

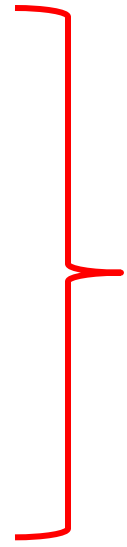
# Méthodologie de traitement des données

N. Guigues (LNE) et B. Lepot (INERIS)

## Taux d'occurrence :

- Paramètres physico-chimiques : > 89 %
- Substances de l'état chimique et de l'état écologique :  
entre 14 % et 100 %

- Chlortoluron 14 %
- Naphtalène 20 %
- Isoproturon 21 %
- Cadmium 22%
- Plomb 29 %
- 2,4-D 37 %



**Nombre de données potentiellement insuffisant pour le traitement statistique**

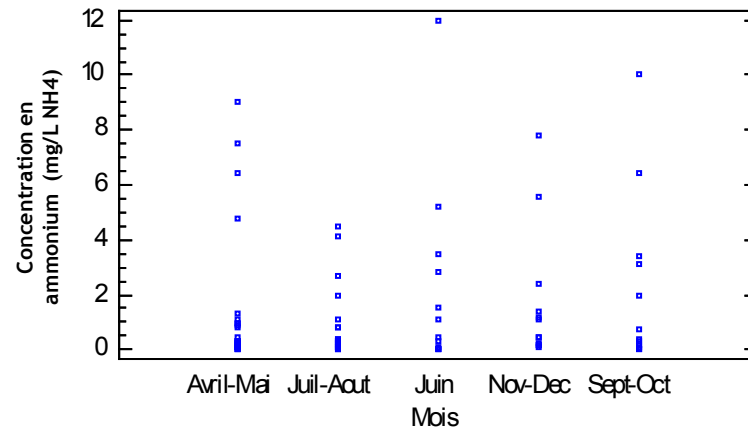
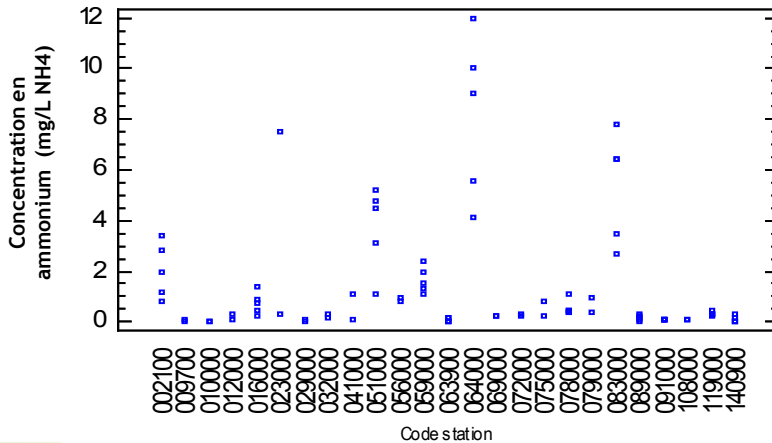
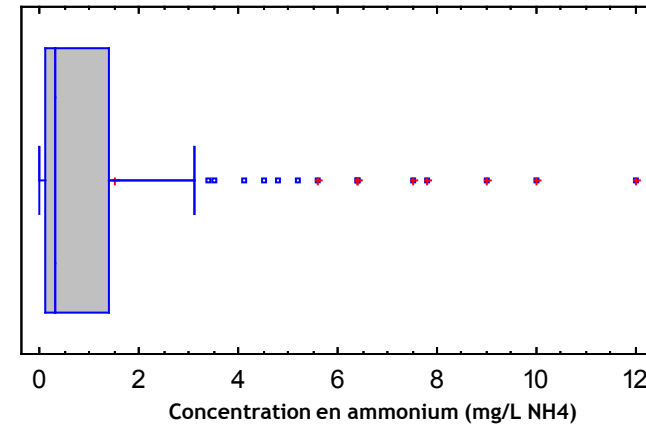
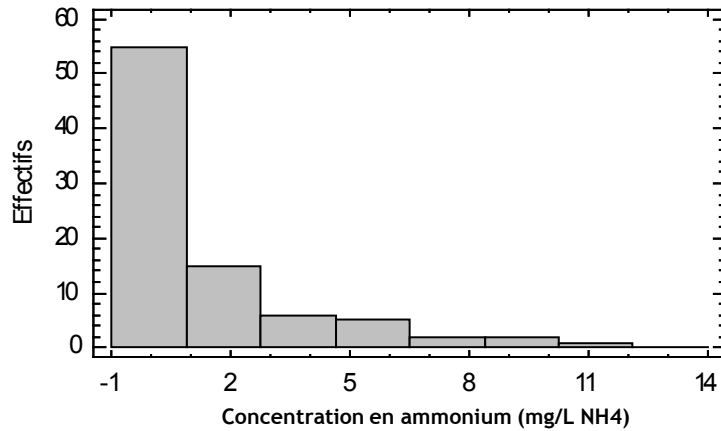
## Analyse descriptive pour :

