

Incertitudes incluant l'échantillonnage

Bilan des études Aquaref – Eaux de surface

Nathalie Guigues & Bénédicte Lepot

Objectifs des études Aquaref sur les eaux de surface

Estimer l'incertitude de l'ensemble de la chaîne de mesure, incluant l'échantillonnage

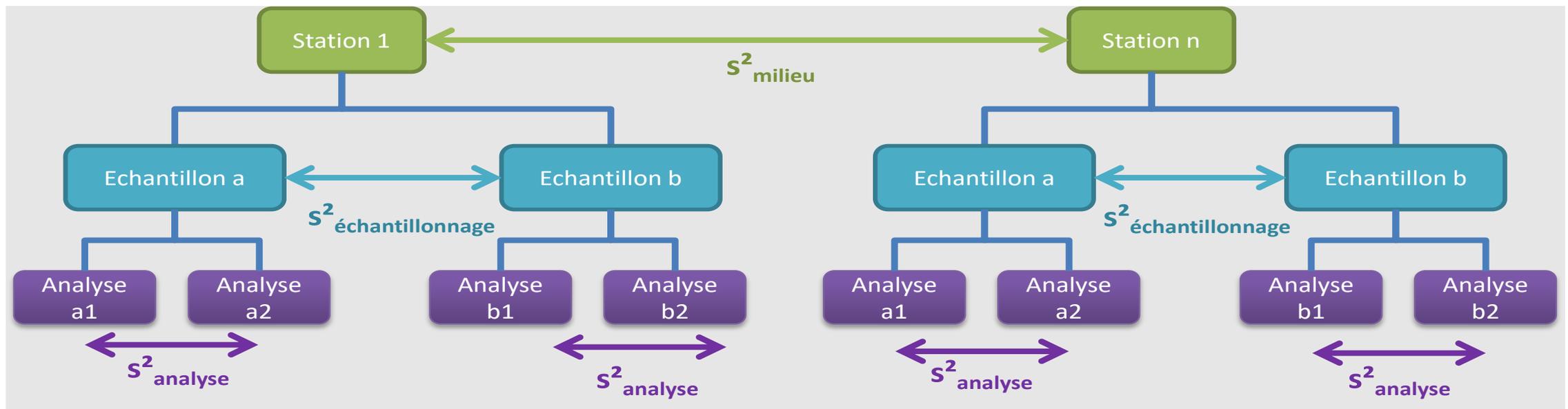
- Acquérir de la connaissance sur l'ensemble de la chaîne de mesure
- Evaluer l'adéquation des protocoles (prélèvement + analyse) mis en œuvre pour la surveillance de la qualité des cours d'eau
- Intégrer la variabilité spatiale et temporelle de la qualité de l'eau

Validation initiale : estimation **une fois** des composantes de l'incertitude de mesure en conditions de routine en **5 étapes** (Eurachem UfS, 2019) :

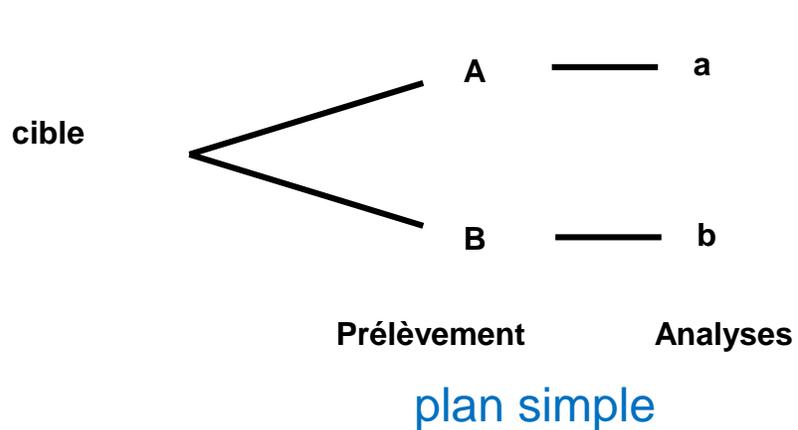
1. Définir les exigences sur la qualité de mesure (incertitude maximale acceptable)
2. Analyser le processus de mesure et identifier les points critiques
3. Concevoir et réaliser une étude de validation initiale
4. Estimer l'incertitude de mesure incluant l'échantillonnage
5. Juger de la pertinence et 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 ?)

