

Méthodologie

Restitution de l'étude Aquaref sur le bassin Rhône Méditerranée Corse

Nathalie Guigues et Bénédicte Lepot



1. Estimation des incertitudes de mesure incluant la contribution de l'échantillonnage - surveillance des cours d'eau

Validation initiale : estimation une fois des composantes de l'incertitude de mesure en conditions de routine

5 étapes :

1. Définir les exigences sur la qualité de mesure (incertitude maximale acceptable)
2. Analyser le processus de mesure et identifier les points critiques
3. Concevoir et réaliser une étude de validation initiale
4. Estimer l'incertitude de mesure incluant le prélèvement
5. Juger de la pertinence et de l'adéquation des protocoles de mesure mis en place (est-ce que l'incertitude de mesure estimée est plus faible que l'incertitude maximale acceptable ?)

Définir les exigences sur la qualité de mesure : incertitude maximale acceptable

Question posée : les protocoles mis en œuvre permettent-ils d'observer les variations de la qualité de l'eau sur le bassin Rhône Méditerranée Corse ?

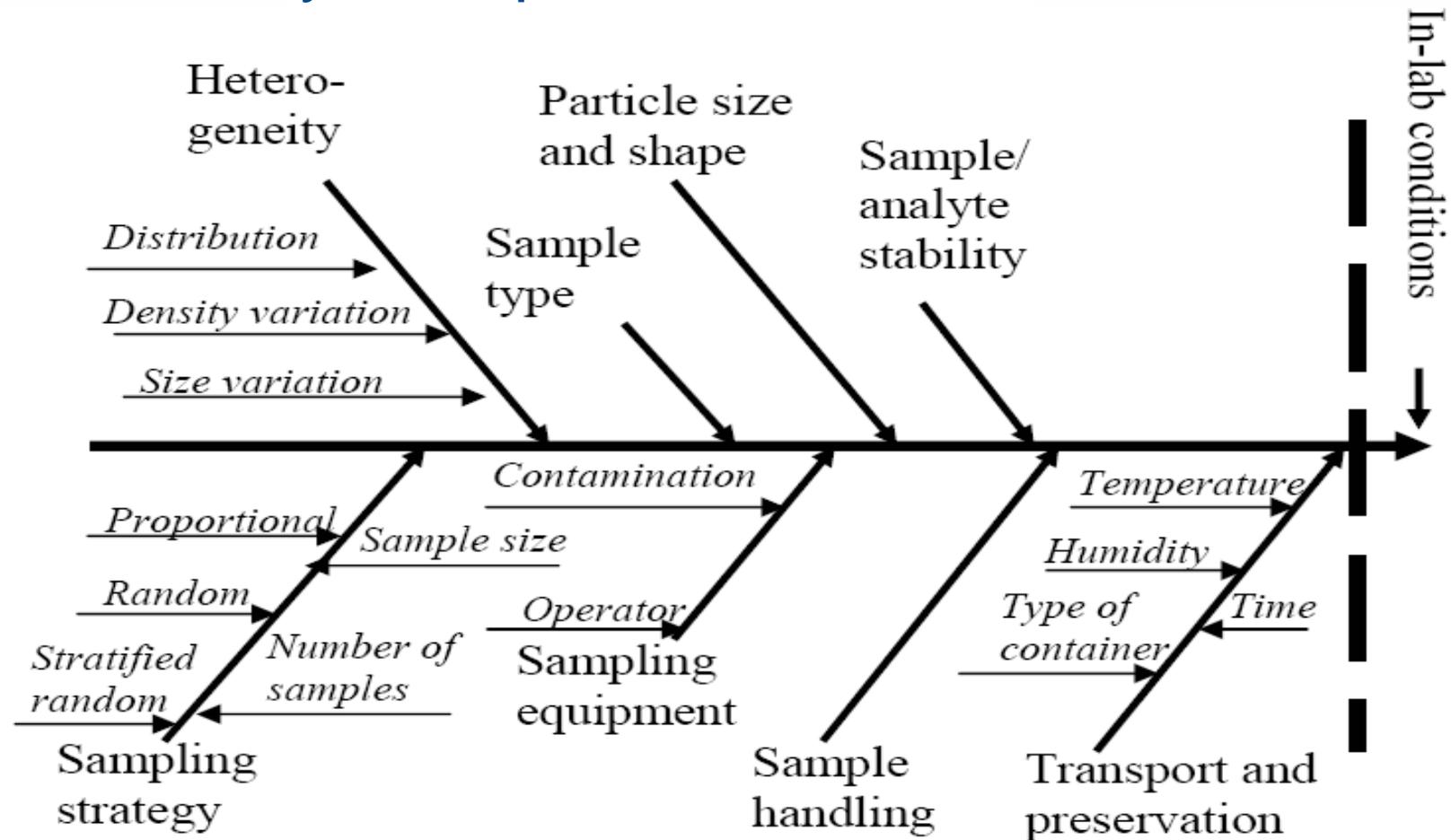
Objectif fixé :