- Données des prélèvements Aquaref  
Distribution des données
- Différences entre les prélèvements AEAP et Aquaref  
Identification des valeurs extrêmes

## Analyse descriptive inclut :

- Histogramme de distribution
- Diagramme de boîte à moustaches
- Répartitions par station et par campagne

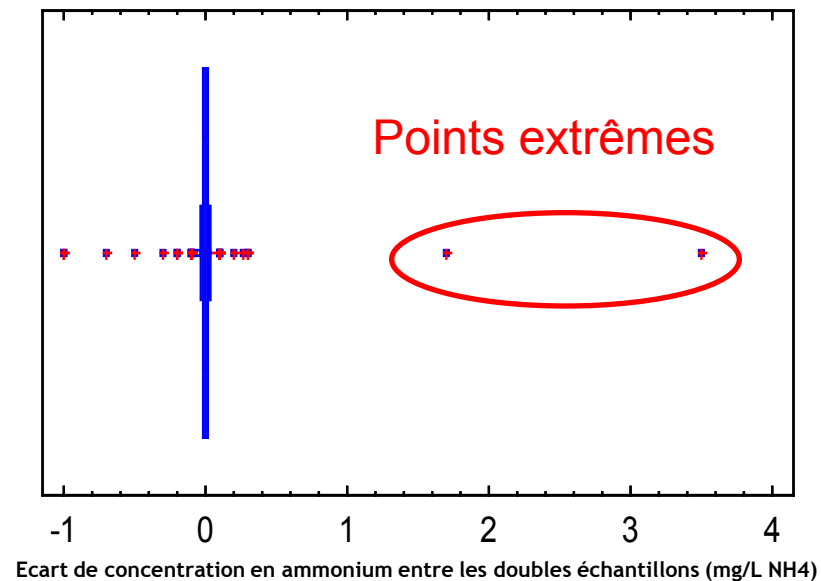
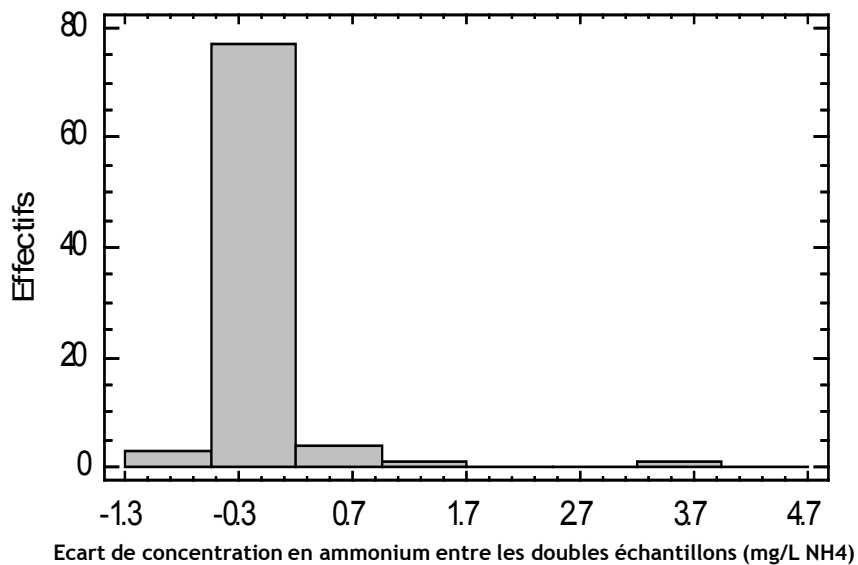
# Exemple de l'ammonium – prélèvements Aquaref