Méthode empirique des doubles (Eurachem UfS, 2019)

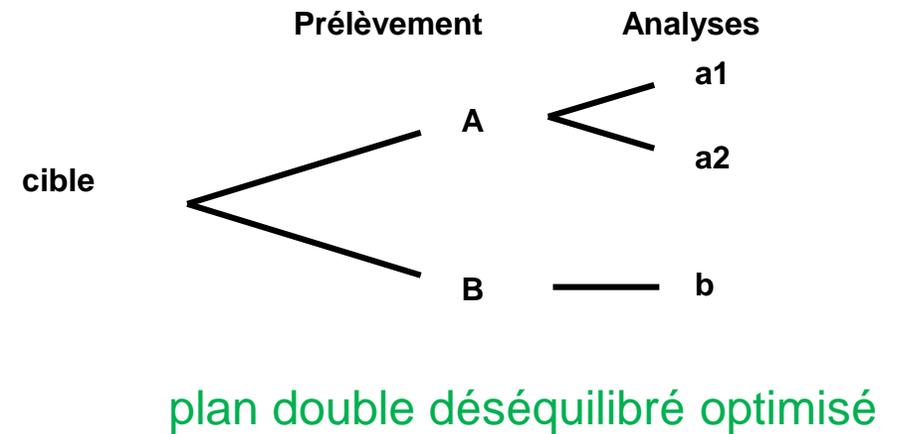
- Doubler les opérations d'échantillonnage et d'analyse
- Estimer les variances (s^2) de tout ou partie de la chaîne de mesure



Différentes déclinaisons possibles pour la méthode des doubles échantillons :



