



**HAL**  
open science

## Une approche quantitative du rôle de la fréquence d'échantillonnage sur les incertitudes associées aux calculs des flux et des concentrations moyennes en nitrate en Bretagne

François Birgand, C. Fauchaux, G. Gruau, Bénédicte Augeard, Florentina Moatar, Michel Meybeck, A. Bouedo, Pierre Bordenave

### ► To cite this version:

François Birgand, C. Fauchaux, G. Gruau, Bénédicte Augeard, Florentina Moatar, et al.. Une approche quantitative du rôle de la fréquence d'échantillonnage sur les incertitudes associées aux calculs des flux et des concentrations moyennes en nitrate en Bretagne. Ingénieries eau-agriculture-territoires, 2009, 59-60, pp.23-37. hal-02593166

**HAL Id: hal-02593166**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02593166v1>**

Submitted on 15 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Une approche quantitative du rôle de la fréquence d'échantillonnage sur les incertitudes associées aux calculs des flux et des concentrations moyennes en nitrate en Bretagne

François Birgand <sup>a</sup>, Claire Faucheux <sup>b</sup>, Gérard Gruau <sup>c</sup>, Bénédicte Augeard <sup>d</sup>, Florentina Moatar <sup>e</sup>, Michel Meybeck <sup>f</sup>, Annick Bouédo <sup>g</sup> et Paul Bordenave <sup>h</sup>

*En France, même si l'amélioration des performances des stations d'épuration a permis de faire diminuer la teneur en certains polluants dans les cours d'eau, la pollution par les nitrates, issue essentiellement des engrais agricoles, reste un sujet préoccupant, souvent source de contentieux avec les instances européennes. Le taux des nitrates dans les eaux est donc l'objet de toutes les attentions : des programmes de suivi des concentrations et des flux sont engagés afin de surveiller l'état de la qualité physico-chimique des masses d'eau et de déterminer leur évolution dans le temps. Mais les indicateurs utilisés sont construits sur un nombre restreint de mesures induisant des incertitudes sur leur validité. Dans cet article, les auteurs proposent une méthode scientifique pour calculer ces incertitudes et permettre aux gestionnaires des réseaux de surveillance de mieux interpréter les tendances observées sur les flux de nitrates et les débits de l'eau.*

Les nitrates font l'objet de beaucoup d'attention en Bretagne, notamment de la part des producteurs d'eau potable qui ne peuvent utiliser des eaux brutes dont les teneurs en nitrate dépassent la norme de 50 mg/L plus de 5 % du temps, mais aussi par les services de l'État qui cherchent à dresser l'état de la qualité de la ressource et son évolution dans le temps à travers de vastes programmes de suivi des concentrations et des flux. Les points des réseaux de mesures correspondant aux prises d'eau potable sont le plus souvent équipés d'analyseurs automatiques en continu qui permettent de connaître à chaque instant la teneur en nitrate de l'eau à traiter, et ainsi d'ajuster le cas échéant le fonctionnement des usines. La haute fréquence de mesures ainsi

obtenues autorise des erreurs faibles sur des indicateurs comme la concentration moyenne annuelle. Cependant, pour la majorité des points des réseaux régionaux et nationaux de suivi (e.g., le réseau de contrôle de surveillance et le réseau de contrôle opérationnel), les fréquences de mesure sont beaucoup plus lâches, posant par là le problème des incertitudes induites par cette faible fréquence des mesures sur les concentrations moyennes et les flux calculés en ces points.

Les travaux présentés dans cet article visent à fournir aux gestionnaires des réseaux de surveillance les moyens de calculer les biais induits par les fréquences de mesures des concentrations en nitrate et des débits de l'eau sur les princi-

## Les contacts

- a. North Carolina State University, Biological And Agricultural Engineering, Weaver Labs Garage, Box 7625, NCSU Campus Raleigh, NC 27695, États-Unis.
- b. Geovariances, 49 bis avenue Franklin Roosevelt, 77210 Avon.
- c. CNRS – CAREN, Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.
- d. Cemagref, UR HBAN, Hydrologie et bioprocédés, Parc de Tourvoie, BP 44, 92163 Antony Cedex.
- e. Université de Tours, UMR 6113 ISTO-Tours, Parc de Grandmont, 37200 Tours.
- f. CNRS, UMR 7619 Sisyphe, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
- g. Conseil général des Côtes d'Armor, 11 place du Général de Gaulle, 22023 Saint-Brieuc Cedex 01.
- h. Cemagref, UR ADBX, Aménités et dynamiques des espaces ruraux, 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cetas.

1. Programme « Écosphère continentale et côtière », Institut national des sciences de l'univers/Centre national de la recherche scientifique.

paux indicateurs utilisés dans la surveillance « nitrate » des masses d'eau, à savoir la concentration moyenne annuelle, le flux total annuel, la concentration maximale, les quantiles 90 et 95. Ces travaux sur les nitrates, utilisant les bassins versants bretons comme référence, ont été réalisés dans le cadre du projet Variflux (programme EC2CO, INSU/CNRS<sup>1</sup>). Ils s'inscrivent dans la continuité de travaux déjà réalisés et font suite à un ensemble de travaux sur l'évaluation des indicateurs de qualité (flux et concentrations), relatifs à d'autres paramètres physico-chimiques des masses d'eau, en particulier les matières en suspension (MES), à partir des suivis discrets et de leur incertitude (Moatar *et al.*, 2007, 2009 ; Moatar et Meybeck, 2007).

Les objectifs de cet article sont :

- d'évaluer quantitativement, pour les bassins bretons, le rôle de la fréquence de mesure des concentrations en nitrate et du débit de l'eau sur le calcul des indicateurs de flux et de concentration en nitrate ;
- d'identifier les algorithmes générant les incertitudes les plus faibles pour le calcul des flux ;
- de fournir des abaques utilisables par les gestionnaires des réseaux de surveillance de la qualité de l'eau pour optimiser, au cas par cas, les fréquences d'échantillonnage pour un niveau d'incertitude désiré sur les indicateurs.

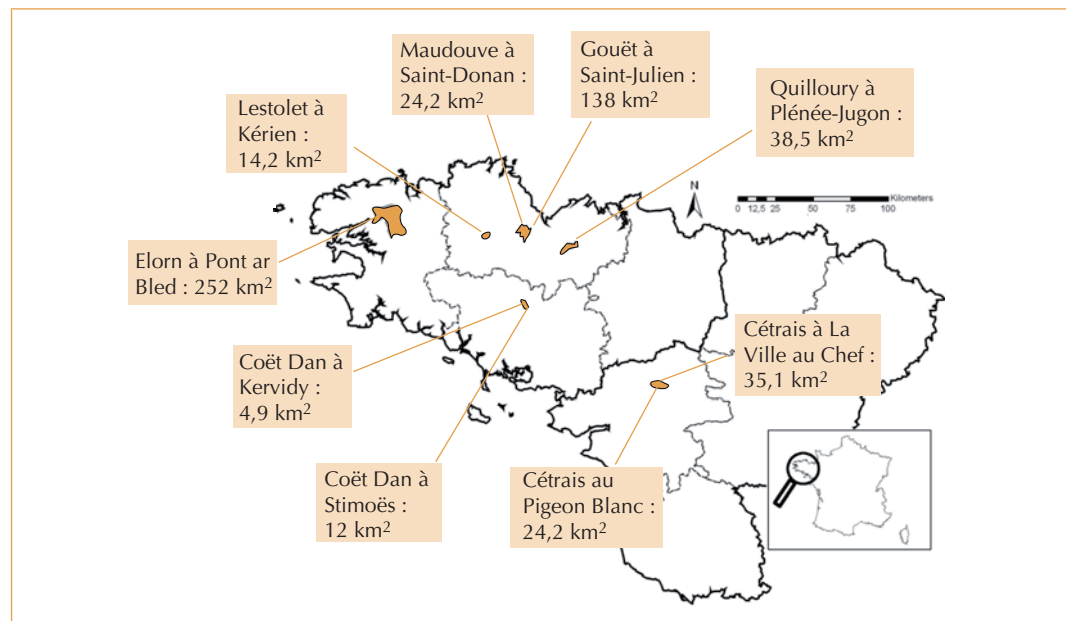
## Méthode

La méthode développée dans Variflux et utilisée ici pour évaluer les incertitudes des indicateurs de concentration et de flux et se décline en trois étapes principales.