variance mesure $< 20\%$ variance totale

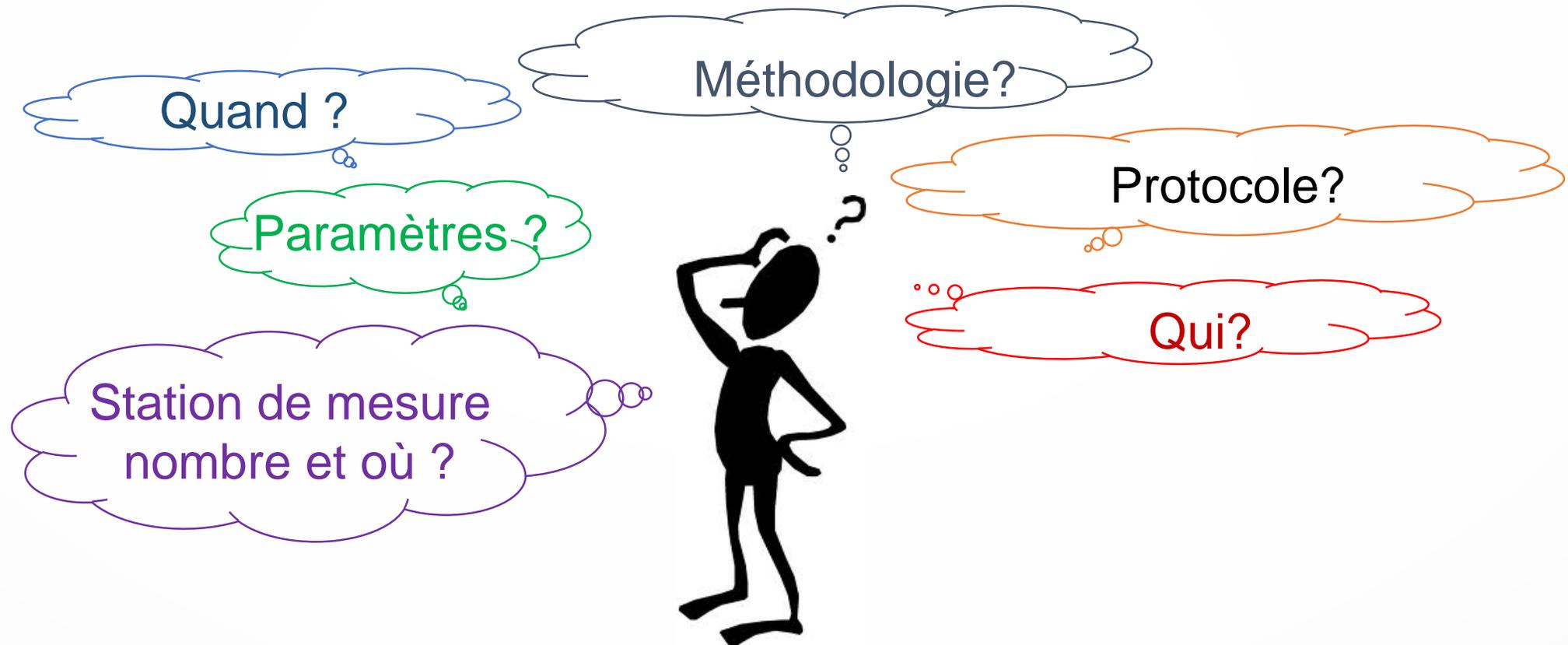


Nécessite d'estimer la variabilité spatiale et temporelle de la qualité de l'eau sur le bassin

Analyse du processus de mesure



Conception et réalisation d'une validation initiale



Méthodes empiriques (Top down)

Basées sur la duplication des mesures

+ facile à mettre en œuvre, coût raisonnable

- pas de quantification des différentes contributions à l'incertitude de mesure

Méthodes de modélisation (Bottom up)

Basées l'identification et l'estimation des différents composants de l'incertitude au travers d'un modèle mathématique ou en utilisant la théorie sur l'échantillonnage de P. Gy