Variances mesure et milieu



Variances mesure (contribution échantillonnage et analyse) et milieu

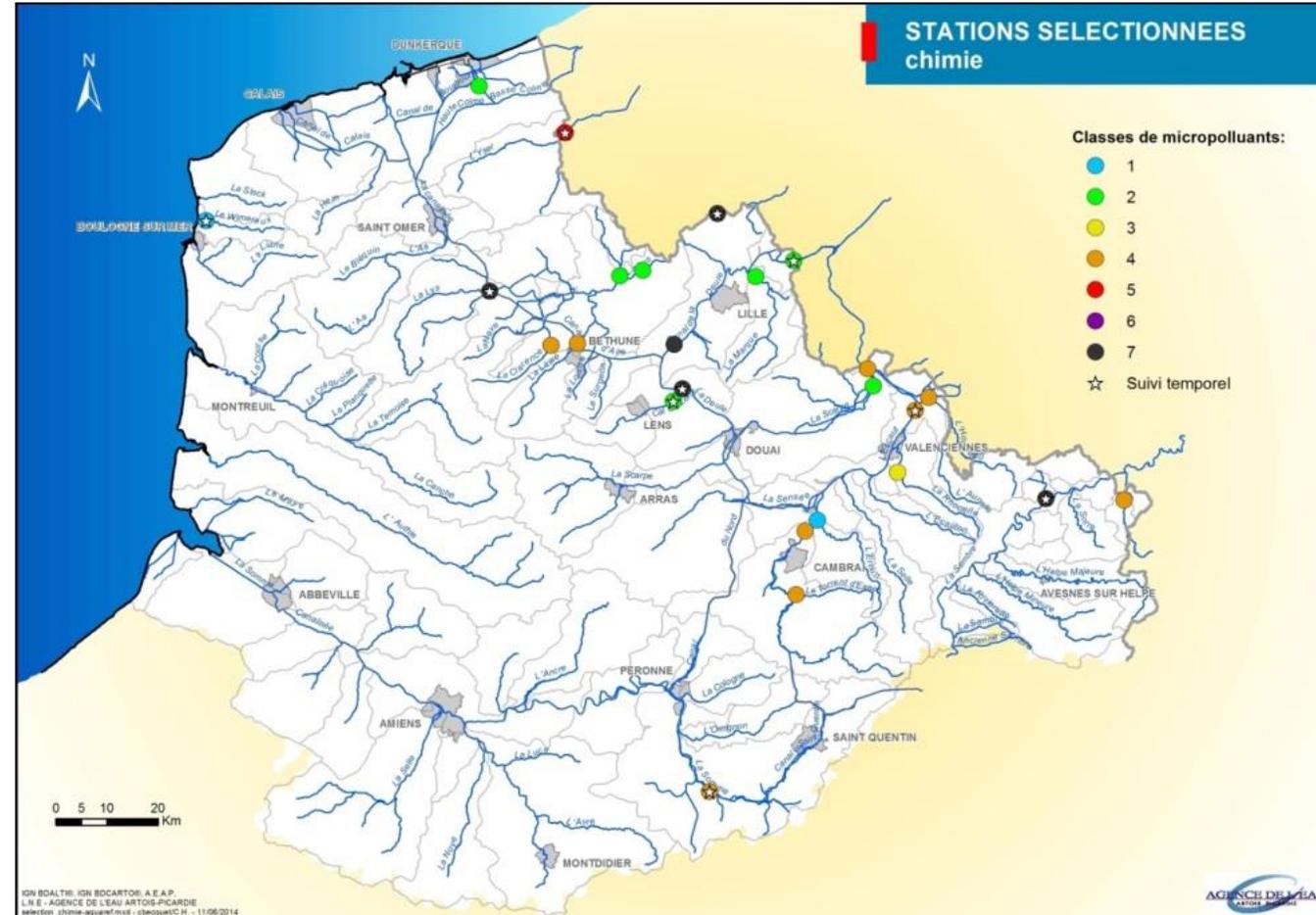
Bassin Artois Picardie (2013-2015)

- Prélèvement du pont à 80%
- Majorité de cours d'eau canalisés
- Pressions industrielles et agricoles
- 1 prestataire

Plan d'expérience

- 2 campagnes « spatiales » - 25 stations - **plan simple**
- 5 campagnes « temporelles » - 12 stations – **plan simple et plan double déséquilibré**
- Substances : in situ, macropolluants, ions constitutifs, **métaux (5), pesticides (5) HAP (3)**

