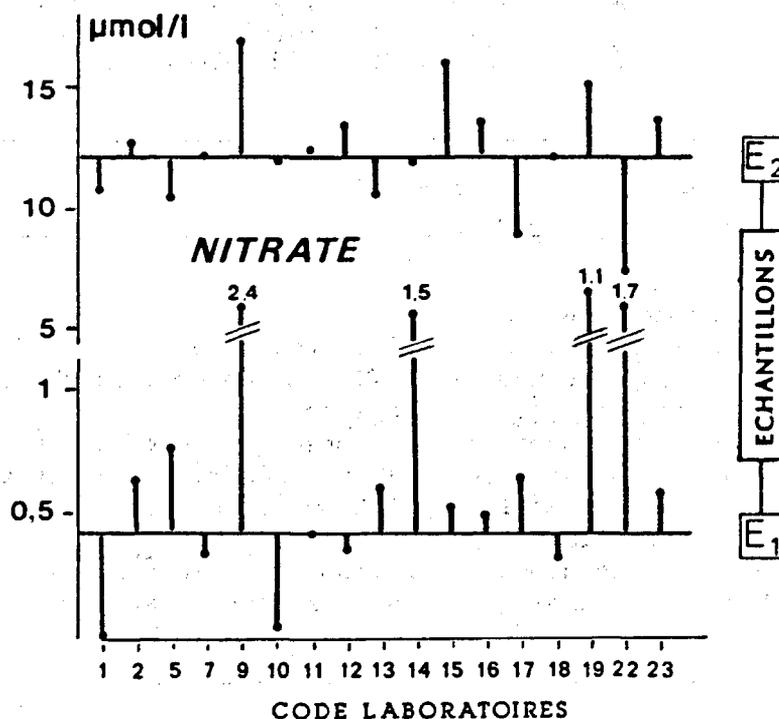
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin du RNO n° 13, 1^{er} semestre 1979 (RNO, 1980).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 0,4 $\mu\text{mol/l}$: 4 sur 17 laboratoires (codés 9, 14, 19, 22),
- au niveau 10 $\mu\text{mol/l}$: 4 sur 17 laboratoires (codés 9, 15, 17, 22).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon E1 d'eau de mer naturelle, la moyenne des résultats sélectionnés est égale à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 7,4 %. Au niveau des concentrations très basses, la tolérance de $\pm 10\%$ n'est pas acceptable et on doit raisonnablement la fixer à environ 3 fois la précision courante, soit $\pm 0,3 \mu\text{mol/l}$.

Pour l'échantillon faiblement dopé (E2 $\approx 10 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est inférieure à 5,6 % de la valeur de référence. A ce niveau, on peut admettre une tolérance de $\pm 10\%$ dans les résultats.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau 0,4 $\mu\text{mol/l}$ CV = 50 % (soit 0,2 $\mu\text{mol/l}$),
- au niveau 10 $\mu\text{mol/l}$ CV = 7 %.

Pour l'échantillon E1 $\approx 0,4 \mu\text{mol/l}$, 11 laboratoires sur 17 (2, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 23) ont leurs résultats à $\pm 10\%$ (soit 1,2 $\mu\text{mol/l}$) de la valeur de référence.

Le dosage des nitrates ne présente pas de problème pour la majorité des participants dans la gamme (0,4-10 $\mu\text{mol/l}$).

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

79/PHO/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : PHOSPHATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS Nombre : 19

FRANCAIS - Nombre : 16 **Codes** : 1, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
 15, 16, 17, 18, 19, 23
ETRANGERS - Nombre : 3 **Pays** : GB, P (2 laboratoires)

ECHANTILLONS DISTRIBUES Nombre : 2

Appellation : E1, E2
Préparation et conditionnement :
 Eau de mer naturelle filtrée (E1) et faiblement dopée (E2).
 Echantillons envoyés congelés en flacons en polypropylène (Nalgène)
 de 250 ml (boîte isolante + carboglace).
 Contrôle d'homogénéité et test de conservation effectués avant envoi.
 Diminution des phosphates voisine de 6 % après 30 semaines de
 congélation. Baisse d'environ 0,015 après 24 heures et de 0,05 après
 72 heures hors congélateur.
 Valeurs de référence données par rapport à des étalons fraîchement
 préparés sur une moyenne de 36 valeurs pour E1 et 27 pour E2.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

E1 = 0,005
 E2 = 0,826

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E1			E2								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Unité : $\mu\text{mol/l}$												
Phosphate	0,038	78	8	0,846	8	12						

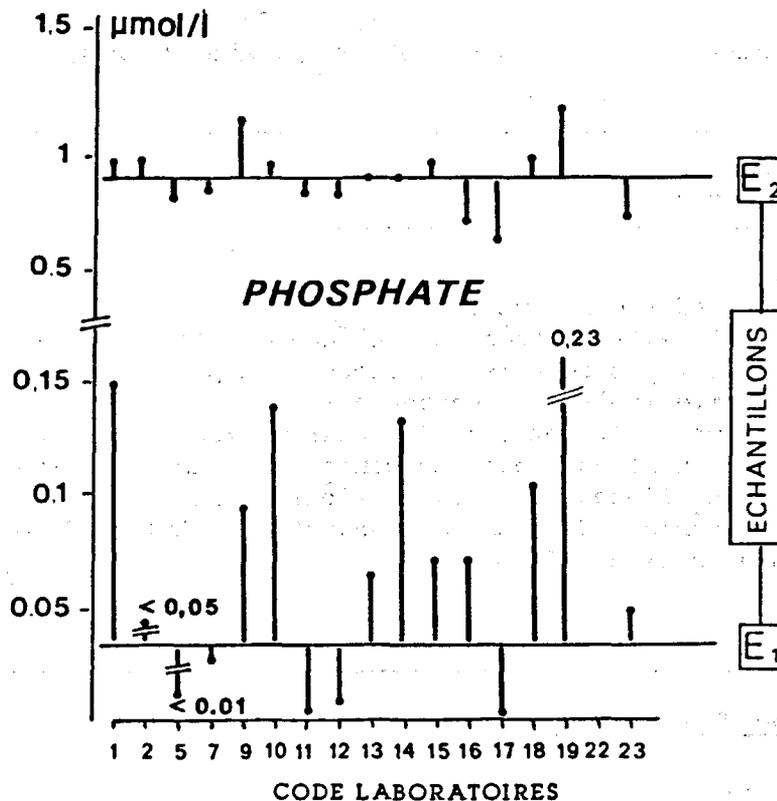
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin du RNO n° 13, 1^{er} semestre 1979 (RNO, 1980).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 0,005 $\mu\text{mol/l}$: 8 sur 16 laboratoires (codés 1, 2, 5, 9, 10, 14, 18, 19),
- au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$: 4 sur 16 laboratoires (codés 9, 16, 17, 19).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon d'eau de mer naturelle (E1 = 0,005 $\mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est fortement en excès par rapport à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 78 %.