# Bilan statistique pour l'ammonium :

Campagne	Nombre de données	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation	Valeur minimum	Valeur maximum	Etendue
<b>Sept-Oct</b>	12	2.22	3.13	141%	0.02	10	9.98
<b>Nov-Dec</b>	12	1.76	2.45	140%	0.09	7.8	7.71
<b>Avril-Mai</b>	25	1.46	2.54	173%	0.03	9	8.97
<b>Juin</b>	12	2.26	3.49	154%	0.02	12	11.98
<b>Juil-Aout</b>	25	0.78	1.24	159%	0.01	4.5	4.49
<b>Toutes campagnes</b>	86	1.52	2.49	163%	0.01	12	11.99

# Ecarts de concentration entre les doubles échantillons :



## Décomposition de la variance $u^2$ :

$$u_{\text{globale}}^2 = u_{\text{mesure}}^2 + u_{\text{variabilité milieu}}^2$$

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

## Analyse de variance robuste : logiciel RANOVA2 (RCS)

➔ Permet d'inclure les données extrêmes en les pondérant

## Exemple pour l'ammonium

Ammonium	Toutes campagnes		Nombre de données : 28	
<b>Moyenne robuste (mg/L NH4)</b>	0.33817			
	<u>Milieu</u>	<u>Echantillonnage</u>	<u>Analyse</u>	<u>Mesure</u>
<b>Ecart type (mg/L NH4)</b>	0.27372	0.0053221	0.0065556	0.0084439
<b>% de la variance globale</b>	99.90	0.04	0.06	0.10
<b>Incertitude élargie relative (k = 2)</b>		3.15	3.88	4.99
<b>Contribution à l'incertitude de mesure</b>		40 %	60 %	



**Rapport entre la variance de la mesure et la variance globale : 0.10 %**

**Incertitude de mesure relative élargie (k = 2) : 5.0 %**

**Contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure : 40 %**



# Application de la méthodologie de traitement des données à l'ensemble des paramètres et substances sélectionnées

- Toutes stations et toutes campagnes
- 12 stations – 5 campagnes
- 25 stations – 2 campagnes

# Résultats

N. Guigues (LNE) et B. Lepot (INERIS)

# Pré-requis

## Blancs terrain réalisés en juin 2015

- Conformément au protocole défini dans la norme FD T90-524
- Stations 59000 (Equipe A) et 12000 (Equipe B).

Les résultats confirment l'absence de contamination en métaux, pesticides et HAP

# Résultats

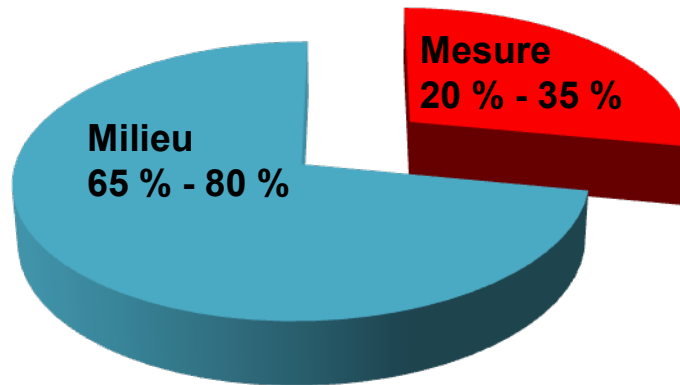
- Rapport entre la variance de la mesure et la variance globale (**R**)
- Incertitude de mesure (prélèvement et analyse) (**U**)
- Contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure

Paramètre	Incertitude de mesure relative élargie (k = 2)	Contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure	Rapport de la variance mesure sur la variance globale
BaP	> 60 %		> 20 %
Fluoranthène			10 %– 20 %
Chlorophylle a		analyse	
phéopigments	30 %– 70 %		5 %– 10 %
Zn			
MES			
Turbidité		échantillonnage	
Chlortoluron*	10 %– 30 %		
2,4 D*			
2,4 MCPA*		-	1 %– 5 %
DBO5			
DCO			
Azote Kjeldhal			
Naphtalène*	5 %– 20 %	-	
Cuivre			
Arsenic			
Diuron*			
Nickel			
Phosphore total			
COT			
COD			
Ammonium	4 %– 10 %		< 1 %
Sodium			
Nitrates			
Isoproturon*			
Cadmium*			
Silicates dissous			
Phosphates			
Nitrites	< 5 %		
Potassium			
Magnésium			
Sulfates		analyse et échantillonnage	
Chlorures			
Calcium			