+ budget d'incertitude détaillé

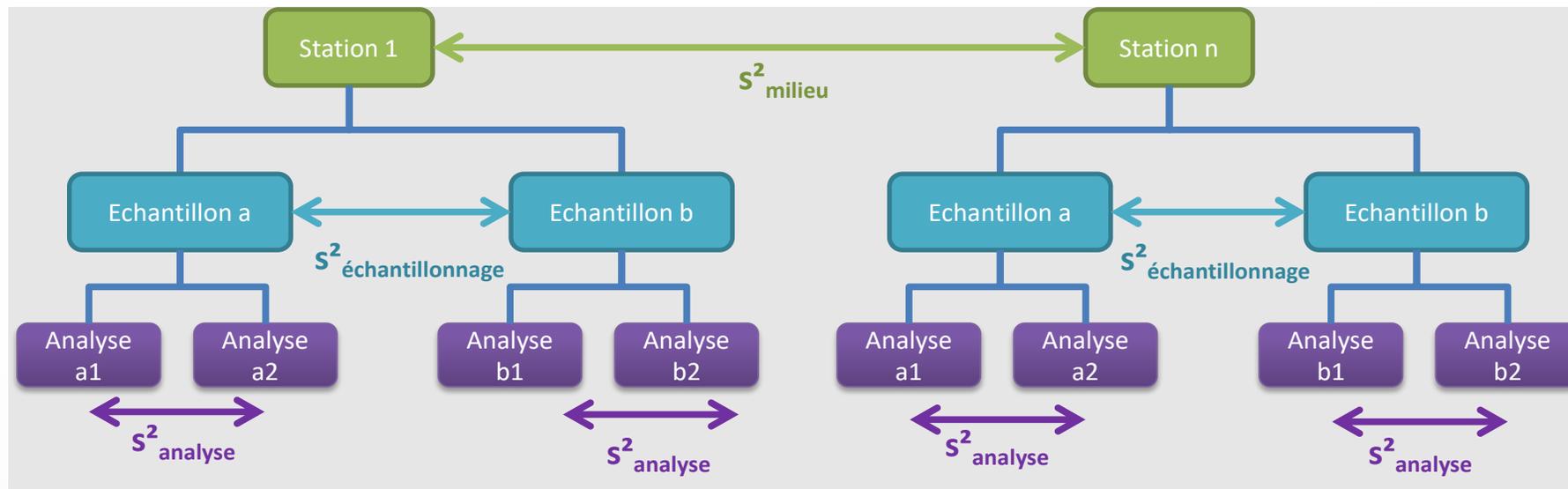
- connaissance préalable des facteurs influents

Eurachem UfS 2019

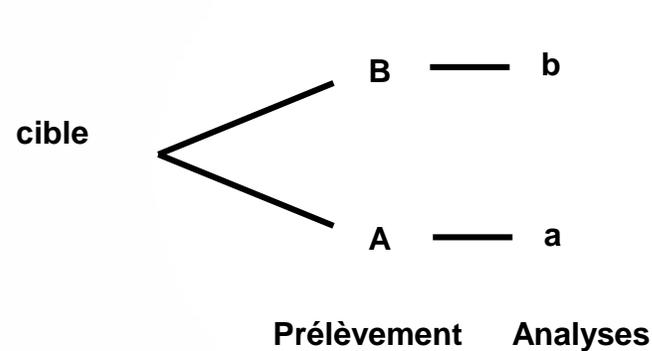
Méthode choisie pour estimer les incertitudes de mesure : méthode empirique des doubles

Doubler les opérations d'échantillonnage et d'analyse

Estimer les variances (s^2) de tout ou partie de la chaîne de mesure



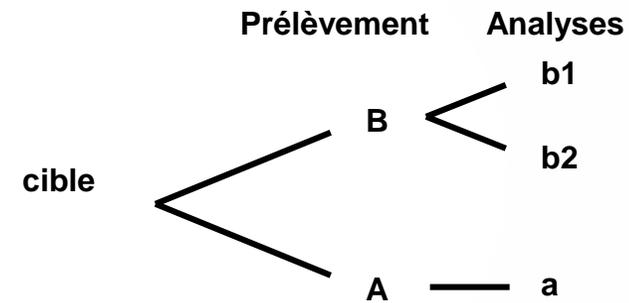
Différentes déclinaisons possibles pour la méthode des doubles échantillons :



plan simple



Variances mesure et milieu



plan déséquilibré



Variances mesure (contribution échantillonnage et analyse) et milieu

Protocoles pour doubler les opérations d'échantillonnage

- 2 prélèvements indépendants
- Selon protocoles FD T90-524 (support plastifié existant)
- Analyse des doubles échantillons en conditions de répétabilité

Prélèvement à gué

Echantillons indépendants



L'opérateur pénètre dans le cours d'eau pour réaliser le premier échantillonnage d'eau (A).
 Il met en œuvre la méthode habituelle d'échantillonnage et de conditionnement.
 L'ensemble des flacons est placé au froid dans une glacière dédiée.



L'opérateur sort du cours d'eau.



L'opérateur pénètre à nouveau dans le cours d'eau pour réaliser le second échantillonnage d'eau (B).
 Il met en œuvre la même méthode d'échantillonnage et de conditionnement que celle faite précédemment.
 L'ensemble des flacons est placé au froid dans une glacière différente de la précédente.



Réaliser les mesures in situ lors du 1^{er} échantillonnage et lors du 2nd échantillonnage.

Prélèvement indirect (pont / berge)

Echantillons indépendants



L'opérateur réalise le premier échantillonnage d'eau (A) à l'aide d'un intermédiaire (seau ou canne).

Il met en œuvre la méthode habituelle d'échantillonnage et de conditionnement.

L'ensemble des flacons sont placés au froid dans une glacière.



L'opérateur retourne sur le pont (ou la rive).



L'opérateur réalise un second échantillonnage d'eau (B) à l'aide du même intermédiaire (seau ou canne).

Il met en œuvre la même méthode d'échantillonnage et de conditionnement que celle faite précédemment.