La première étape consiste à rassembler une base de données contenant des mesures haute-fréquence de la concentration de la variable ciblée (ici le nitrate) et du débit de l'eau pour un ensemble de stations en rivière, et à calculer des flux annuels et des concentrations moyennes annuelles dits de référence. La deuxième étape consiste à dégrader les séries haute-fréquence de référence en simulant des suivis discrets de plus basse fréquence temporelle, puis à recalculer les indicateurs de flux et de concentrations à partir de ces séries. Pour les flux, plusieurs méthodes de calcul sont possibles. Dans la troisième étape, les valeurs prises par les indicateurs issus des séries dégradées sont comparées aux valeurs de référence issues de la haute-fréquence, permettant ainsi de déterminer les incertitudes (les biais et les imprécisions) induites par la basse fréquence et la façon dont évoluent les incertitudes lorsque la fréquence de mesures diminue.

Dans cette étude, nous avons rassemblé des mesures de concentration en nitrate et du débit de l'eau effectuées à des pas de temps allant de l'heure à la journée (figure 1), soit l'équivalent de cinquante années-bassins. Les bassins ver-

► Figure 1 – Description et localisation des bassins versants étudiés.



sants sources vont de 5 à 252 km<sup>2</sup> en surface et sont relativement bien répartis sur le territoire breton.

Les indicateurs de référence calculés incluent le flux annuel (F) et les indicateurs usuels de concentrations annuelles utilisés pour définir la qualité de l'eau, que sont la moyenne arithmétique annuelle ( $C_{\text{moy}}$ ), la médiane ( $C_{50}$ ), les quantiles 90 et 95 ( $C_{90}$  et  $C_{95}$ ) ainsi que la concentration maximale annuelle ( $C_{\text{max}}$ ).

Un échantillonnage discret dans le temps a été simulé numériquement pour des fréquences bi-journalières à bimestrielles, en utilisant le logiciel R (*R Development Core Team, 2005* ; détails dans Fauchaux, 2006). Les nouveaux indicateurs bâtis à partir des séries dégradées sont appelés « estimateurs » ; les écarts entre estimateurs et indicateurs étant appelés « incertitude ou erreur ».

Un point important de la technique de dégradation utilisée est que pour une même fréquence d'échantillonnage, par exemple mensuelle, les valeurs des estimateurs obtenues à partir de prélèvements effectués les premiers du mois à une heure donnée, pourront ne pas être les mêmes que celles obtenues à partir de prélèvements effectués tous les dix du mois à une autre heure donnée. Ainsi, pour une fréquence de prélèvements donnée, il existe une infinité de combinaisons de dates et heures d'échantillonnage. À cette infinité de combinaisons de dates et heures, correspond donc une infinité de valeurs de l'estimateur et donc de différences entre les valeurs de l'estimateur et la valeur de référence de l'indicateur considéré, différences que l'on appelle erreurs.

La distribution des erreurs pour plusieurs tirages au sort ou simulations détermine l'incertitude totale générée par le relâchement du pas de temps qui peut être exprimée à travers deux paramètres : la moyenne ou la médiane (biais) et l'écart type des erreurs (imprécision). Fauchaux, (2006) montre qu'il suffit de simuler entre cent et deux cent de ces possibilités d'échantillonnages pour représenter la variabilité des erreurs liées à la date du prélèvement.

Nous avons choisi de caractériser l'incertitude par l'intervalle dans lequel se situent 90 % des valeurs de l'estimateur, soit les quantiles 5 et 95 ( $e_5$  et  $e_{95}$ ) des valeurs de l'estimateur, la moyenne ( $e_{\text{moy}}$ ) ainsi que la médiane ( $e_{50}$ ). Ces valeurs détermineront si la réduction de la fréquence d'échantillonnage

conduit en moyenne à surestimer ou sous-estimer la valeur de l'indicateur, et l'ampleur de cette sur- ou sous-estimation « moyenne ».

Comme indiqué précédemment, un des objectifs de cette étude est également de tester le rôle des algorithmes utilisés pour calculer les flux sur les biais engendrés sur l'estimateur « flux de nitrate » quand on réduit la fréquence de mesure des concentrations en nitrate. Huit algorithmes parmi ceux les plus couramment utilisés ont été testés (Phillips *et al.*, 1999 ; tableau 1). Les algorithmes testés se répartissent en différentes classes :

- les méthodes dites « de moyennes » à partir des seules données de concentrations et de débits disponibles (M1 à M5, M8, M9) ;
- les méthodes d'interpolation qui créent des données de concentrations entre deux échantillons consécutifs (M6) ;
- les méthodes de régression qui recréent des données de concentrations à partir de corrélations établies entre les concentrations et les débits.

Cette dernière classe de méthodes n'a pas été retenue ici car peu applicable dans le cas des nitrates (Fauchaux, 2006).

## Résultats

### Comportement hydro-chimique

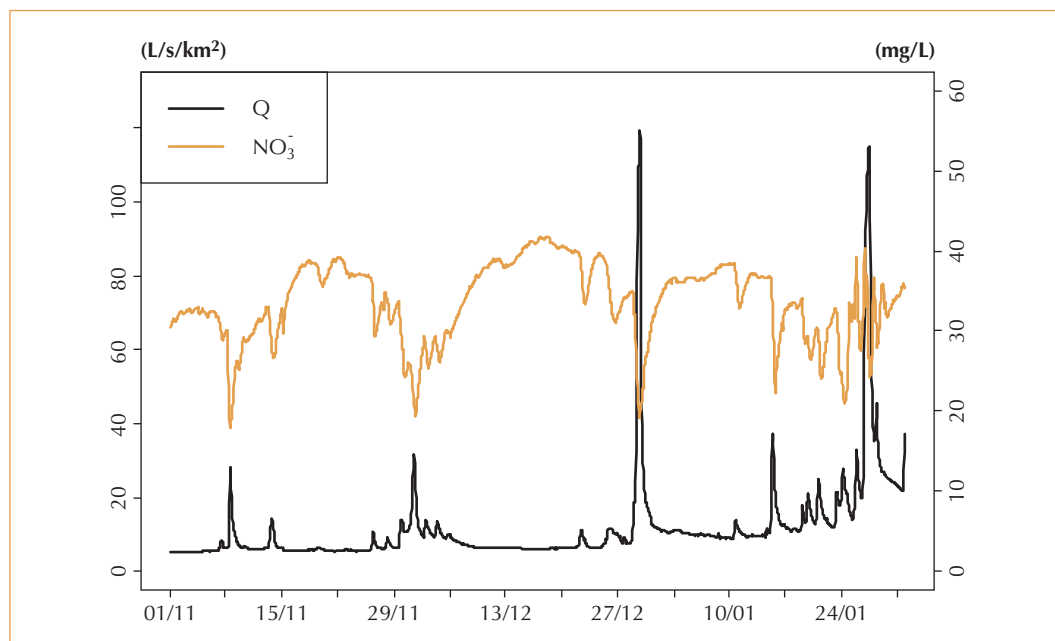
#### des bassins :

#### relations débit (Q) – concentration (C)

Tous les bassins versants analysés montrent la même relation Q-C lors des épisodes de crue (figure 2), à savoir que les « pics » de crue sont quasiment toujours associés à des « creux » de concentrations en nitrates. Cette relation, caractéristique des bassins versants sur socle du type de ceux rencontrés en Bretagne, tient au fait que l'eau de pluie étant naturellement moins chargée en nitrate que les eaux de nappe, la participation d'une composante « eau de pluie » lors des écoulements de crue dilue les concentrations en nitrate par rapport aux écoulements hors-crue, constitués eux-mêmes entièrement de l'eau des nappes. Seules exceptions, les crues d'automne et du printemps survenant sur le bassin versant du Cétrais, où un nombre non négligeable de crues sont marquées par une augmentation des concentrations en nitrate. Il est vraisemblable que cette observation soit à mettre en relation avec le drainage agricole très présent sur ce bassin (Arnot, 1999 ; Billy *et al.*, 2007 ; Tournebize *et al.*, 2008).

▼ Tableau 1 – Détail des algorithmes utilisés et testés pour le calcul des flux de nitrates.