Pour l'échantillon dopé (E2 \approx 1 $\mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est légèrement supérieure à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 8 %. Les solutions de phosphate sont moins stables que celles des nitrate et nitrite de sorte qu'après un séjour de 72 heures hors congélateur on note une diminution d'environ 6,1 %. La teneur en phosphate serait comprise entre 0,79 et 0,83 $\mu\text{mol/l}$.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau 0,005 $\mu\text{mol/l}$ CV = 80 %,
- au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$ CV = 8 %.

Cinq laboratoires (7, 11, 12, 17, 23) sur 16 ont donné pour l'échantillon d'eau de mer (E1 = 0,005 $\mu\text{mol/l}$) un résultat à \pm 0,05 $\mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence. Certains résultats sont près de 50 fois plus élevés que la valeur de référence. Le dosage des faibles niveaux devra être amélioré.

Pour l'échantillon \approx 1 $\mu\text{mol/l}$, la dispersion des résultats est nettement plus faible et 5 laboratoires (7, 11, 12, 13, 14) sur 16 sont à \pm 5 % (soit 0,04 $\mu\text{mol/l}$) de la valeur de référence.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

79/SIL/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : SILICIUM
 Autres paramètres :
 Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 16

FRANCAIS - Nombre : 13 Codes : 1, 2, 5, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16,
 17, 19, 23
ETRANGERS - Nombre : 3 Pays : GB, P (2 laboratoires)

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 2

Appellation : E1, E2
 Préparation et conditionnement :
 Eau de mer naturelle filtrée (E1) et dopée à faible niveau (E2).
 Echantillons envoyés congelés en flacons en polypropylène (Nalgène)
 de 250 ml (boîte isolante + carboglace).
 Contrôle d'homogénéité et test de conservation effectués avant envoi.
 La congélation n'affecte pas les concentrations en silicate si
 conservation en flacons en polypropylène (Nalgène).
 Valeurs de référence données par rapport aux étalons SCRC sur
 36 mesures pour E1 et 27 pour E2.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

$E1 = 2,3 \pm 0,1$
 $2,5 < E2 < 3,1$

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E1			E2								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Silicium	2,32	17	11	2,67	18	11						

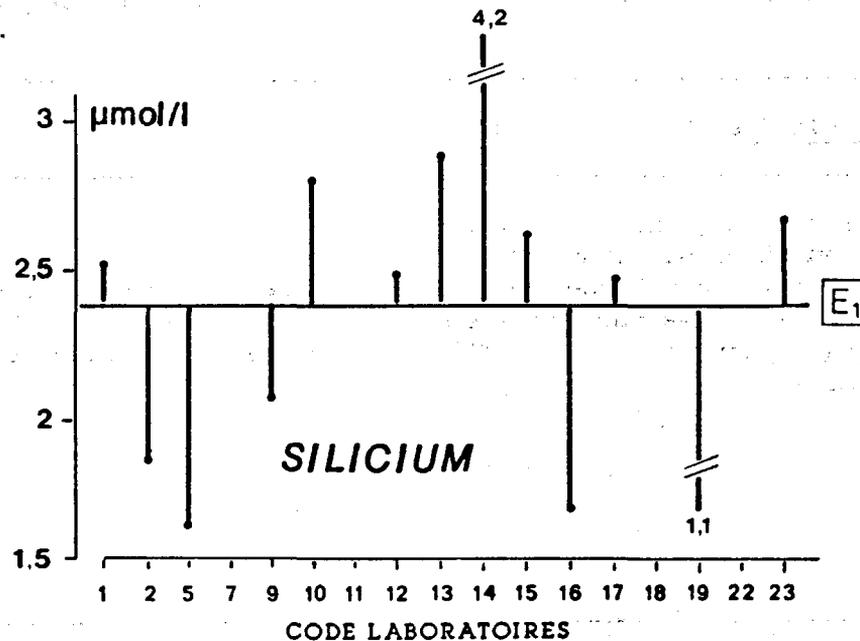
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin du RNO n° 13, 1^{er} semestre 1979 (RNO, 1980).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau $2 < E < 3 \mu\text{mol/l}$: 2 sur 13 laboratoires (codés 14, 19).

**APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES**

Pour l'échantillon d'eau de mer naturelle ($E1 \approx 2 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est égale à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 17 %. Pour ce niveau une tolérance de $\pm 10 \%$ est acceptable, soit une fourchette de 2,1 à 2,5 $\mu\text{mol/l}$.

Pour l'échantillon faiblement dopé ($E2 \approx 3 \mu\text{mol/l}$), l'exploitation des résultats est délicate en raison de l'utilisation du matériel en verre dans la préparation de la solution dopée, ce qui a entraîné une contamination des échantillons. Aussi la valeur de référence est définie entre 2,3 et 3,4 $\mu\text{mol/l}$. En plus des deux laboratoires exclus, 5 laboratoires sur 13 ont leurs résultats en dehors de la gamme de tolérance définie pour E2.