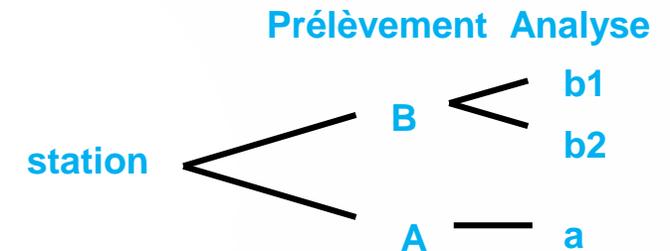
L'ensemble des flacons sont placés au froid dans une glacière différente de la précédente.



Réaliser les mesures sur site lors du 1^{er} échantillonnage et lors du 2nd échantillonnage.

Protocoles pour doubler les opérations d'analyse : plan déséquilibré

- 1 échantillon sur les 2 est doublé pour la procédure analytique



- Si suffisamment de volume d'échantillon :
 - prendre 2 aliquotes de l'échantillon brut
 - suivre la procédure analytique entièrement pour chaque aliquot, y compris les étapes de préparations et extractions nécessaires (comme la filtration)
- Si tout l'échantillon est utilisé pour l'extraction / minéralisation
 - Doubler le volume du flaconnage ou doubler le flaconnage
 - suivre la procédure analytique entièrement pour chaque flacon, y compris les étapes de préparations et extractions nécessaires (comme la filtration)

janvier à décembre 2021

Intégrer la variabilité spatiale et temporelle de la qualité des cours d'eau du bassin Rhône Méditerranée

1 campagne spatiale (moyennes eaux si possible)

12 campagnes temporelles (variabilité hydrologique et saisonnière)

Critère de sélection des substances :

- Majeurs : paramètres supportant la biologie et paramètres constitutifs

% d'occurrence > 50%

- Micropolluants :

% d'occurrence > 5 %

Données disponibles : RCS de 2016 à 2018

Classement des substances par taux de quantification :

Paramètre	Taux de quantification
Température de l'Eau ; pH ; Conductivité à 25°C ; Oxygène dissous ; Taux de saturation en oxygène	100%
Magnésium ; Calcium ; Sodium ; Potassium ; Baryum ; Chlorures ; Sulfates ; Silicates ; Turbidité Formazine Néphélométrique	
Hydrogénocarbonates ; Nitrates ; Carbone Organique ; Matières en suspension ; Orthophosphates ; Phosphore total ; DBO5	
Cuivre ; Uranium ; Fer ; Lithium ; Vanadium	80 % – 100 %
Metformine	

Classement des substances par taux de quantification :

Paramètre	Taux de quantification
Ammonium ; Nitrites	
Chlorophylle a ; Phéopigments	50 % - 80 %
Manganèse ; Aluminium ; Arsenic ; Titane ; Cobalt ; Bore ; Sélénium	
AMPA ; Irbesartan ; Gabapentine ; Caféine ; Tramadol ; Carbamazepine	

Classement des substances par taux de quantification :

Paramètre	Taux de quantification
Zinc ; Nickel	
Benzo(b)fluoranthène ; Naphtalène ; Benzo(g,h,i)pérylène ; Indéno(1,2,3-cd)pyrène ; Benzo(k)fluoranthène	20 % - 50 %
Sotalol ; Glyphosate ; Hydrochlorothiazide ; n-Butyl Phtalate ; O-Demethyltramadol ; Paracetamol ; Oxazepam ; Nicotine ; Metolachlor ESA ; EDTA ; Acebutolol ; Cotinine ; Diclofenac ; Métolachlore total ; Acide niflumique ; Methanal	
Sulfamethoxazole ; Ibuprofene ; Bisphenol A ; Diflufenicanil ; Phosphate de tributyle ; Metolachlor OXA ; Acide perfluoro-n-hexanoïque ; Propyzamide ; fosetyl-aluminium ; Carbendazime	< 20 %

Sélection des substances :

Sélection des substances pour l'étude de validation

⇒ 77 substances répondant aux critères de sélection

- pH, Conduc, O₂, T
- NH₄, NO₂, NO₃, NKJ, PO₄, P_{tot}, COD, DBO₅, MES, Turbidité, silicates, chl a et phéopigments
- Ions : Ca, Mg, K, Na, Cl, SO₄, HCO₃
- Métaux
- Pesticides
- Pharmaceutiques
- HAP
- Divers organiques

Combien ?

Recommandation : 8-12 % pour une étude de validation initiale avec un minimum de 8 (Eurachem 2019)

Lesquelles ?