Méthode	Nom	Équation
M1	Produit de la moyenne des concentrations $C_i$ par la moyenne des débits $Q_i$ échantillonnés (Preston et al., 1989)	$Flux = K \left( \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{n} \right) \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{n} \right)$
M2	Moyenne des flux instantanés : $F_i = C_i \times Q_i$ (Preston et al., 1989)	$Flux = K \sum_{i=1}^n \frac{C_i Q_i}{n}$
M3	Hypothèse de concentration constante autour de l'échantillon (Meybeck et al., 1994)	$Flux = K \sum_{i=1}^n C_i \overline{Q_{i,i-1}}$
M4	Produit du volume annuel écoulé par la concentration moyenne arithmétique (Shih et al., 1994)	$Flux = K V \left( \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{n} \right)$
M5	Produit du volume annuel écoulé par la concentration moyenne pondérée par les débits échantillonnés (Littlewood, 1992)	$Flux = K V \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$
M6	Interpolation linéaire des concentrations $\times$ débits mesurés $Q_j$ (Moatar and Meybeck, 2005)	$Flux = K \sum_{j=1}^{365} C_j^{int} Q_j$
M8	Méthode M5 corrigée par un facteur multiplicatif prenant en compte la covariance entre le flux instantané et le débit aux instants où l'on échantillonne, divisée par la variance des débits (Cohn, 1995)	$Flux = V \frac{\bar{T}}{\bar{q}} \frac{1 + \frac{1}{N} \frac{S_{lq}}{\bar{lq}}}{1 + \frac{1}{N} \frac{S_{q^2}}{\bar{q}^2}}$ <p>avec <math>\bar{T} = \sum_{i=1}^n C_i Q_i \bar{q} = \sum_{i=1}^n Q_i</math></p> $S_{lq} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n ((Q_i - \bar{q})(C_i Q_i - \bar{T}))$ <p>et</p> $S_{q^2} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{q})^2$
M9	Méthode M2 corrigée par un facteur multiplicatif prenant en compte les débits aux instants où l'on n'effectue pas de prélèvements (Cooper, 2004)	$Flux = K \sum_{i \in n} C_i Q_i \left( 1 + \frac{\sum_{j \in N \setminus n} Q_j^2}{\sum_{i \in n} Q_i^2} \right)$
K	Facteur de conversion pour tenir compte de la période d'estimation et de l'unité des mesures pour exprimer le flux en unité appropriée, variable d'une méthode à une autre	
$C_i$	Concentration mesurée au moment de prélèvement « i » (mg/l)	
$Q_i$	Débit mesuré au moment de prélèvement ( $m^3/s$ )	
$Q_j$	Débit mesuré en continu ( $m^3/s$ )	
V	Volume d'eau écoulé annuel (calculé à partir des données en continu) ( $m^3$ )	
$\overline{Q_{i,i-1}}$	Moyenne des débits entre les moments de prélèvement i and i-1 (calculé à partir des données en continus) ( $m^3/s$ )	
$C_{int}$	Concentration interpolée de façon linéaire entre deux prélèvements	
N	Nombre de prélèvements et analyses chimiques	



◀ Figure 2 – Diagramme illustrant la diminution des teneurs en nitrate lors des épisodes de crue (mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L) sur le bassin versant du Lestolet lors de l'automne-hiver 2001-2002. L'effet de dilution des crues sur la teneur en nitrate est typique des bassins versants analysés dans cette étude.

### Incertitudes sur les flux

L'effet de la réduction de la fréquence de mesure des concentrations en nitrate sur le calcul des flux et du rôle du type d'algorithme utilisé pour calculer les flux sur cet effet sont présentés graphiquement dans la figure 3 (bassin versant de l'Elorn). Les descripteurs des incertitudes ( $e_3$ ,  $e_{95}$ ,  $e_{50}$  et  $e_{moy}$ ) ont été calculés pour des intervalles d'échantillonnage allant de douze heures à soixante jours par incrément de un jour, alors que les histogrammes de répartition des erreurs n'ont été représentés, par souci de clarté, que pour des fréquences d'incrément hebdomadaire.

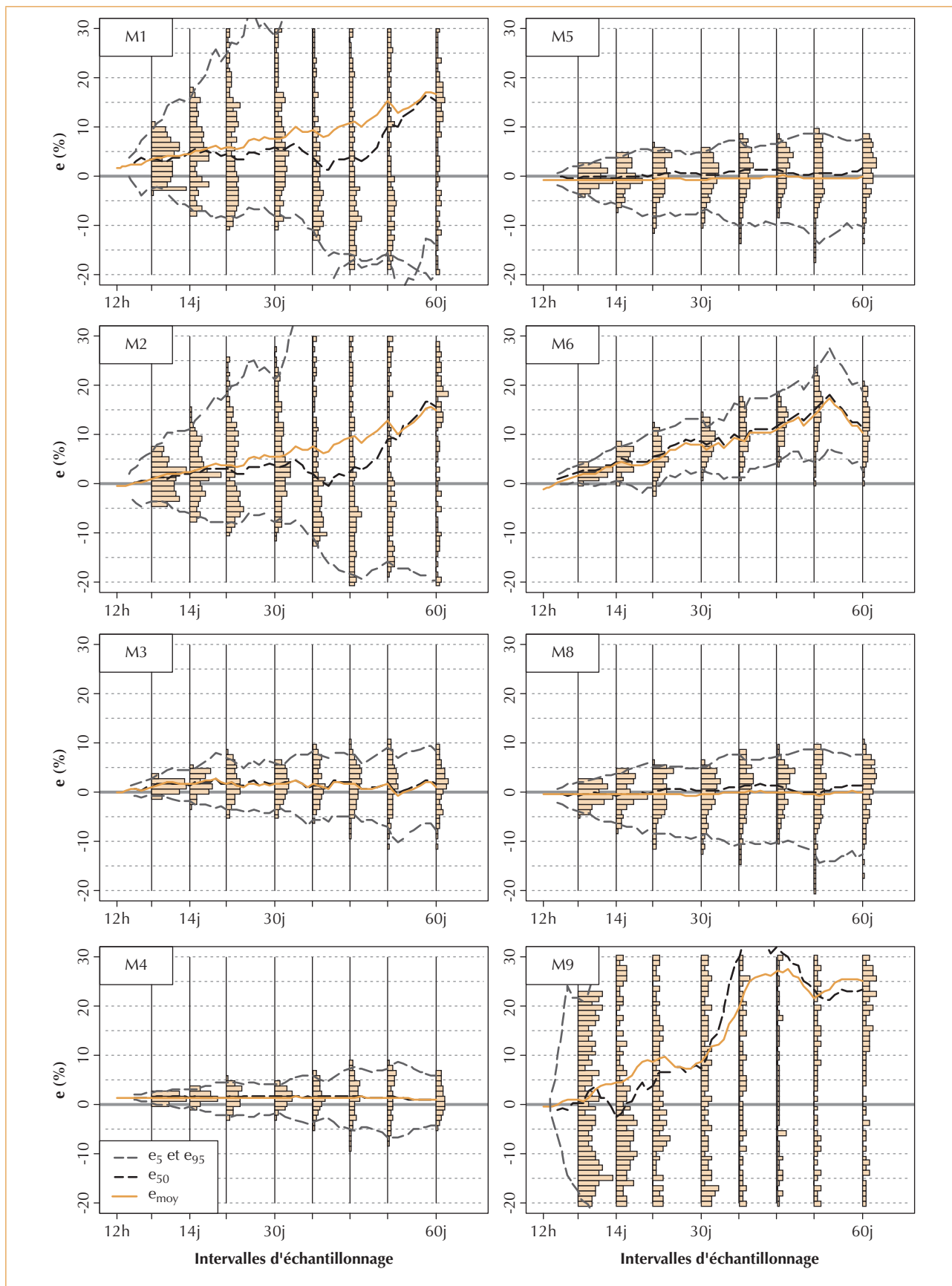
La figure 3 montre clairement que la diminution de la fréquence de mesure des teneurs en nitrate induit une augmentation de l'incertitude de mesure. La figure montre également que la méthode employée pour calculer les flux influe considérablement sur la valeur des biais et de l'imprécision de l'estimateur de flux (figure 3).

C'est notamment le cas des méthodes M1, M2 et M9 pour lesquelles les biais et l'imprécision croissent très fortement au fur et à mesure que la fréquence des mesures de concentration en nitrate diminue, prescrivant leur utilisation. Cette caractéristique et cette conclusion se retrouvent dans tous les jeux de données utilisés dans cette étude. L'imprécision générée par les autres métho-