On retiendra la valeur du coefficient de variation de 20 % pour le niveau $2 < E < 3 \mu\text{mol/l}$. Pour l'échantillon d'eau de mer naturelle ($E1 \approx 2 \mu\text{mol/l}$), seulement 4 laboratoires sur 13 (1, 9, 12, 17) ont leurs résultats à $\pm 10 \%$ de la valeur de référence traduisant ainsi la difficulté de ce dosage aux faibles valeurs de concentration.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**79/CHLO/EAU.CCE**

Paramètre(s) retenu(s) : CHLOROPHYLLE a
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : P. SCHLITTENHARDT. EURASEP PROJECT
 Commission des Communautés Européennes
 Ispra. ITALIE

LABORATOIRES PARTICIPANTS Nombre : 18

FRANCAIS - Nombre : 4 **Codes** : 3, 5, 11, 13
ETRANGERS - Nombre : 14 **Pays** : B, D, DK, I, GB, IRL, NL, S

ECHANTILLONS DISTRIBUES Nombre : 4

Appellation : CH1, CH2, CH3, CH4
Préparation et conditionnement :
 Culture d'algue filtrée sur fibre de verre (Schleicher-Schull n° 6
 0 47 mm) et fixée par lyophilisation.
 Filtres conservés secs à - 20°C dans des sacs plastiques contenant du
 silicagel.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : mg/m³

CH1 = 8,85
 CH2 = 28,86
 CH3 = 33,68
 CH4 = 106,28

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	CH1			CH2			CH3			CH4		
	X	CV	n									
Unité : mg/m ³												
Chlorophylle	9,6	33	5									

PUBLICATION DES RÉSULTATS

SCHLITTENHARDT (P.), 1980. - Report on comparison of chlorophyll analyses in some laboratories. Conseil International pour l'Exploration de la Mer (CIEM), C.M. 1980/L : 37. 13 p.

RÉSULTATS MARQUANTS

Coefficient de variation des laboratoires français
par rapport à la valeur moyenne des participants

Code labo	Méthode	CH1 (X = 8,85)	CH2 (X = 26,86)	CH3 (X = 33,68)	CH4 (X = 106,28)
3	Fluorimétrie	35	31	25	50
5	Fluorimétrie	58	3	20	12
11	Spectrophotométrie	25	3	15	7
13	Spectrophotométrie	Exclue	26	11	10

APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Seulement quatre laboratoires français ont participé à cet exercice. La dispersion moyenne de leurs résultats (20 %) est légèrement inférieure à celle de l'ensemble des participants (30 %). Un laboratoire (11) présente pour tous les échantillons analysés le plus faible écart par rapport à la valeur moyenne et le laboratoire 3 les plus forts.

Les résultats par fluorimétrie semblent présenter une surestimation par rapport à ceux par spectrophotométrie.

On retiendra pour le dosage de la chlorophylle a dans la gamme 10-100 mg/m³ le coefficient de variation de 25 % par fluorimétrie et de 15 % par spectrophotométrie. On devrait atteindre une précision de ± 5 % pour le dosage de la chlorophylle a.

Sur l'ensemble de l'exercice, les résultats ont différé d'un facteur 7 entre laboratoires avec une dispersion des valeurs d'environ 30 % pour un laboratoire. Pour deux laboratoires, des mesures de contrôle effectuées à 6 mois d'intervalle présentent un écart supérieur à 40 %.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

80/NIT/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : NITRITE
 Autres paramètres :
 Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 19

FRANCAIS - Nombre : 16 Codes : 1, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14
 15, 16, 17, 18, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : 3 Pays : GB, P (2 laboratoires)

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 2

Appellation : E3, E4

Préparation et conditionnement :

Eau de mer naturelle filtrée dopée à deux niveaux de concentration.
 Echantillons envoyés congelés en flacons en polypropylène (Nalgène)
 de 250 ml (boîte isolante avec carboglace).

Contrôle d'homogénéité et de conservation effectués avant envoi.
 Stabilité sur 30 semaines (diminution inférieure à 1 %) à l'état
 congelé. Pas d'évolution si l'analyse est effectuée 24 heures après
 sortie du congélateur.

Valeurs données par rapport aux étalons SCRC sur une moyenne de
 27 mesures pour E3 et de 12 pour E4.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE

Unité : µmol/l

E3 = 1,129 ± 0,003

E4 = 2,074 ± 0,003

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E3			E4								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Nitrite	1,088	7	13	2,007	12	16						

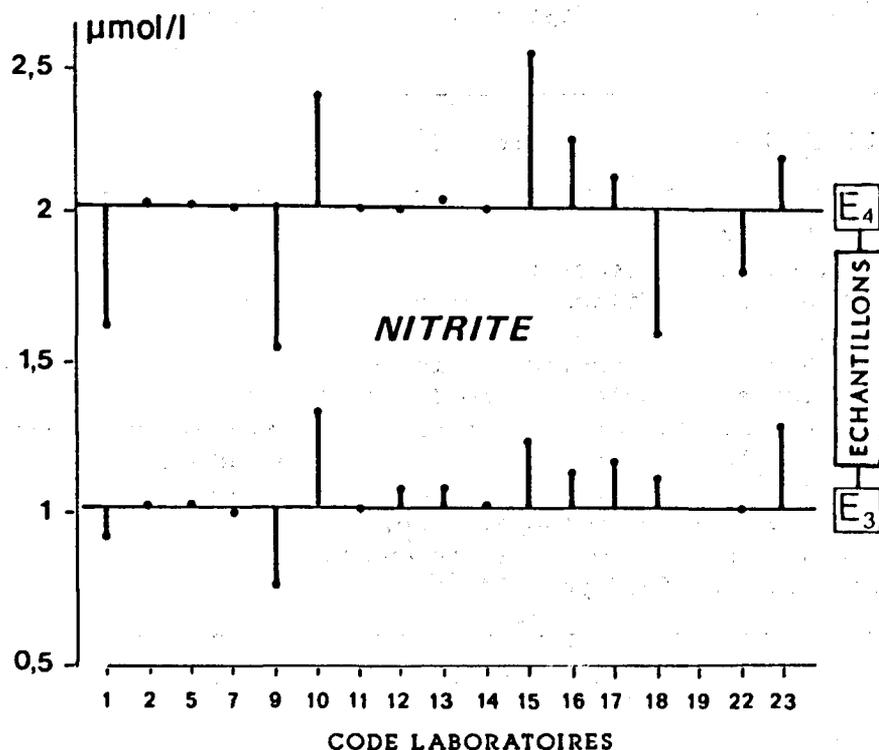
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin du RNO n° 13, 1^{er} semestre 1979 (RNO, 1980).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$: 3 sur 16 laboratoires (codés 1, 9, 10),
- au niveau 2 $\mu\text{mol/l}$: 0 sur 16 laboratoires.



APPRECIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon faiblement dopé ($E3 \approx 1 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est inférieure de 4 % à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 7 %, soit une nette amélioration par rapport à l'exercice de 1979.

Pour l'échantillon dopé à $2 \mu\text{mol/l}$ ($E4$), la moyenne des résultats est inférieure de 3 % par rapport à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 12 %. A ce niveau de concentration, aucun laboratoire n'a ses résultats exclus après traitement statistique.

On retiendra les coefficients de variation suivants :

- au niveau $1 \mu\text{mol/l}$ CV = 7 % (soit $0,07 \mu\text{mol/l}$),
- au niveau $2 \mu\text{mol/l}$ CV = 12 %.

Pour les ions nitrites une incertitude de $\pm 5 \%$ soit $0,05 \mu\text{mol/l}$ pour $1 \mu\text{mol/l}$ et de $0,1 \mu\text{mol/l}$ pour une teneur de $2 \mu\text{mol/l}$ est acceptable. Ceci est obtenu par 8 laboratoires sur 16 (7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17) au niveau $1 \mu\text{mol/l}$ et par 9 laboratoires sur 16 (2, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 16, 17) au niveau $2 \mu\text{mol/l}$. 2 laboratoires (1, 9) pour $E3$ et 4 laboratoires (1, 9, 15, 18) pour $E4$ ont des résultats s'écartant de plus en plus de 20 % de la valeur de référence.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION

80/NAT/EAU.RNO

Paramètre(s) retenu(s) : NITRATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 19

FRANCAIS - Nombre : 16 **Codes** : 1, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : 3 **Pays** : GB, P (2 laboratoires)

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 2

Appellation : E3, E4
Préparation et conditionnement :
 Eau de mer naturelle filtrée dopée à faible niveau (E3) et à niveau élevé (E4).
 Echantillons envoyés congelés en flacons en polypropylène (Nalgène) de 250 ml (boîte isolante + carboglace).
 Contrôle d'homogénéité et test de conservation effectués avant envoi.
 Stabilité dans le temps (augmentation inférieure à 1 % sur 30 semaines). Pas d'évolution si l'analyse est effectuée dans les 24 heures après sortie du congélateur.
 Valeurs données par rapport aux étalons SCRC sur une moyenne de 27 valeurs pour E3 et 12 pour E4.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

E3 = 12,28
 E4 = 92,8

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E3			E4								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Nitrate	12,52	9	12	89,11	9	12						

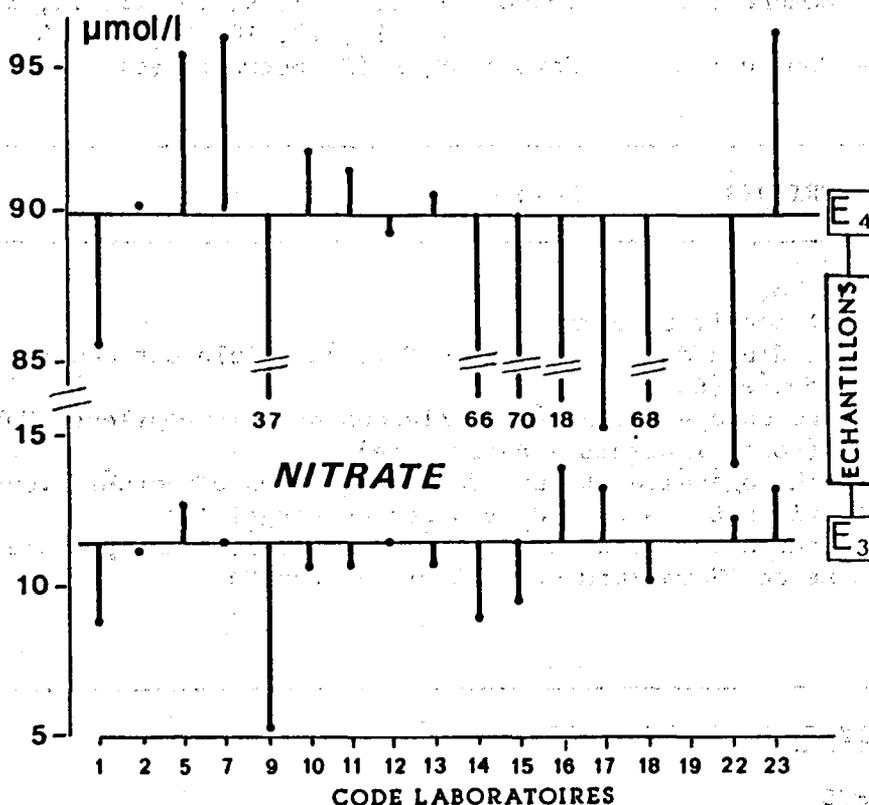
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin du RNO n° 13, 1^{er} semestre 1979 (RNO, 1980).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 10 $\mu\text{mol/l}$: 4 laboratoires sur 16 (codés 1, 9, 14, 15),
- au niveau 90 $\mu\text{mol/l}$: 4 laboratoires sur 16 (codés 9, 14, 16, 18).



APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon faiblement dopé ($E3 \approx 10 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est en excès de seulement 2 % par rapport à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 9 %.

Pour l'échantillon fortement dopé ($E4 \approx 90 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats est inférieure de 4 % à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 9 %.

On retiendra la valeur du coefficient de variation $CV = 10 \%$ pour des concentrations comprises entre 10 et 90 $\mu\text{mol/l}$. 8 laboratoires sur 16 ont leurs résultats à $\pm 10 \%$ de la valeur de référence (2, 5, 7, 10, 11, 12, 13, 22 pour E3 et 1, 2, 5, 10, 11, 12, 13, 23 pour E4). Le dosage des solutions fortement dopées semble présenter plus de difficultés (dilution, adaptations nécessaires dans le cas du dosage automatique) pour la majorité des participants.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**80/PHO/EAU.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : PHOSPHATE
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 19

FRANCAIS - Nombre : 16 **Codes** : 1, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23
ETRANGERS - Nombre : 3 **Pays** : GB, P (2 laboratoires)

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 2

Appellation : E3, E4
Préparation et conditionnement :
 Echantillon d'eau de mer naturelle filtrée faiblement dopée (E3) et fortement dopée (E4).
 Echantillons envoyés congelés en flacons de polypropylène (Nalgène) de 250 ml (boîte isolante + carboglace).
 Contrôle d'homogénéité et test de conservation effectués avant envoi.
 Chute d'environ 6 % après 30 semaines de congélation.
 Valeurs données par rapport à des étalons fraîchement préparés sur une moyenne de 27 valeurs pour E3 et 12 pour E4.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : $\mu\text{mol/l}$

E3 = 0,826

E4 = 1,544

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E3			E4								
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Unité : $\mu\text{mol/l}$												
Phosphate	0,826	12	11	1,503	12	14						

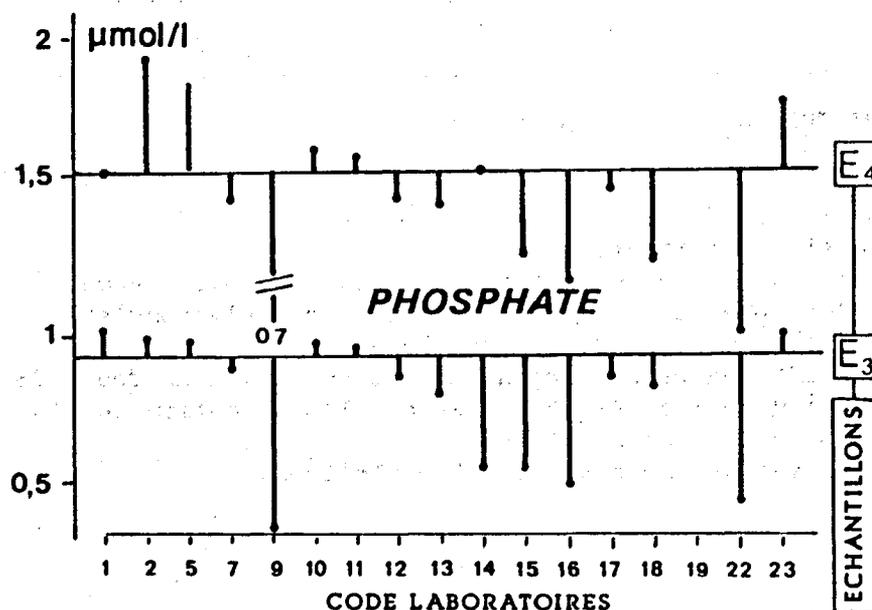
PUBLICATION DES RÉSULTATS

Bulletin du RNO n° 13, 1^{er} semestre 1979 (RNO, 1980).

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique :

- au niveau 1 $\mu\text{mol/l}$: 5 sur 16 laboratoires (codés 9, 14, 15, 16, 22),
- au niveau 1,5 $\mu\text{mol/l}$: 2 sur 16 laboratoires (codés 9, 22).



APPRECIATIONS GÉNÉRALES

Pour l'échantillon faiblement dopé ($E3 \approx 1 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats sélectionnés est égale à la valeur de référence avec un coefficient de variation de 12 % : Ce fait confirme les résultats de l'exercice effectué en 1979 à ce niveau de concentration.

Pour l'échantillon $E3 \approx 1,5 \mu\text{mol/l}$, la moyenne des résultats sélectionnés est égale (à 3 % près) à la valeur de référence avec le même coefficient de variation de 12 %. La majorité des laboratoires ont leurs résultats à $\pm 10 \%$ de la valeur de référence.

On retiendra le coefficient de variation de 12 % pour les concentrations comprises entre 0,8 et 1,5 $\mu\text{mol/l}$. On observe une bonne maîtrise analytique au niveau de 1,5 $\mu\text{mol/l}$ avec 7 laboratoires (1, 7, 10, 11, 12, 14, 17) sur 16 à $\pm 5 \%$ de la valeur de référence. Au niveau de 0,8 $\mu\text{mol/l}$ seulement 3 laboratoires (5, 10, 11) sont à $\pm 0,05 \mu\text{mol/l}$ de la valeur de référence.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**80/SIL/EAU.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : SILICIUM
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 15

FRANCAIS - Nombre : 12 **Codes** : 1, 2, 5, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23
ETRANGERS - Nombre : 3 **Pays** : GB, P (2 laboratoires)

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 2

Appellation : E3, E4**Préparation et conditionnement** :