- Groupement des stations en considérant la composition chimique et la distribution des micropolluants

Utilisation de la classification ascendante hiérarchique (CAH) pour grouper les stations

- Critères de sélection parmi les groupes pré-définis :

- Types de cours d'eau (très petit à grand fleuve)
- Types de prélèvement (à gué, pont, berge, composite)

Données historiques : 2016 - 2018

– 400 stations RCS réparties sur le bassin Rhône Méditerranée



35 stations à sélectionner (8%)

– En général entre 2 à 24 prélèvements par an selon les paramètres et les stations

– 77 paramètres sélectionnés

– environ 12 400 analyses

Méthodes statistiques exploratoires utilisées :

Analyse en composante principale –ACP

- Structure des variables et corrélations entre paramètres

Classification hiérarchique ascendante – CAH

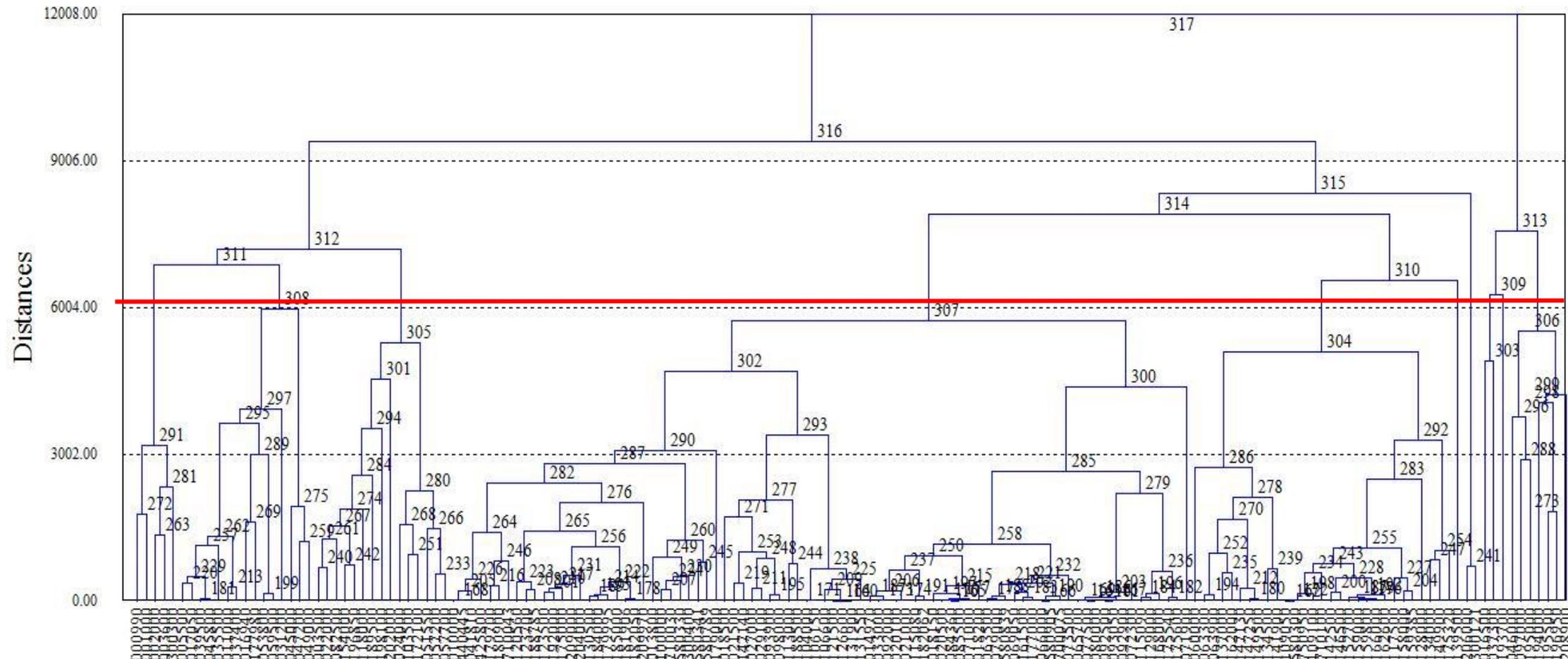
- Regroupement des stations par similarité de composition chimique

Arbre de Classification

CAH –
 159
 Stations



10 classes



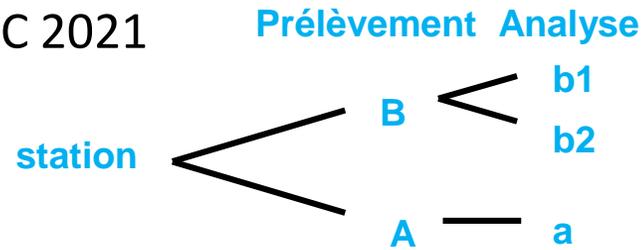
Classe	Effectif	nombre de stations retenues	nombre de stations temporelles	caractéristiques
1	2	2	1	- très enrichies en difflufenicanil, - enrichies en HAP, Co, Glyphosate, sulfamethoxate
2	1	1	1	- très enrichies en métolachlore et HAP - enrichies en NH ₄ , NO ₂ , HCO ₃ , Ca, Glyphosate, AMPA, tramadol, ibuprofène, acide perfluoro, acide niflumique, O-demethyltramadol
3	29	6	3	- enrichies en pH, SO ₄ , Mg, U, Se, Li, naphtalène, méthanal, paracetamol - pauvre en HCO ₃ , NO ₃ , COD, Chla, pheopig., V, acide niflumique
4	1	1	0	- très enrichies en turbidité, MES, U, méthanal - enrichies en naphtalène
5	5	2	1	- très enrichies en Al, Fe, Mn, Ti, Ba - enrichies en As, Li, DBO ₅ , pheopig. - pauvre en pH Ca, HCO ₃ , O ₂
6	15	6	2	- très enrichies en T, carbendazine, métolachlore ESA/EXO, propizamide, butyl phtalate - enrichies en NO ₃ , COD, V - pauvre en O ₂ , PO ₄ , paracetamol, nicotine