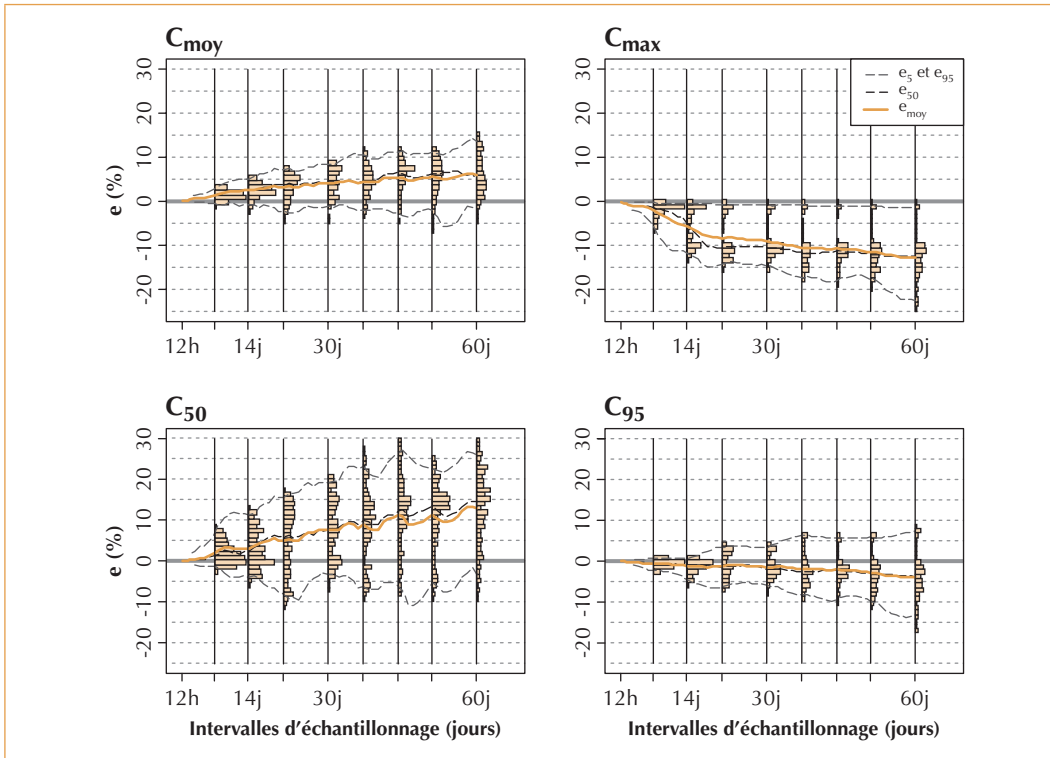
des est plus faible, comprise le plus souvent entre - 5 ( $e_3$ ) et + 10 % ( $e_{95}$ ) pour un échantillonnage mensuel. Par contre, les méthodes restantes se distinguent par leur biais. Ainsi, les méthodes M3, M4 et M6 génèrent des biais importants (ligne en brun écartée de l'axe des abscisses). L'imprécision pour M3 est comparable à celle de M5 et M8. La méthode M4, bien que biaisée, génère les imprécisions les plus faibles pour les grands intervalles d'échantillonnage. Les biais sont quasi nuls pour les méthodes M5 et M8 alors que l'imprécision reste du même ordre de grandeur que pour M4 et M3 pour les grands intervalles d'échantillonnage.

### Incertitudes sur les indicateurs de concentration

La figure 4 présente un exemple de calcul de l'imprécision de quatre des cinq estimateurs et indicateurs de concentrations testés dans cette étude ( $C_{moy}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{max}$ ,  $C_{90}$  et  $C_{95}$ ) pour le cas du Coët Dan à Naizin en 2001-2002. La figure montre un accroissement systématique de l'imprécision avec la diminution de la fréquence de mesure. Par ailleurs, les biais tendent à être positifs dans le cas des estimateurs  $C_{moy}$  et  $C_{50}$  (tendance à la surestimation) et négatifs dans le cas des estimateurs  $C_{max}$  et  $C_{95}$  (tendance à la sous-estimation).



▲ Figure 3 – Comparaison de la distribution des incertitudes sur les indicateurs du flux annuel de nitrate en fonction des intervalles de mesures de la concentration en nitrate et de l’algorithme utilisé pour le calcul du flux (M1 à M9, tableau 1). Le cas présenté est celui de l’Elorn, pour l’année hydrologique 1992-93.

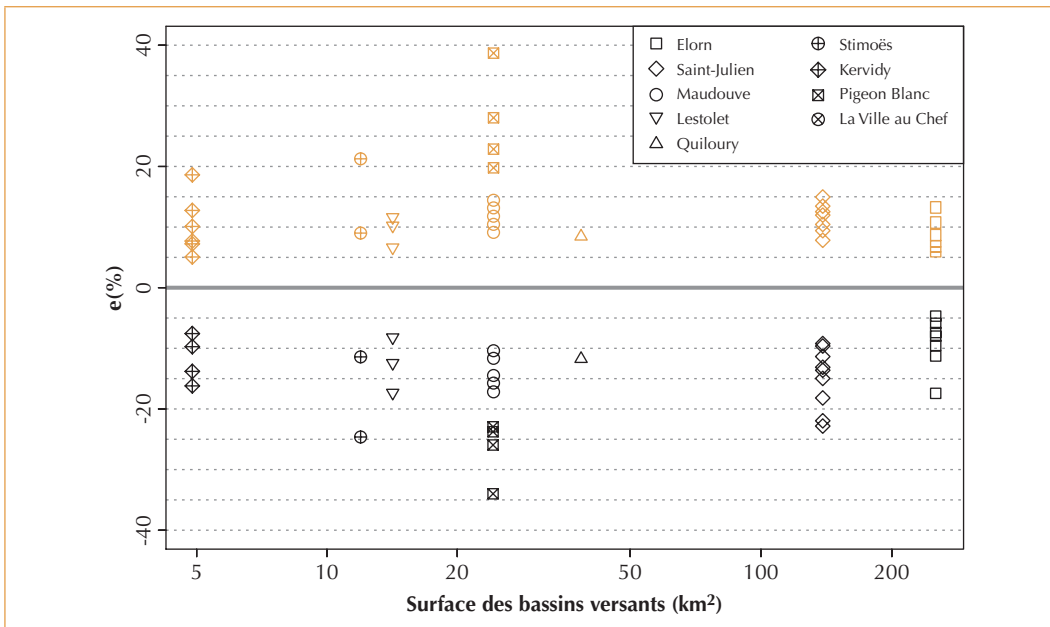


◀ Figure 4 – Distribution des incertitudes sur les indicateurs de concentration ( $C_{moy}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{max}$ ,  $C_{95}$ ) en nitrate en fonction de la fréquence d'échantillonnage (exemple du Coët Dan, à Naizin, pour l'année hydrologique 2001-2002).

### Variabilité interannuelle des incertitudes

Sans remettre en cause les tendances observées sur les figures 3 et 4, il convient de souligner que l'étendue des incertitudes varie d'une année

sur l'autre au sein d'un même bassin versant et entre bassins versants lors d'une même année. La figure 5 illustre cette variabilité en présentant les erreurs  $e_5$  et  $e_{95}$  pour des fréquences d'échan-



◀ Figure 5 – Variabilité interannuelle et spatiale (chaque point = une année/bassin) de l'imprécision des erreurs sur l'indicateur de flux ( $M_5$ ) pour des échantillonnages mensuels. Les symboles en noir et en brun représentent, respectivement, les valeurs de  $e_5$  et  $e_{95}$ .



2. La Convention OSPAR est l'instrument légal actuel qui guide la coopération internationale pour la protection de l'environnement marin de l'Atlantique du Nord-Est.

tillonnage mensuelles. Ainsi, pour le bassin versant du Cétrais au Pigeon Blanc, pour lequel quatre années de données sont disponibles, on peut voir que pour un échantillonnage mensuel, l'étendue des incertitudes entre flux estimés et flux réels peut varier entre  $-36\%$  à  $-24\%$  ( $e_5$ ) et  $+20\%$  à  $+39\%$  ( $e_{95}$ ), en fonction des années. Cette variabilité interannuelle de l'étendue des incertitudes empêche *a priori* de borner celles-ci de manière absolue, pour une fréquence d'échantillonnage donnée au sein d'un même bassin versant.

## Discussion

Nous avons choisi d'évaluer en priorité les incertitudes induites par des fréquences de mesure des teneurs en nitrate au pas de temps bimensuel à bimestriel, ces pas de temps correspondant à ceux couramment pratiqués pour la production d'indicateurs annuels de la qualité « nitrate » des eaux, cas par exemple des indicateurs produits dans le cadre des conventions internationales comme OSPAR<sup>2</sup> (OSPAR, 2000). L'analyse a porté sur des « années hydrologiques » pleines, années que nous avons arbitrairement définies comme débutant le premier septembre d'une année et se terminant le 31 août de l'année suivante. Les années hydrologiques sont préférées aux années civiles, car elles intègrent, à l'inverse des secondes, un cycle hydrologique et végétatif complet.

### Flux annuels de nitrate : choix de la méthode de calcul

La méthode la plus appropriée est celle pour laquelle le biais et l'imprécision sont minimaux. Les résultats démontrent que les algorithmes mis en œuvre pour pallier une absence de mesure en continu des débits (méthodes M1, M2, M9) génèrent des incertitudes très fortes (biais et imprécision). Ces algorithmes sont donc à proscrire. De fait, il apparaît que la mesure en continu du débit de l'eau est une condition nécessaire pour une estimation juste et précise des flux de nitrates.