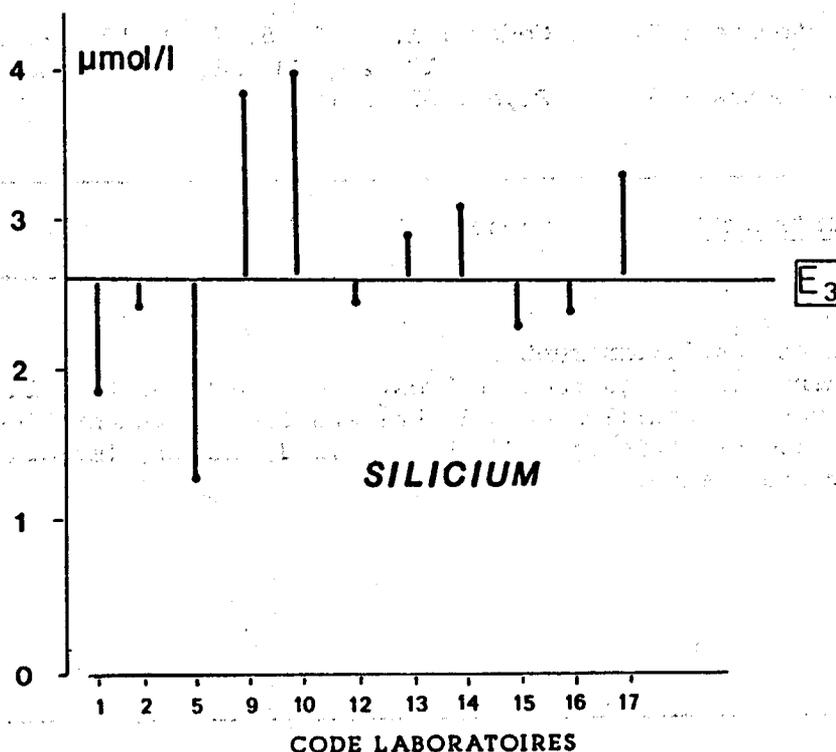
Echantillon d'eau de mer naturelle dopée à faible niveau.
 Echantillons envoyés congelés en flacons en polypropylène (Nalgène) de 250 ml (boîte isolante + carboglace).
 Constat d'une légère hétérogénéité des échantillons dopés E3 et d'une contamination des solutions dopées par l'utilisation de flacons en verre lors de leur préparation.
 Seules les valeurs pour E3 seront exploitées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCEUnité : $\mu\text{mol/l}$

2,3 < E3 < 3,4

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	E3											
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Silicium	2,69	29	11									

PUBLICATION DES RÉSULTATSBulletin du RNO n° 13, 1^{er} semestre 1979 (RNO, 1980).**RÉSULTATS MARQUANTS****APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES**

En dehors de la valeur du laboratoire 23 correspondant à une limite de détection ($< 0,8 \mu\text{mol/l}$), la moyenne des résultats $2,69 \pm 0,77 \mu\text{mol/l}$ se trouve dans la fourchette de tolérance ($2,3 - 3,4 \mu\text{mol/l}$) de la valeur de référence. 7 laboratoires (2, 12, 13, 14, 15, 16, 17) sur 11 ont leurs résultats dans la fourchette de tolérance $2,3 - 3,4 \mu\text{mol/l}$ tandis que les 4 autres (1, 5, 9, 10) s'écartent de plus de $\pm 10 \%$ de cet intervalle.

En plus des problèmes de contamination au cours de la préparation des échantillons, des améliorations sont à attendre dans le dosage des ions silicate pour les concentrations de l'ordre de $2 \mu\text{mol/l}$.

On retiendra le coefficient de variation suivant :

- au niveau $2-3 \mu\text{mol/l}$ $CV \approx 30 \%$.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**80/OX/EAU.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : OXYGENE DISSOUS
Autres paramètres
Responsabilité scientifique : A. AMINOT
 IFREMER. Centre de Brest

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 24

FRANCAIS - Nombre : 21 **Codes** : 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16,
 17, 20, 23, 28, 33, 36, 38, 39, 40, 43
ETRANGERS - Nombre : 3 **Pays** : GB, P (2)

ECHANTILLONS DISTRIBUES

Nombre : 1

Appellation : 0₂
Préparation et conditionnement :
 Eau de mer prélevée en rade de Brest (anse de Camaret) à la profondeur de 12 m par 2 bouteilles de 8 l. Préparation des échantillons et addition des réactifs de WINKLER (0,8 ml de chacun) immédiatement après le prélèvement.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : ml/l**RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES** (après traitement statistique)

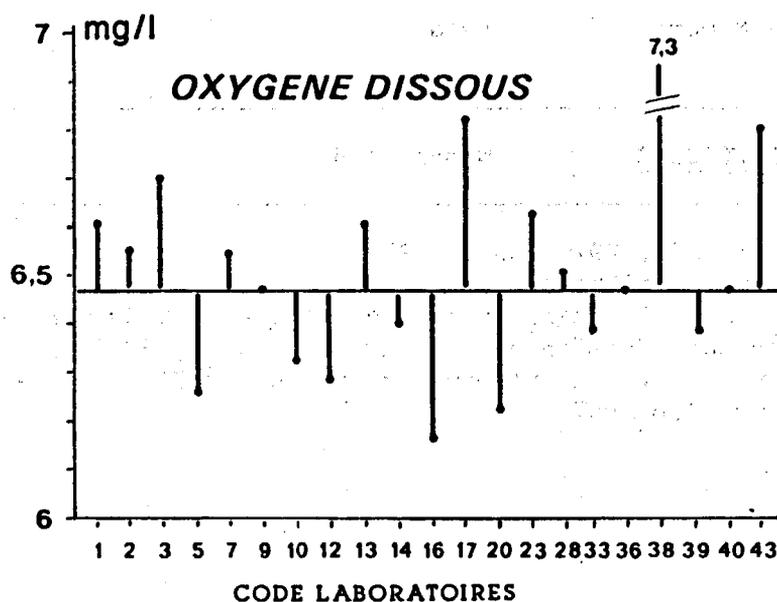
Echantillon	0 ₂											
	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n	X	CV	n
Oxygène dissous	6,47	2,6	20									

PUBLICATION DES RÉSULTATS

Résultats non publiés.