12% nb stations



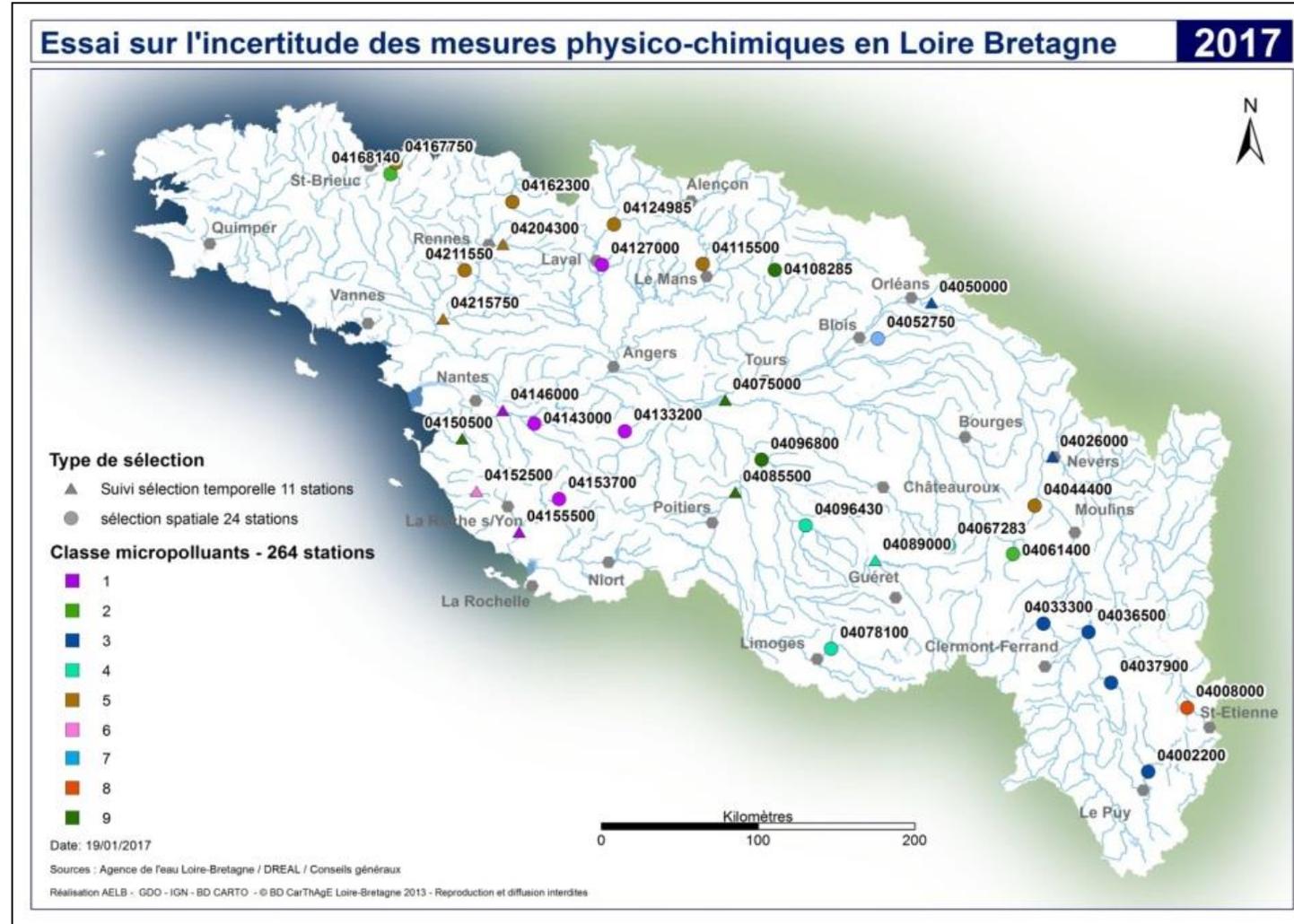
Bassin Loire Bretagne (2016-2018)

- Prélèvement à pied à 80%
- Pressions agricoles
- Plusieurs prestataires

Plan d'expérience

- 1 campagne « spatiale » - 35 stations - **plan simple**
- 7 campagnes « temporelles » - 11 stations- **plan double déséquilibré**
- Substances : in situ, macropolluants, ions constitutifs, **métaux (8)**, **pesticides (28)**