Les résultats obtenus montrent que de tous les algorithmes utilisant une mesure en continu du débit de l'eau, les deux qui satisfont le mieux aux conditions de minimisation de la valeur du biais et de l'imprécision sont les algorithmes M5 et M8. L'expression mathématique de M8 a été initialement développée pour améliorer l'imprécision générée par M5 dans le cas de l'estimation des matières en suspension (Richards et Holloway,

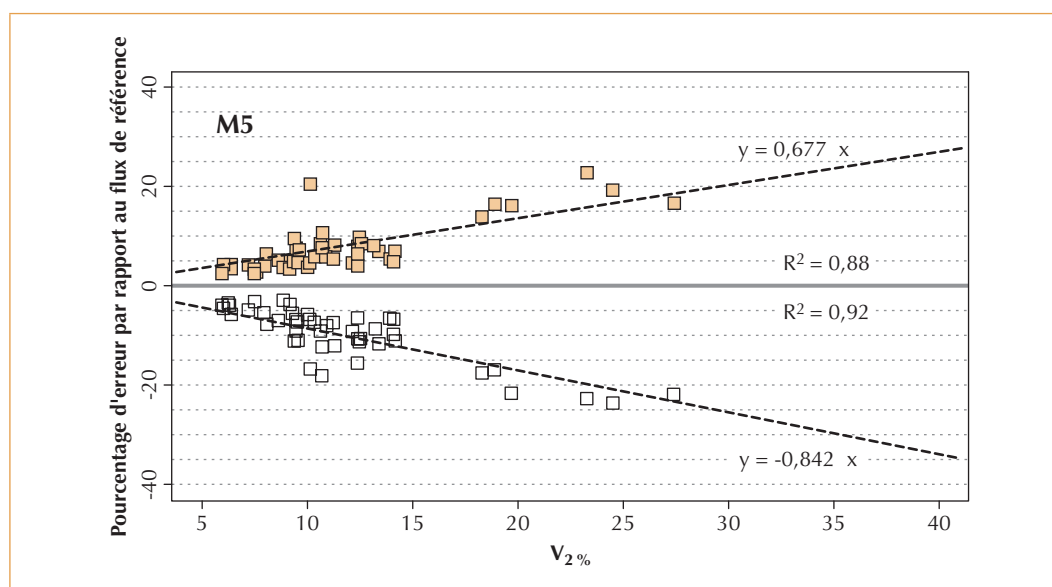
1987). Aucune amélioration n'a pu être constatée pour les nitrates, ce qui nous a conduits à ne retenir que l'algorithme M5 comme l'algorithme à utiliser en priorité.

Ce choix de M5 est en accord avec un nombre substantiel d'études qui ont exploré les algorithmes de moyenne et d'interpolation linéaire (e.g., Walling et Webb, 1981 ; 1985 ; Littlewood, 1992 ; Littlewood *et al.*, 1998 ; Moatar et Meybeck, 2005 ; Littlewood et Marsh, 2005) et qui ont abouti également à retenir cet algorithme.

### Relation entre incertitude et superficie des bassins versants et entre incertitude et régime hydrologique

Une idée répandue est que les incertitudes sur l'estimation des flux sont d'autant plus grandes que la taille du bassin versant est faible (e.g., Rekolainen *et al.*, 1991 ; Kronvang et Bruhn, 1996 ; Coynel *et al.*, 2004). Ceci est en général attribué à la plus grande réactivité des petits bassins versants, et donc à la plus grande variabilité des débits et des concentrations mesurés à leurs exutoires. La figure 5 montre qu'une telle relation n'est pas observée dans le cas présent. Les valeurs absolues des  $e_5$  et  $e_{95}$  ne sont en effet pas inversement corrélées à la superficie des bassins versants. Ainsi, nous pouvons conclure à l'absence d'un effet « superficie » sur les incertitudes engendrées dans le calcul du flux lorsque la superficie varie de 5 à 252 km<sup>2</sup> (cas des bassins versants bretons investigués dans cette étude).

Les événements pluvieux à l'origine des fortes variations de débit et de concentration en nitrate étant des événements relativement rares dans le temps mais prépondérant dans le calcul du flux, on peut s'attendre à ce que la fréquence d'occurrence de ces événements soient un facteur important de contrôle de l'incertitude sur l'estimation du flux réel. Nous avons testé cette hypothèse en examinant si les valeurs  $e_5$  et  $e_{95}$  des incertitudes pour un pas de temps donné d'analyse de la concentration en nitrate, année hydrologique par année hydrologique, étaient corrélées (i.e. augmentaient) avec la fréquence et l'intermittence des événements pluvieux. En utilisant les travaux de Moatar *et al.* (2009), nous avons fait apparaître des corrélations significatives entre les valeurs  $e_5$  et  $e_{95}$  des incertitudes sur les flux, et le pourcentage du volume d'eau annuel écoulé pendant les débits les plus forts correspondant à 2 % de chaque année hydro-



◀ Figure 6 – Évolution des valeurs  $e_5$  et  $e_{95}$  (respectivement symboles ouverts et grisés) des incertitudes de flux (algorithme M5) en fonction des débits les plus forts écoulés en 2 % du temps obtenus sur chaque année/bassin, pour un échantillonnage bihebdomadaire.

logique ( $V_{2\%}$ ), démontrant ce rôle effectif des événements de crues et leur intensité sur les incertitudes.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les indicateurs de concentration à la nuance près, néanmoins qu'aucune corrélation significative n'a été observée entre  $e_5$  et  $V_{2\%}$  pour  $C_{moy}$  et  $C_{50'}$  et entre  $e_{95}$  et  $V_{2\%}$  pour  $C_{90}$  et  $C_{95}$ .

### Développement d'abaques guides pour le calcul de la fréquence optimale d'échantillonnage

Pour les bassins versants disposant de séries long-terme, comme ceux analysés dans cette étude, la fréquence minimale à respecter pour limiter les incertitudes peut être obtenue en utilisant la méthode de dégradation développée dans Vari-flux et utilisée dans ce travail. La question se pose par contre de la genèse d'une méthode pour les bassins versants ne disposant pas de séries long-terme et haute-fréquence des teneurs en nitrate.

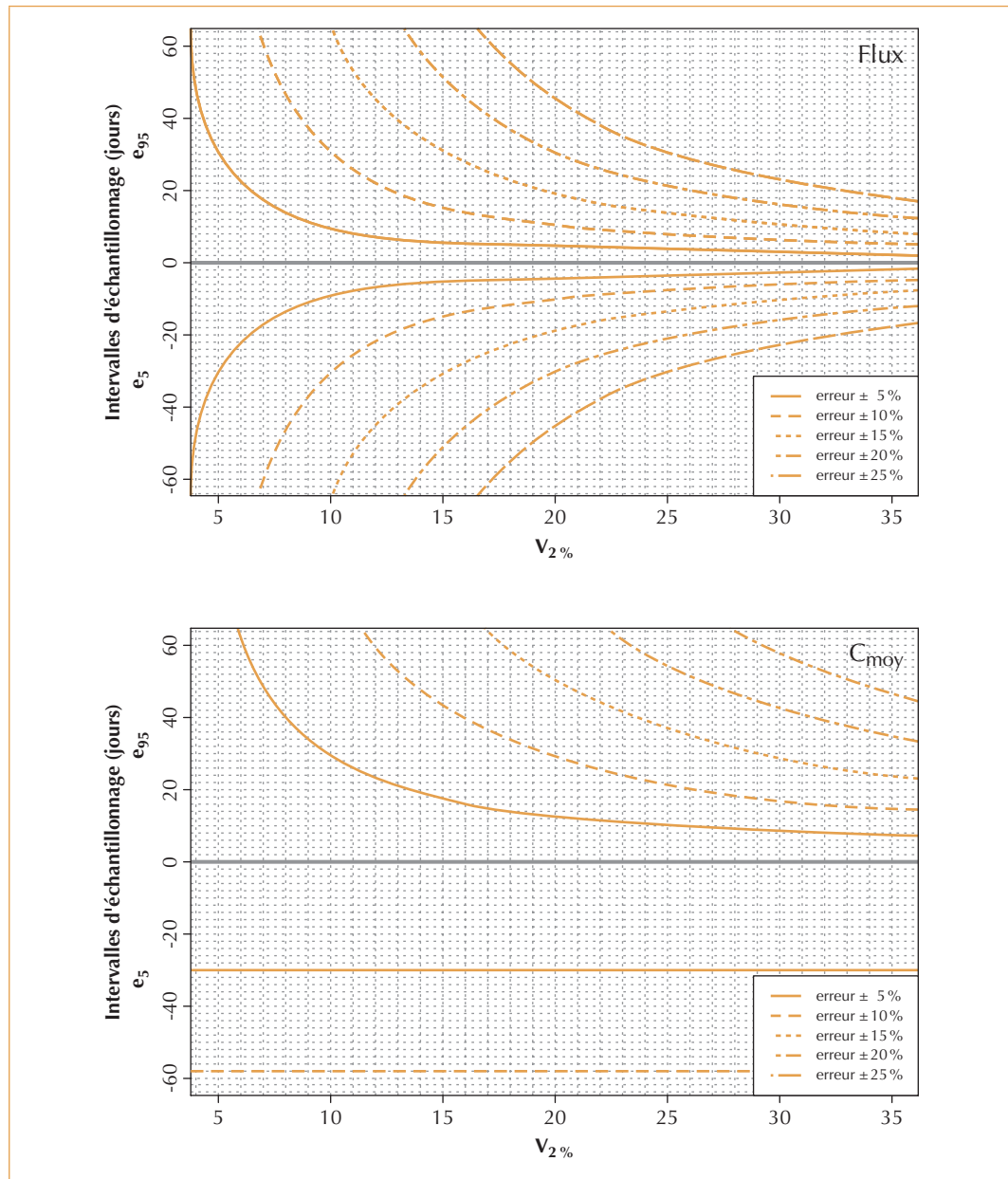
L'existence d'une corrélation entre les bornes des incertitudes sur les indicateurs de flux et/ou de concentration et le volume d'eau écoulée pendant les 2 % du temps correspondant au débit les plus forts est un résultat intéressant. En effet, la réactivité hydrologique d'un bassin versant (réactivité qui peut être calculée à partir des chroniques de débit de l'eau) est un paramètre auquel l'opérateur en charge d'implanter un suivi peut avoir accès si le bassin versant dispose d'un suivi des débits de