Classe	Effectif	nombre de stations retenues	nombre de stations temporelles	caractéristiques
7	15	6	2	- très enrichies en SiO ₃ , As, nicotine, bisphenol a - enrichies en DBO ₅ , NH ₄ , NO ₂ , Ptotal, Chla, pheopig., paracetamol, sotalol, caféine, metformine
8	7	4	2	- très enrichies en Ptotal, PO ₄ , K, B, Co, Zn, Ni, Cu, EDTA, AMPA, carbamazepine, diclofenac, ibuprofene, oxazepam, sotalol, sulfamethoxate etc. - enrichies en NH ₄ , NO ₂ , Ca, COD, glyphosate, V, nicotine
9	82	6	3	- très enrichies en phosphate butyl, fosetyl Al - enrichies en acide perfluoro. - pauvre en T, SO ₄ , paracetamol, naphtalène, Mn, Ba, Ti, Li
10	2	1	0	- très enrichies en conductivité, Cl, Na, Mg - enrichies en Ca, K, SO ₄
Total	159	35	15	

Quelles stations ?

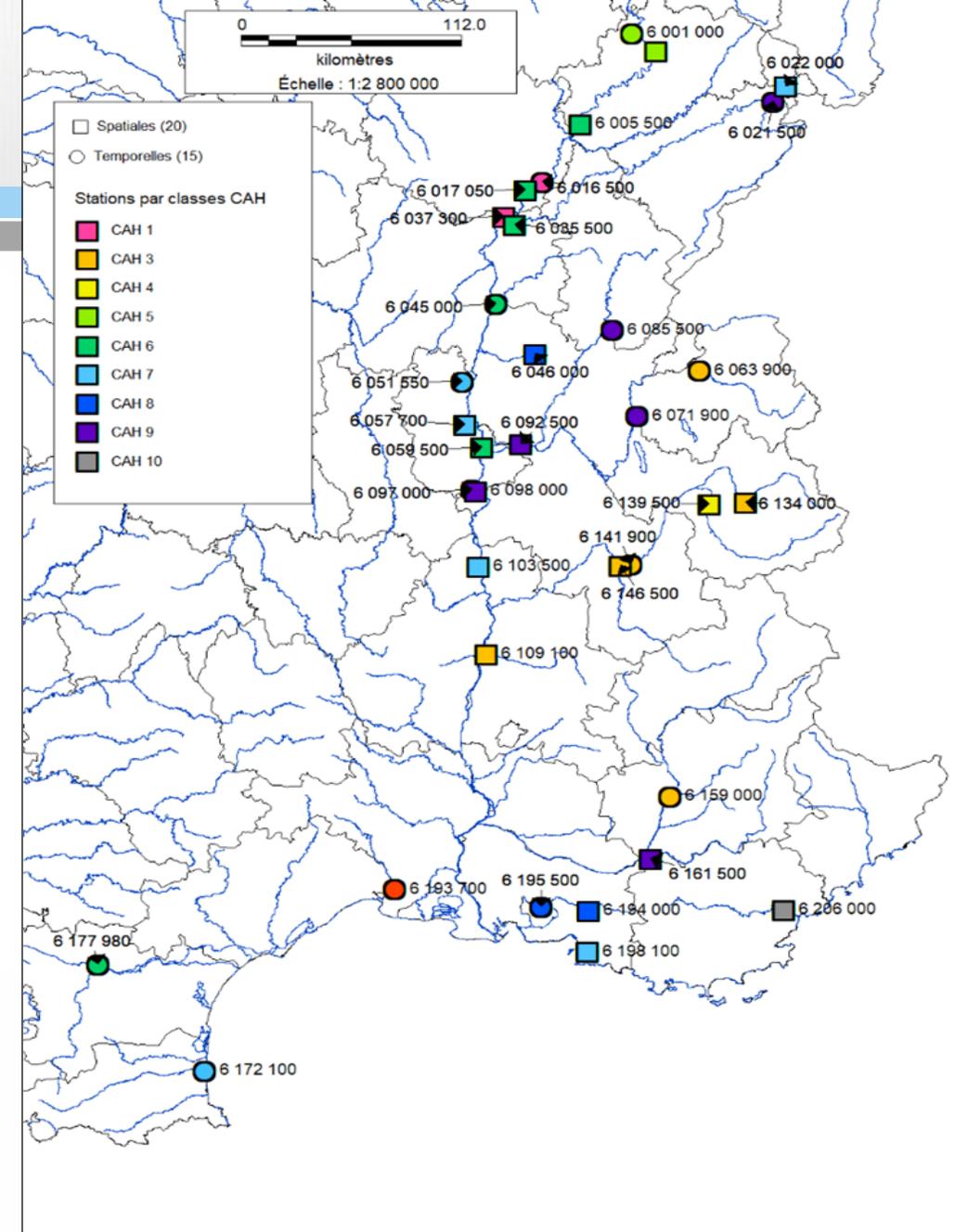
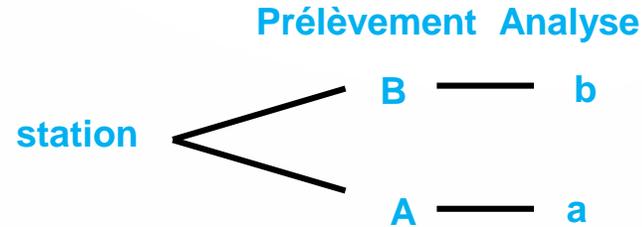
15 stations temporelles