RÉSULTATS MARQUANTS

Laboratoires exclus après traitement statistique : 1 laboratoire (codé 38) sur 21.

**APPRECIATIONS GÉNÉRALES**

Malgré le développement des électrodes à oxygène dissous, la méthode chimique de Winkler reste encore la méthode de référence pour le dosage de l'oxygène dissous car elle est applicable entre 0,06 et 90 $\mu\text{mol/l}$.

A l'exception d'un laboratoire (codé 38) dont le résultat est fortement surestimé (11,4 %) par rapport à la valeur moyenne, le coefficient de variation des autres résultats est de 2,6 %.

En routine, la précision courante que l'on peut atteindre sans difficulté est de l'ordre de $\pm 0,03 \text{ ml/l}$.

L'étalonnage du thiosulfate et les contaminations liées au prélèvement représentent les principales sources d'erreurs dans les exercices d'intercalibration comme ceux organisés depuis 1966 par les pays riverains de la mer du Nord et de la Baltique où l'écart-type entre laboratoires est de l'ordre de $\pm 0,05 \text{ ml/l}$. Seulement 6 laboratoires (7, 9, 14, 36, 39, 40) sur 21 se trouvent dans cette gamme de précision par rapport à la valeur moyenne ; la moitié des laboratoires se trouvant à $\pm 2 \%$ de la valeur moyenne voisine de 6,5 ml/l. On retiendra pour une teneur en oxygène dissous le coefficient de variation de 2,6 %.

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**80/F/EAU.RNO****Paramètre(s) retenu(s)** : FLUORURE

Autres paramètres :

Responsabilité scientifique : J.M. MARTIN

Ecole Normale Supérieure. Paris

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Nombre : 6

FRANCAIS - Nombre : 6**Codes** : 11, 13, 16, 33, 34, 35**ETRANGERS** - Nombre :**Pays** :**ECHANTILLONS DISTRIBUES**

Nombre : 4

Appellation : 1979, 2979, 3979, 4979**Préparation et conditionnement** :

Echantillon 1979 : mélange eau de Seine et eau de mer, 2979 : eau de mer dopée par addition de fluorure de sodium, 3979 : eau de Seine dopée par addition de fluorure de sodium, 4979 : eau de mer synthétique sans fluorure.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE

Unité : mg/l

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	1979			2979			3979			4979		
	X	CV	n									
Unité : mg/l												
Fluorure	0,84	10	6	2,33	7	5	1,20	4	6	0,04	-	4

PUBLICATION DES RÉSULTATS

Résultats non publiés.

RÉSULTATS MARQUANTS

Code labo	Ecart par rapport à la moyenne (% en valeur relative)		
	1979	2979	3979
11	- 1,2	- 5,6	- 1,7
13	- 2,4	- 7,3	- 0,8
16	+ 10,7	+ 14,2	+ 6,7
33	+ 2,4	+ 0,9	+ 5
34	- 16,7	- 54 (1)	0
35	+ 7,1	+ 0,4	+ 3,3

(1) Ce résultat n'a pas été pris en compte pour le calcul de la concentration moyenne.

APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

D'une manière générale, on note pour les 3 échantillons une bonne concordance (CV moyen : 5 %) des résultats des laboratoires 11, 13, 16, 33, 35 pour des teneurs comprises entre 0,5 et 2,5 mg/l. Pour le laboratoire 34, les teneurs en fluorure sont largement sous-estimées en présence de sels marins (CV : 54 % pour 2979). En ce qui concerne la comparaison des méthodes analytiques, on note un bon recoupement des résultats entre la méthode potentiométrique (électrode spécifique) utilisée par les laboratoires 11, 13, 33, 35 et la méthode colorimétrique du laboratoire 16.

Le dosage d'ions fluorure dans l'eau de mer ou d'estuaire devrait être effectué avec une précision de 0,05 mg/l pour le niveau inférieur à 1 mg/l et de 5 % au-delà: Ceci est obtenu par 4 laboratoires (11, 13, 33, 35) sur les 6 participants engagés dans l'exercice.

n	C		R		H		T		Moyenne
	VD	K	VD	K	VD	K	VD	K	
6	11	80,2	13	81,1	16	81,5	33	82,3	80,3

IDENTIFICATION DE L'EXERCICE D'INTERCALIBRATION**83/COD/EAU.RNO**

Paramètre(s) retenu(s) : CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD)
Autres paramètres :
Responsabilité scientifique : G. CAUWET
 Université de Perpignan

LABORATOIRES PARTICIPANTS Nombre : 15

FRANCAIS - Nombre : 10 Codes : 6, 8, 9, 12, 20, 27, 33, 42, 61, 63
ETRANGERS - Nombre : 5 Pays : B, D, GB, NL (2)

ECHANTILLONS DISTRIBUES Nombre : 4

Appellation : T, M, P, D
Préparation et conditionnement :
 (T) eau de rivière, (M) eau saumâtre S = 25 ‰, (P) eau de mer
 S = 35 ‰, (D) eau de mer S = 35 ‰ dopée avec étalon phtalate
 acide de potassium à 2,50 mg/l de C.
 Filtration, acidification par l'acide orthophosphorique à pH 3,
 addition de chlorure mercurique (10 mg/l).
 Conservation en ampoules de verre scellées.

VALEURS CERTIFIEES OU DE REFERENCE Unité : mg/l de C

T = 2,68 ± 0,21
 M = 2,37 ± 0,13
 P = 1,42 ± 0,58
 D = 3,97 ± 0,21

RESULTATS FRANCAIS : VALEURS MOYENNES (après traitement statistique)

Echantillon	T			M			P			D		
	X	CV	n									
COD	2,88	14	9	2,71	17	9	1,37	14	8	4,09	11	7

PUBLICATION DES RÉSULTATS

Résultats non publiés.