l'eau. Le fait que des corrélations linéaires soient observées pour tous les intervalles de temps testés (i.e. entre deux et soixante jours) entre les valeurs  $e_5$  ou  $e_{95}$  des incertitudes de flux et de concentrations et la réactivité hydrologique définie par la variable  $V_{2\%}$  permet en effet de générer des abaques reliant ces trois variables entre elles. Moyennant que la réactivité d'un bassin versant soit connue, il est alors possible d'utiliser ces abaques pour déterminer la fréquence à laquelle il convient de mesurer la teneur en nitrate pour limiter l'étendue des incertitudes ( $e_5$  ou  $e_{95}$ ) à une valeur choisie *a priori*, et ainsi déterminer la précision des flux ou concentrations moyennes calculées pour ce même bassin versant.

La figure 7 montre les abaques ainsi calculés pour les indicateurs de flux (flux) et de concentration moyenne ( $C_{moy}$ ) pour des niveaux d'imprécision allant de plus ou moins 5 % à plus ou moins 25 %. Sur chaque abaque, l'axe des ordonnées représentant les intervalles d'échantillonnage est représenté deux fois de façon symétrique par rapport à l'ordonnée 0, pour représenter les courbes abaques dérivés à partir des régressions sur  $e_5$  et  $e_{95}$ .

Ces abaques s'utilisent comme suit : un opérateur veut par exemple déterminer des flux annuels de nitrate avec une incertitude de plus ou moins 10 % sur un bassin versant, parce que cela représente l'erreur maximale dont il peut s'accommoder pour vérifier l'impact sur ce bassin versant de

► Figure 7 – Abaques permettant de calculer la fréquence minimale de mesure de la teneur en nitrate à respecter en fonction d'objectifs d'incertitude donnés sur les flux et les concentrations moyennes annuelles et en fonction de la réactivité du bassin versant décrite ici par la variable  $V_{2\%}$ .



programmes d'actions visant à limiter les pertes d'azote d'origine agricole. Ce bassin versant est relativement peu réactif, le volume d'eau écoulé en 2 % du temps correspondant aux crues les plus fortes étant en moyenne de l'ordre de 10 % ( $V_{2\%} = 10\%$ ). Sur l'abaque « flux », les valeurs d'intervalles de mesure des concentrations en nitrate correspondant à l'incertitude visée de plus ou moins 10 % pour  $V_{2\%} = 10\%$  sont égales à trente jours, que l'on s'adresse aux courbes

dérivées à partir des régressions définies par  $e_5$  ou  $e_{95}$ . L'opérateur optera donc pour une mesure mensuelle de la concentration en nitrate pour ce bassin en particulier, compte tenu de son objectif d'incertitude maximale de plus ou moins 10 %. La même analyse pour un bassin versant beaucoup plus réactif (e.g.  $V_{2\%} = 25\%$ ), qui pourrait représenter le cas d'un bassin versant partiellement drainé, imposerait une mesure de la concentration en nitrate tous les sept jours au minimum.

La dissymétrie des abaques correspond au fait que pour chacun des deux indicateurs considérés, la surestimation ( $e_{95}$ ) n'est quasiment jamais égale à la sous-estimation ( $e_5$ ) pour une fréquence de mesure de la concentration en nitrate donnée. La dissymétrie est très légère pour les abaques de flux. Les abaques obtenus pour l'indicateur « concentration moyenne annuelle » ( $C_{\text{moy}}$ ) sont beaucoup plus dissymétriques parce que la borne de surestimation des indicateurs ( $e_{95}$ ) est liée à la réactivité des bassins alors que la borne de sous-estimation ( $e_5$ ) ne l'est pas pour  $C_{\text{moy}}$ . On notera que des abaques du même type peuvent être produits pour les indicateurs  $C_{50}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{95}$  et  $C_{\text{max}}$  et sont disponibles auprès des auteurs sur demande.

Les abaques présentés dans la figure 7 doivent être considérés comme des guides et non comme des abaques absolus. En effet, les valeurs de  $V_{2\%}$  ne sont pas dépendantes de la réactivité des bassins versants seulement. Elles dépendent aussi de la variabilité de l'hydro-climat. Ainsi, la valeur du paramètre  $V_{2\%}$  varie pour un bassin versant comme l'Elorn de 6 à 10 % les années humides, mais peut atteindre 14 % lors d'une année relativement sèche (moins de crues, ce qui augmente l'importance des crues rares et ainsi la valeur de  $V_{2\%}$ ). Les fréquences de mesure calculées à partir des valeurs de  $V_{2\%}$  moyennes établies pour les bassins versants pourront donc ne pas être appropriées certaines années hydrologiquement atypiques, justifiant le caractère de « guide » que l'on se doit d'associer aux abaques produits ici. Il n'en reste pas moins que ces abaques sont les premiers du genre et qu'ils fournissent aux opérateurs des réseaux de surveillance un outil permettant une estimation quantitative des incertitudes induites sur les flux et les concentrations de nitrate par la fréquence des mesures réalisées.

### Niveaux d'incertitude sur les indicateurs flux et concentration moyenne des nitrates en Bretagne

Les bassins versants bretons analysés dans cette étude ont des valeurs  $V_{2\%}$  moyennes comprises entre 6 et 14 %. En reportant cet encadrement sur les abaques de la figure 7, on peut déterminer les incertitudes que font les opérateurs des réseaux de surveillance implantés en Bretagne sur les flux et les concentrations, sachant que les fréquences de mesure des concentrations en nitrate sont le plus souvent soit mensuelles, soit bimestrielles. Pour les valeurs de  $V_{2\%}$  moyennes considérées, et pour des échantillonnages mensuels, les incertitudes sur les concentrations moyennes annuelles sont comprises

entre -5 et +4 à +7 % suivant que l'on prenne  $V_{2\%}$  égal à 6 ou 14 % ; les incertitudes sont supérieures pour les flux, égales à  $\pm 6\%$  et  $\pm 14\%$ , suivant que l'on prenne  $V_{2\%}$  égal à 6 ou 14 %, respectivement. Pour un échantillonnage bimestriel, les incertitudes sur les concentrations moyennes sont comprises entre -10 % et +5 à +12 % suivant que l'on prenne  $V_{2\%}$  égal à 6 ou 14 %, alors que les incertitudes pour les flux sont de  $\pm 8\%$  et de  $\pm 20\%$  pour  $V_{2\%}$  égal à 6 % et 14 %, respectivement.

Il s'agit là d'erreurs relativement faibles et en aucun cas comparables aux erreurs de 50 à 100 % qu'une fréquence relâchée des concentrations est susceptible d'induire sur des paramètres comme les matières en suspension (e.g. Walling *et al.*, 1992, Kronvang et Bruhn, 1996 ; Coynel *et al.*, 2004 ; DeVries et Klavers, 2004 ; Moatar et Meybeck, 2007 ; Moatar *et al.*, 2006). La faiblesse relative des incertitudes pesant sur les concentrations moyennes annuelles de nitrate produites par les réseaux de mesure implantés en Bretagne valide la perception répandue, mais jusqu'ici non validée quantitativement, que les valeurs produites par ces réseaux sont fiables, et que les fréquences de mesure utilisées sont suffisantes pour les concentrations moyennes annuelles. Cette même observation est généralement vraie pour les flux pour les bassins versants dont  $V_{2\%}$  est généralement inférieur à 10 %. En revanche, pour les bassins versants dont  $V_{2\%}$  est généralement au-dessus de 12 %, cette observation devient caduque.