8% nb stations



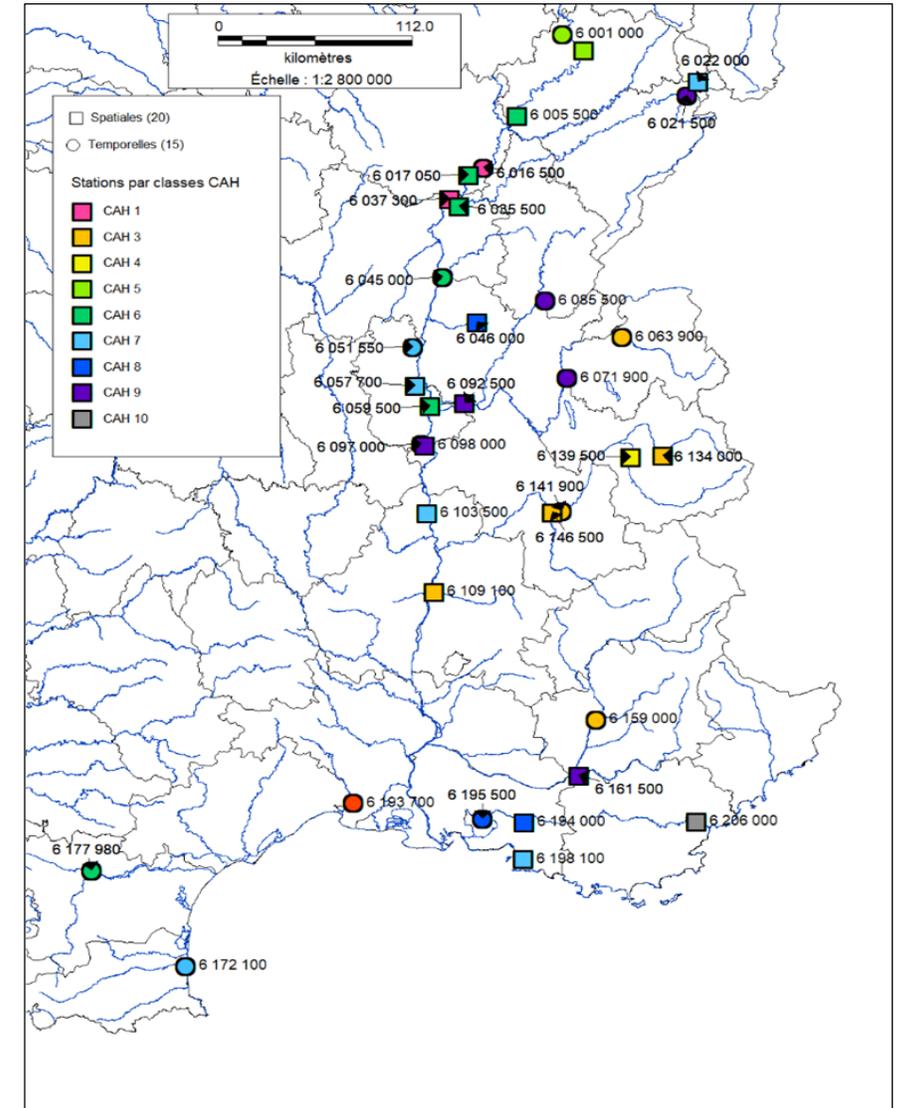
Bassin Rhône Méditerranée (2020-2022)

- Prélèvement à pied à 80%
- Echantillons composites
- Pressions agricoles & urbaines & industrielles
- 1 prestataire

Plan d'expérience

- 1 campagne « spatiale » - 35 stations - **plan simple**
- 12 campagnes « temporelles » - 15 stations - **plan double déséquilibré**
- Substances : in situ, macropolluants, ions constitutifs, métaux (16), pesticides (9), pharmaceutiques (18), HAP (5), divers organiques (5)

8% nb stations



Traitement statistique : analyse de variance (logiciel RANOVA 3)

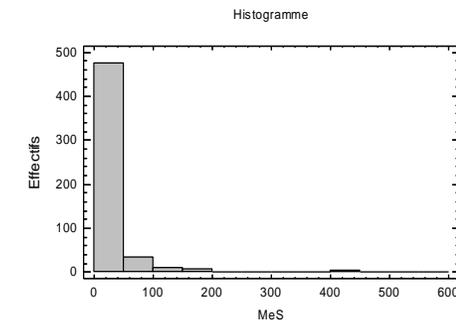
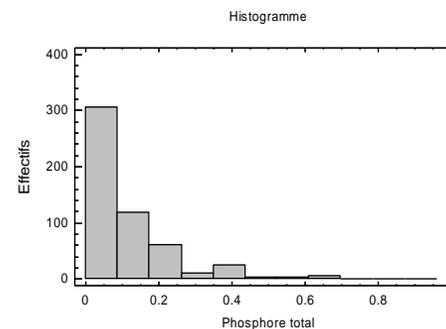
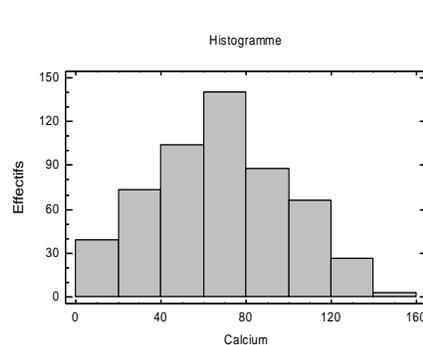
Classique (ANOVA)