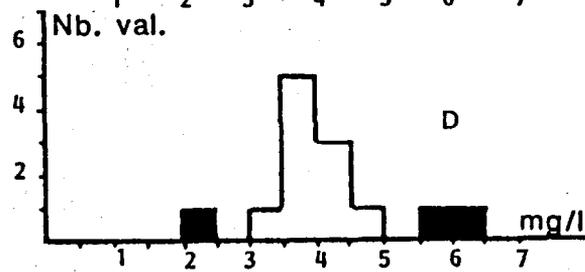
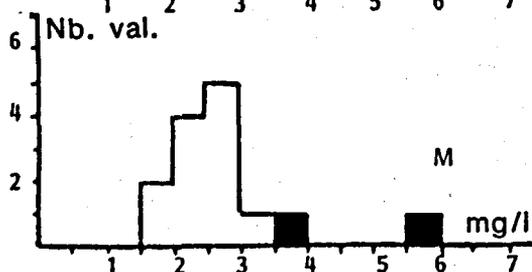
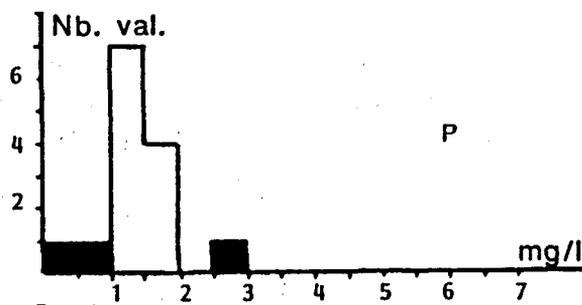
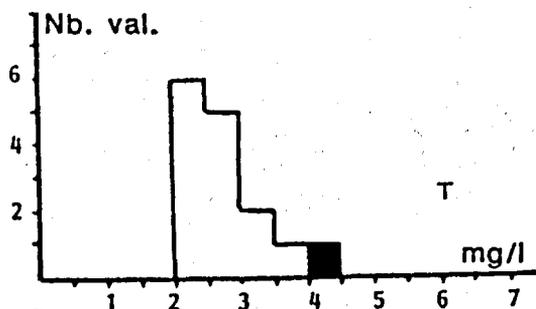
RÉSULTATS MARQUANTS

(Résultats en mg/l de C).

Type d'échantillon	Valeur de référence	Laboratoires français (N = 10)			
		Moyenne	Valeurs exclues	Valeurs extrêmes	CV (%)
Eau de rivière	2,68	2,88	1	2,36 < T < 3,55	14
Eau de saumâtre (S = 25)	2,37	2,71	1	2,04 < M < 3,64	17
Eau de mer (S = 35)	1,42	1,37	2	1,17 < P < 1,73	14
Eau de mer dopée	3,97	4,09	3	3,65 < D < 4,94	11

APPRÉCIATIONS GÉNÉRALES

L'histogramme de fréquence des résultats montre que la dispersion des valeurs est plus faible pour l'échantillon d'eau douce (T). On peut isoler un groupe 6 sur 10 laboratoires français dont les résultats sont très satisfaisants pour tous les échantillons : écart de l'ordre de 5 % par rapport à la valeur de référence et faible dispersion des résultats (CV \approx 10 %). La dispersion des résultats semble raisonnable pour la plupart des laboratoires compte tenu du nombre élevé de méthodes ou d'appareillages utilisés. Elle ne dépend pas de l'appareillage, les valeurs les plus élevées et les plus faibles pour M et T sont obtenues avec le même appareillage (Oceanography International). Cependant certains équipements (Beckman) semblent peu adaptés pour l'eau de mer. Pour l'échantillon dopé à 2,50 mg/l de C, à l'exception des laboratoires 6, 27, 61, très dispersés, les autres laboratoires ont trouvé un incrément variant entre 2,30 et 2,88 (CV = 20 %).



Histogrammes de fréquence des valeurs moyennes obtenues par les laboratoires

BIBLIOGRAPHIE

AMINOT (A.), CHAUSSEPIED (M.), Edit., 1983. - Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Publ. du Cent. Nat. EXploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest : 395 p.

AMINOT (A.), LE GUELLEC (A.M.), MAUVAIS (J.L.), 1986. - Le fluorure en baie de Seine. *In* : La baie de Seine (GRECO-MANCHE). Université de Caen, 24-26 avril 1985. IFREMER. Actes de Colloques n° 4, 1986 : pp. 283-288.

RNO, 1978. - Bulletin trimestriel n° 7 : résultats bruts du 3^e trimestre 1977 ; intercalibration 1977 : sels nutritifs, oxygène dissous, salinité, turbidité ; pollution marine ; bibliographie. Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie et Cent. Natl. EXploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest : 183 p.

RNO, 1979 [a]. - Bulletin trimestriel n° 11 : résultats bruts du 3^e trimestre 1978 ; intercalibration 1978 : sels nutritifs ; pollution marine ; bibliographie. Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie et Cent. Natl. EXploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest : 240 p.

RNO, 1979 [b]. - Bulletin trimestriel n° 12 : résultats bruts du 4^e trimestre 1978 ; intercalibration 1978 : carbone organique particulaire ; pollution marine ; bibliographie. Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie et Cent. Natl. EXploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest : 117 p.

RNO, 1980. - Bulletin du RNO n° 13 : résultats statistique du 1^{er} semestre 1979 : colonne d'eau, matière vivante ; intercalibration 1979 : sels nutritifs, pollution marine ; documentation. Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie et Cent. Natl. EXploit. Océans, Cent. Océanol. Bretagne, Brest : 131 p.

SCHLITTENHARDT (P.), 1980. - "Report on comparison of chlorophyll analyses in some laboratories". Conseil International pour l'Exploration de la Mer (CIEM), C.M. 1980/L : 37. 13 p.

YODEN (W.J.), 1969. - Statistical techniques for collaborative tests. Association of Official Analytical Chemist, Inc.