Ces erreurs relativement faibles obtenues à partir des  $V_{2\%}$  cachent des disparités qu'il convient de relever. En particulier, certains bassins très réactifs, par exemple parce que drainés (exemple du bassin versant du Cétrais), ont des valeurs de  $V_{2\%}$  beaucoup plus élevées pouvant atteindre 25 %. Pour ces bassins versants, les incertitudes sur les concentrations moyennes annuelles restent acceptables pour un échantillonnage mensuel (-5 à +13 %), alors que pour un échantillonnage bimestriel, la concentration moyenne peut être très largement surestimée puisque l'incertitude est comprise entre -5 % et +21 %. Les incertitudes sur l'estimation des flux deviennent très fortes pour ces bassins, que ce soit pour des échantillonnages mensuels ( $\pm 25\%$ ) ou bimestriels ( $\pm 40\%$ ). Ainsi, même si l'analyse produite dans ce travail ne remet pas en cause la réalité des tendances globales issues de la compilation des mesures effectuées localement en Bretagne, elle implique de rester prudent sur certaines conclusions qui pourraient être tirées au plan local, sachant que les fréquences d'analyses

standardisées pratiquées en Bretagne (mensuelle à bimestrielle) peuvent ne pas correspondre à certaines situations locales (cas des bassins versants fortement drainés, par exemple).

## Conclusion

L'objectif de ce travail était d'évaluer quantitativement l'impact de la fréquence de la mesure des teneurs en nitrates sur les concentrations et les flux de nitrate avec le cas de la Bretagne comme référence. Un autre objectif était de produire des outils quantitatifs permettant aux acteurs concernés d'optimiser les réseaux de suivi de la concentration en nitrate des eaux de surface, en particulier dans le cadre de la création ou du renforcement des programmes de surveillance imposés par la mise en place de la directive cadre européenne sur l'eau. Enfin, il s'agissait aussi d'identifier les algorithmes générant les incertitudes les plus faibles sur le calcul des flux. Pour cela, nous avons utilisé un jeu de cinquante années de données, de débits et de concentrations en nitrate, à haute résolution temporelle issus de neuf bassins versants bretons de 5 à 252 km<sup>2</sup>, à partir duquel nous avons simulé numériquement différentes fréquences d'échantillonnage. L'évaluation des erreurs induites par les algorithmes montre que les algorithmes qui n'utilisent pas de mesures de débits en continu sont à proscrire, ceux-ci induisant de très grandes incertitudes sur le calcul des flux, et cela déjà pour des fréquences bihebdomadaires.

L'algorithme recommandé, car minorant les incertitudes sur les flux, est celui qui s'appuie sur un estimateur de la concentration pondérée par les débits pour le calcul des flux. Les résultats des simulations effectuées montrent qu'une fréquence relâchée à une mesure tous les mois (i.e. la fréquence typiquement utilisée dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'eau) peut conduire, pour un bassin versant de réactivité hydrologique moyenne, à des incertitudes de plus ou moins 5 % sur les concentrations moyennes annuelles du nitrate et de plus ou moins 10 % sur les flux annuels. L'examen de

l'étendue des incertitudes montre que pour un pas de temps donné, l'incertitude ne dépend pas de la superficie du bassin versant. Par contre, des corrélations sont observées entre les bornes des incertitudes et la réactivité des bassins versants définie comme la proportion du flux total d'eau transitant pendant l'intervalle de 2 % de l'année hydrologique pendant lequel transitent les débits les plus forts. Ces corrélations permettent de construire des abaques permettant de déterminer la fréquence de mesure à mettre en place pour atteindre un objectif d'incertitude sur les flux et les concentrations moyennes annuelles, et ce en fonction de la réactivité des bassins versants. L'utilisation de ces abaques valide la perception répandue, mais jusqu'ici non validée quantitativement, que les concentrations moyennes et les flux de nitrate calculés à partir des concentrations mesurées par les réseaux de surveillance mis en place en Bretagne et effectuant des mesures de la concentration en nitrate au pas de temps mensuel à bimestriel, sont fiables. Des incertitudes élevées sont mises à jour pour les bassins versants dont la réactivité hydrologique est élevée, dont les bassins versants drainés, et ce tout particulièrement dans l'estimation des flux. Ces abaques ouvrent pour la première fois la possibilité de dimensionner les réseaux d'observation non plus seulement en termes de fréquences d'échantillonnage mais désormais en termes d'incertitude sur les résultats obtenus. Les ressources financières dédiées au suivi des nitrates en Bretagne devraient pouvoir être ajustées de façon à harmoniser les incertitudes. Certains bassins pourraient ainsi être échantillonnés moins souvent et d'autres plus souvent, ce qui permettrait une meilleure comparaison des résultats entre années et entre bassins versants, et un meilleur ratio robustesse des résultats/ressources financières impliquées. Il n'est pas certain que ces abaques soient utilisables ailleurs qu'en Bretagne, mais il est en revanche envisageable d'utiliser la même démarche pour construire d'autres abaques dans d'autres régions et pour d'autres polluants (un travail similaire sur la matière organique est en cours). □

---

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier M. Thierry Bioteau (Cemagref de Rennes), pour l'édition de la carte des bassins versants, Émilie Novince (Bretagne-Environnement) pour avoir rassemblé une partie des données, et les nombreux techniciens de terrain et de laboratoires du Cemagref (Éric Le Saos, Pascal Serrand, Patricia Saint-Cast - Cemagref de Rennes), qui ont œuvré pour l'acquisition des données de débits et de concentrations, sans lesquelles cette étude n'aurait pas été possible.

---

## Résumé

La plupart des réseaux de surveillance de la qualité de l'eau déterminent l'évolution dans le temps de la qualité physico-chimique d'une masse d'eau sur la base d'indicateurs moyens (concentration moyenne, concentration maximale, flux total exporté...), bâtis le plus souvent sur un nombre restreint de mesures très espacées dans le temps. Cet espacement dans le temps des mesures induit des incertitudes sur les indicateurs construits, qu'il importe de connaître pour correctement interpréter des tendances observées. L'objectif de cet article est de présenter des éléments scientifiques permettant de calculer ces incertitudes dans le cas de l'ion nitrate, en tenant compte à la fois des fréquences d'échantillonnage et des algorithmes utilisés dans le cas des flux. Pour cela, nous avons analysé un jeu rassemblant cinquante années de mesures des débits de l'eau et de la concentration en nitrate mesurée aux pas de temps horaire à journalier issus de neuf bassins versants bretons allant de 5 à 252 km<sup>2</sup> en superficie. Les indicateurs calculés (flux annuel, concentration moyenne annuelle, concentration maximale, concentration médiane, quantile 90 et 95), en dégradant les séries hautes-fréquences (pas de temps hebdomadaires, bihebdomadaires et mensuels), ont été comparés aux indicateurs de référence fournis par les séries hautes-fréquences. Différents algorithmes d'estimation des flux proposés dans la littérature ont été testés. Les résultats montrent que les algorithmes qui n'utilisent pas de mesures de débits en continu sont à proscrire car induisant de très grandes incertitudes sur le calcul des flux. Les résultats des simulations effectuées montrent qu'une fréquence relâchée à une mesure tous les mois peut conduire, pour un bassin versant de réactivité hydrologique « moyenne », à des incertitudes de plus ou moins 5 % sur les concentrations moyennes annuelles du nitrate et de plus ou moins 10 % sur les flux annuels. Les résultats montrent également que les bornes inférieures et supérieures des incertitudes peuvent être corrélées à un indicateur de réactivité des bassins versants. À partir de ces corrélations, nous avons pu dresser des abaques permettant de calculer les fréquences à laquelle mesurer les concentrations en nitrate pour une incertitude désirée en fonction de la réactivité des bassins versants. L'utilisation de ces abaques valide la perception répandue en Bretagne, mais jusqu'ici non validée quantitativement, que les concentrations moyennes et les flux de nitrate calculés à partir d'échantillonnages mensuel à bimestriel, sont relativement fiables, même si des incertitudes élevées sont mises à jour dans certains bassins à forte réactivité hydrologique (bassins versants drainés). Ces abaques fournissent un outil « guide » permettant d'optimiser les réseaux de suivi de la concentration en nitrate des eaux de surface, en particulier dans le cadre de la création ou du renforcement des programmes de surveillance imposés par la mise en place de la Directive cadre européenne sur l'eau.