- 12 fois par an : JANV – DEC 2021
- Plan déséquilibré



20 stations supplémentaires spatiales

- 1 fois par an : JUIN 2021
- Plan simple



Répartition des stations sélectionnées par types de cours d'eau

Type de cours d'eau	Très Grand	Grand	Moyen	Petit	Très Petit
Nb de stations sélectionnées	8	10	7	6	4
Nb théorique stations – répartition représentative du bassin	8	10	7	5	5

Dont 6 stations **avec échantillonnage composite**

Prestataires pour le prélèvement : CARSO

- 9 équipes sur le bassin RM

Prestataires pour l'analyse : CARSO

- Analyse des échantillons a, b1 et b2 si possible en conditions de répétabilité, au du moins le même jour

Exploitation des données : décomposition de la variance (s^2)

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

Plan simple

$$\text{avec } S_{\text{mesure}}^2 = S_{\text{prélèvement}}^2 + S_{\text{analyse}}^2$$

Plan déséquilibré

- Le conditionnement, la conservation et le transport des échantillons jusqu'au laboratoire est incluse dans le prélèvement
- Evaluation de la composante aléatoire uniquement de l'incertitude de mesure

Etude de validation	Recommandations Eurachem (2019)	Mise en application AERMC
Etape 4 : Estimation de l'incertitude de mesure et de la contribution de l'échantillonnage	<ul style="list-style-type: none"> • Analyse de variance (classique ou robuste) • Calcul type « range » 	RANOVA (analyse robuste de variance) Logiciel RANOVA (RCS UK)

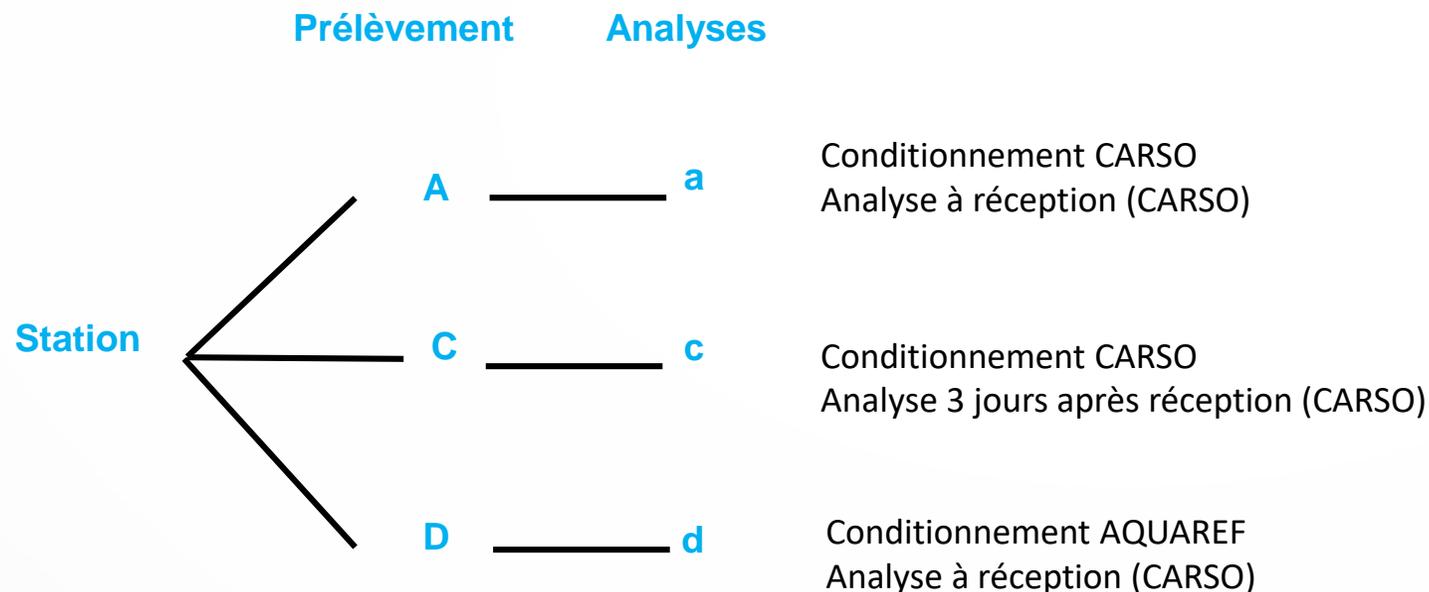
2. Etude sur l'influence de la température sur la stabilité des échantillons