- hypothèse de distribution des données selon une loi (pseudo) normale
- homogénéité des variances et élimination des valeurs aberrantes

Robuste (RANOVA)

- pas d'hypothèse sur la distribution des données
- homogénéité des variances non indispensable et données extrêmes incluses mais pondérées

Alternative pour des incertitudes élevées : ANOVA classique sur les données log-transformées et estimation d'un facteur d'incertitude (FU)



- Paramètres en commun sur les 3 bassins
- Campagnes temporelles
- ANOVA robuste

AEAP : concentrations plus fortes en nutriments azotés

Paramètre	AEAP	AELB	AERMC
Calcium	1.3%	2.9%	3.1%
Silice	2.8%	9.5%	2.7%
Phosphates	1.9%	5.5%	7.1%
Carbone organique	6.7%	7.7%	11%
Nitrate	5.2%	2.9%	3.3%
Ammonium	7.9%	21%	22%
Nitrite	3.0%	25%	-
MES	30%	15%	27%
Turbidité	20%	49%	29%

- Paramètres en commun dans les 3 bassins
- Campagnes temporelles
- ANOVA robuste

Paramètre	AEAP	AELB	AERMC
Arsenic	8.5%	7.0%	5.3%
Nickel	8.2%	7.3%	6.0%
Cuivre	14%	21%	11%
Zinc	22%	12%	33%

- Limites de l'ANOVA robuste pour des distributions asymétriques moyennes à fortes
- En général quand $U > 20\%$, il y a une erreur importante sur l'estimation de l'incertitude U par ANOVA robuste
- Alternative : Facteur d'incertitude rendant compte de l'asymétrie des données pour les paramètres :

	AEAP	AELB	AERMC
Majeurs	MES, Turbidité DCO	MES, Turbidité NH4, NO2	MES, Turbidité NH4, NO2
Chlorophylle	Chla, phéop.	Chla, phéop.	NC
Métaux	Zn	Al, Mn, Cu, Cr	Al, Fe, Mn, Cu, Se, Ti, Zn
HAP	BaP, Fluoranthène	NC	Benzo (b) fluoranthene, Benzo (ghi) pérylène, indeno (1,2,3-cd)pérylène
Pesticides	Chlortoluron 24 MCPA, 24D	Glyphosate, DEA, atrazine, Bentazone, mecoprop, Propiconazole boscalid	Tous sauf 1 (métolachlore OXA)
Pharmaceutiques	NC	NC	Tous sauf 1 (carbamazépine)

- Premières comparaisons à l'échelle de 3 bassins pour les paramètres en commun et pour les campagnes temporelles
 - ➔ A compléter (prévu en 2024)
- Incertitudes du même ordre de grandeurs, quelque soit le niveau de concentration, pour : **calcium, silice, carbone organique, nitrates, phosphates, arsenic, nickel**
- Incertitudes parfois supérieures à 20% pour : **MES, turbidité, ammonium, nitrites, cuivre, zinc**
 - | Approche par facteur d'incertitudes pour rendre compte de la distribution asymétrique pour ces composés
- Effet possible du niveau de concentration sur les incertitudes pour : **ammonium, nitrites (AEAP >> AELB, AERMC)**