## Abstract

The mission of most water quality monitoring networks is to evaluate the long term water quality pattern of water bodies. These networks often use compiled indicators (annual average concentration, maximum concentration, annual exported flux, etc.) calculated from a limited number of measurements. Infrequent measurements induce uncertainties on the indicator values. These uncertainties must be known to better interpret observed patterns. The objective of this article is to evaluate, using scientific approaches, uncertainties on nitrate indicators induced by infrequent sampling, and by the algorithms used to compute fluxes. A 50 year-basin data set of hourly to daily flow and concentration data gathered from nine watersheds (5 to 252 km<sup>2</sup> in size) in Brittany, France, was analyzed to evaluate the uncertainties. Original data was numerically sampled to simulate common sampling frequencies including bimonthly, monthly and bimestrial frequencies. Water quality indicators (annual concentration average, maximum, median, 90<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentile and flux) calculated from the simulated samples were compared to the reference indicators calculated from the high frequency original data. Several algorithms proposed in the literature to calculate annual fluxes were tested. Results show that for all indicators, uncertainties increase as sampling intervals increase. Results also show that all the algorithms that do not use continuous flow data to compute nitrate fluxes yield very large uncertainties, even for biweekly sampling intervals, prompting the recommendation not to use these types of algorithms. Simulation results of watersheds with average hydrological reactivity show that monthly sampling procedures (typical sampling frequency in many monitoring networks) yield uncertainties ranging from - 6 to +4 % for the annual average concentration indicator and uncertainties ranging from -12 to +11 % for the annual flux. The boundary values of the uncertainty ranges were found to be correlated to an indicator of hydrological reactivity of the watersheds. This flow duration indicator was the percentage of flow occurring in 2 % of the time corresponding to the highest flow. Using these correlations, guideline curves were drawn relating sampling frequencies, uncertainty levels and hydrological reactivity of watersheds. Using these curves, the general perception that average concentration and flux values obtained using the existing sampling scheme (monthly or bimestrial intervals) in the Brittany water quality monitoring networks are quite reliable is validated. However, uncertainties become very high for watersheds of high hydrological reactivity including artificially drained watersheds. The guideline curves offer for the first time a tool that can be used to optimize sampling schemes of surface water monitoring networks. This is particularly valuable in light of the tightening of existing monitoring scheme resulting from the implementation of the European Water Framework Directive.

## Bibliographie

- ARLOT, M.-P., 1999, *Nitrate dans les eaux – drainage acteur, drainage témoin ? Les enseignements d'une approche hydrologique et hydraulique*, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie-Paris 6.
- BILLY, C., KAO, C., BIRGAND, F., TOURNEBIZE, J., SEBILO, M., 2007, Nitrate dynamics in a sub-surface artificially drained watershed, *Geophys. Res. Abst.*, n° 9, p. 11165.
- COHN, T.A., 1995, Recent advances in statistical methods for the estimation of sediment and nutrient transport in rivers, *Reviews of Geophysics*, Supplement, p. 1117-1123.
- COYNEL, A., SCHAFER, J., HURTREZ-JE DUMAS, ETCHEBER, H., BLANC, G., 2004, Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins, *Sci. of Tot. Environ.*, n° 330, p. 233-247.
- COOPER, D.M., 2004, Some effects of sampling design on water quality estimation in streams, *Hydrological Sciences – Journal des sciences hydrologiques*, 49(6), p. 1055-1080.
- DE VRIES, A., KLAVERS, H.C., 1994, Riverine fluxes of pollutants: monitoring strategy first, calculation methods second, *Eur. Wat. Poll. Control*, 4(2), p. 12-17.
- FAUCHEUX, C., 2006, *Évaluation de la qualité de l'eau : stratégies d'échantillonnage, détermination d'indicateurs et estimation de flux annuels de polluants*, Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur agronome – Spécialisation : statistique appliquée, ENSA Rennes, 87 p.
- KRONVANG, B., BRUHN, J., 1996, Choice of sampling strategy and estimation method for calculating nitrogen and phosphorus in small lowland streams, *Hydrological processes*, n° 10, p. 1483-1501.
- LITTLEWOOD, I.G., 1992, *Estimating constituent loads in rivers: a review*, Institute of Hydrology, reports n° 117.
- LITTLEWOOD, I.G., WATTS, C.D., CUSTANCE, J.M., 1998, Systematic application of United Kingdom river flow and quality databases for estimating annual river mass loads (1975-1994), *The Science of the Total Environment*, n° 210/211, p. 21-40.
- LITTLEWOOD, I.G., MARSH, T.J., 2005, Annual freshwater river mass loads from Great Britain, 1975-1994: estimation algorithm, database and monitoring network issues, *Journal of Hydrology*, n° 304, p. 221-237, doi : 10.1016/j.jhydrol.2004.07.031.
- MEYBECK, M., PASCO, A., RAGU, A., 1994, *Évaluation des flux polluants dans les rivières : Pourquoi, comment et à quel prix ? Synthèse*, Document réalisé sous la direction des Agences de l'eau et du Ministère de l'Environnement, 24 p.
- MOATAR, F., BIRGAND, F., MEYBECK, M., FAUCHEUX, C., RAYMOND, S., 2009, Incertitudes sur les métriques de qualité des cours d'eau (médianes et quantiles de concentrations, flux, cas des nutriments) évaluées à partir de suivis discrets, *La Houille Blanche*, n° 3, p. 68-76.
- MOATAR, F., MEYBECK, M., 2005, Compared performances of different algorithms for estimating annual nutrient loads discharged by the eutrophic liver Loire, *Hydrological processes*, 19(2), p. 429-444, doi : 10.1002/hyp.5541.
- MOATAR, F., PERSON, G., MEYBECK, M., COYNEL, A., ETCHEBER, H., CROUZET, P., 2006, The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates, *Sci. Tot. Environ*, 370 (2-3), p. 515-531.
- MOATAR, F., MEYBECK, M., 2007, Riverine fluxes of pollutants: Towards predictions of uncertainties by flux duration indicators, *C.R. Geoscience*, 339(6), p. 367-382.

MOATAR, F, MEYBECK, M, RAYMOND, S., COYNEL, A, ETCHEBER, H, LUDWIG, W, MANO, V, NÉMÉRY, J, POIREL, A, CROUZET, Ph., 2007, Évaluation des flux de MES à partir des suivis discrets : Méthodes de calcul et incertitudes, *La Houille Blanche*, vol. 4.

OSPAR, 2000, *Guideline 7 : Quantification and Reporting of the Monitored Riverine Load of Nitrogen and Phosphorus, including Water Flow Normalisation Procedures*, Reference Number : 2000-12.

PHILLIPS, J.M., WEBB, B.W., WALLING, D.E., LEEKS, G.J.L., 1999, Estimating the suspended sediment loads of rivers in the LOIS study area using infrequent samples, *Hydrol. Proc.*, n° 13, p. 1035-1050.

PRESTON, S.D., BIERMAN, JR.V.J., SILLIMAN, S.E., 1989, An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads, *Water Resources Research*, 25(6), p. 1379-1389.

R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2005, *R : A language and environment for statistical computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, ISBN 3-900051-07-0, <http://R-project.org>.

REKOLAINEN, S., POSCH, M., KÄMÄRI, J., EKHOLM, P., 1991, Evaluation of the accuracy and precision of annual phosphorus load estimates from two agricultural basins in Finland, *J. Hydrol.*, n° 128, p. 237-255.

RICHARDS, R.P., HOLLOWAY, J., 1987, Monte Carlo studies of sampling strategies for estimating tributary loads, *Water Resour. Res.*, 23(10), p. 1939-1948.

SHIH, G., ABTEW, W., OBEYSEKERA, J., 1994, Accuracy of nutrient runoff load calculations using time-composite sampling, *Trans. ASAE*, 37(2), p. 419-429.

TOURNEBIZE, J., ARLOT, M.-P., BILLY, C., BIRGAND, F., GILLET, J.-P., DUTERTRE, A., 2008, Quantification et maîtrise des flux de nitrates : de la parcelle drainée au bassin versant, *Ingénieries-EAT*, Numéro spécial Azote, phosphore et pesticides. Stratégies et perspectives de réduction des flux, p. 5-24.

WALLING, D.E., WEBB, B.W., 1981, The reliability of suspended sediment load data, *Erosion and Sediment Transport Measurement*, IAHS publ., n° 133, p. 177-194.

WALLING, D.E., WEBB, B.W., 1985, Estimating discharge of contaminants to coastal waters by rivers : some cautionary comments, *Marine Pollution Bulletin*, 16(12), p. 488-492.