- Etude en conditions réelles
 - sur le terrain par le prestataire CARSO
- Période de réalisation : entre juin et aout 2021
- Paramètres : les mêmes que l'étude incertitude
 - 77 paramètres moins 5 paramètres in situ → 72 paramètres
- Stations de mesure : 12 au total
 - un sous-échantillon de celles identifiées pour l'étude incertitude
 - stations contrastées et de composition chimique variables
 - stations situées au sud du bassin (région la + chaude)

Code station	Station de mesure	Mois de réalisation		
		juin-21	juil-21	août-21
06016500	OUCHE A ECHENON			T
06193700	VISTRE A ST-LAURENT-D'AIGOUZE	T		
06159000	DURANCE A LES-MEES			T
06109100	DROME A LIVRON-SUR-DROME			S
06177980	FRESQUEL A VILLEMUSTAUSOU		T	
06103500	CANCE A SARRAS 1		S	
06198100	HUVEAUNE A MARSEILLE 2			S
06172100	TET A STE-MARIE 2			T
06194000	RUISSEAU DE LUYNES A AIX-EN-PROVENCE		S	
06195500	ARC A BERRE-L'ETANG		T	
06161500	VERDON A VINON-SUR-VERDON 2	S		
06206000	ARGENS A ROQUEBRUNE-SUR-ARGENS 2	S		

Méthodologie générale

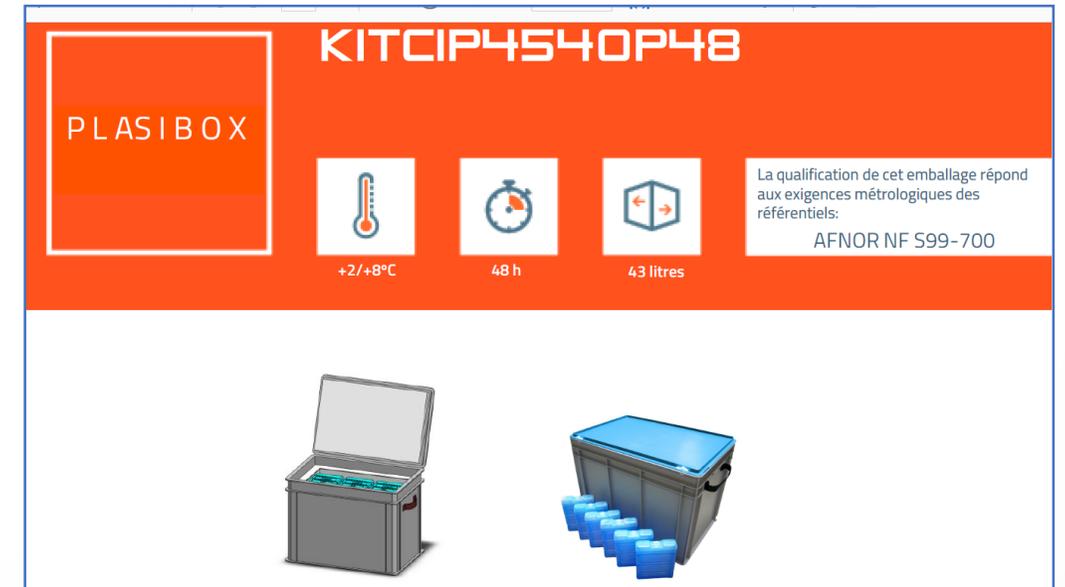
- Triple échantillonnage sur chaque station : même endroit et même jour



- Conservation de l'échantillon C dans les glacières
- Analyse des échantillons A et D (à réception) si possible en conditions de répétabilité, ou du moins le même jour

Conditionnement Aquaref : matériel fourni

- Matériel de réfrigération (enceintes + blocs eutectiques) ayant des performances thermiques conformes à la norme NF S 99-700, et respectant le profil de température sur 48 heures (annexe F n°ST-48-a)
- Thermo-boutons
- Protocole de confection d'une glacière type



Exemple de matériel de réfrigération

Dimensionnement matériel

- Matériel de réfrigération (enceintes + blocs eutectiques)
 - à sélectionner/optimiser au regard du nombre et de la capacité des flacons nécessaire à l'analyse des 72 paramètres
- Nbre thermo boutons : 1 par glacière

VISUEL	CARACTERISTIQUE	NBRE FLACONS /STATION/ 72 PARAMETRES
	PEHD 1L avec obturateur	
	PEHD 500mL avec obturateur	
	PEHD 250mL avec obturateur	
	PEHD 500ml SANS obturateur Avec bague de sécurité	
	Verre brun 1L	
	PET brun 500ml	
	Verre brun 100ml	
	Flacon vissé verre brun 40ml	
	PEHD 250ml avec obturateur	