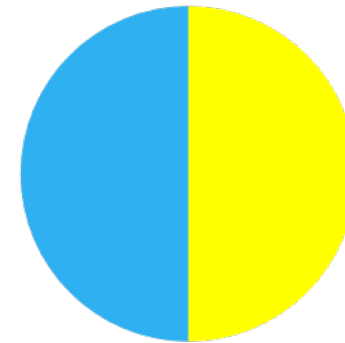
# BaP

## A l'échelle du bassin AEAP

### Variabilité entre la mesure et le milieu



### Incertitude de mesure 84 % – 104 %



■ Analyse ■ Echantillonnage

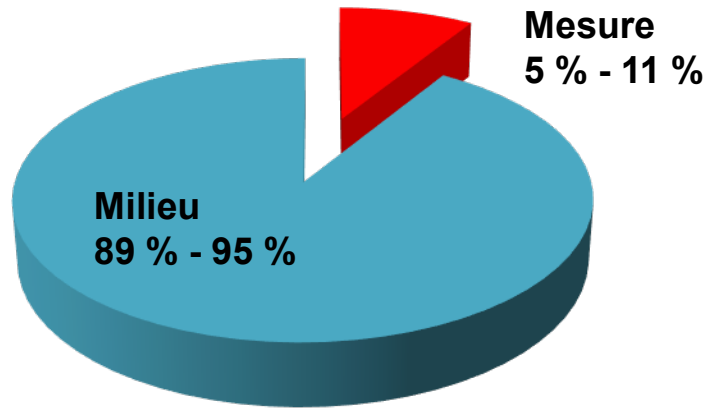
## A l'échelle de la station

Station	Moyenne robuste ( $\mu\text{g/L}$ )	U mesure (k=2) %	R - Variabilité mesure sur variabilité globale
78000	0.0136	34 %	9 %
51000	0.0016	110 %	36 %
119000	0.0073	124 %	62 %

# Zinc

## A l'échelle du bassin AEAP

### Variabilité entre la mesure et le milieu



### Incertitude de mesure 33 % – 64 %



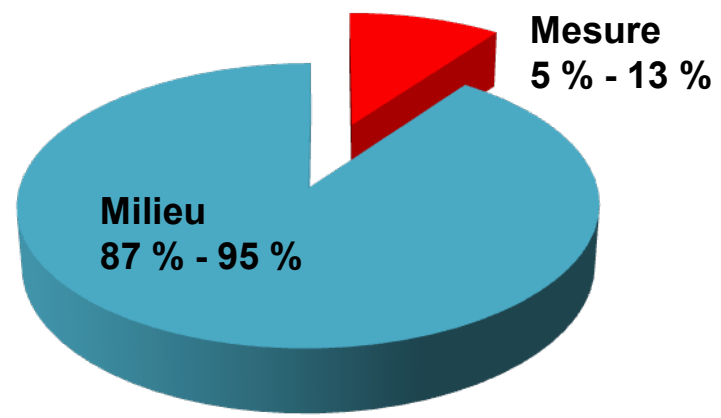
## A l'échelle de la station

Station	Moyenne robuste ( $\mu\text{g/L}$ )	U mesure (k=2) %	R - Variabilité mesure sur variabilité globale
119000	18.52	55%	19%
89000	2.3	78%	37%
78000	19.05	94%	38%

# Chlorophylle a

## A l'échelle du bassin AEAP

### Variabilité entre la mesure et le milieu



### Incertitude de mesure 37 % - 71 %



## A l'échelle de la station

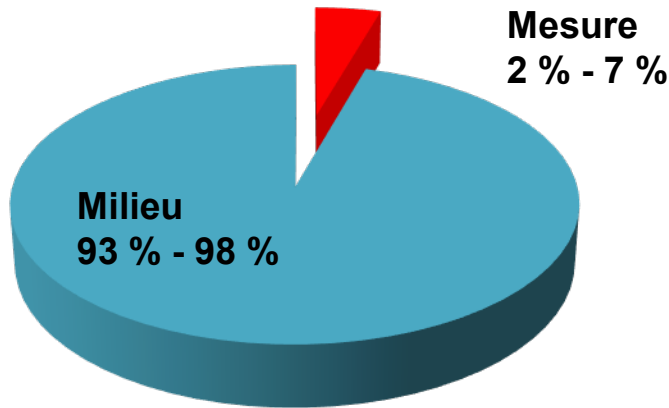
Station	Moyenne robuste (µg/L)	U mesure (k=2) %	R - Variabilité mesure sur variabilité globale
51000	8.7	50%	3%
63900	12.4	80%	31%
119000	2.9	91%	65%



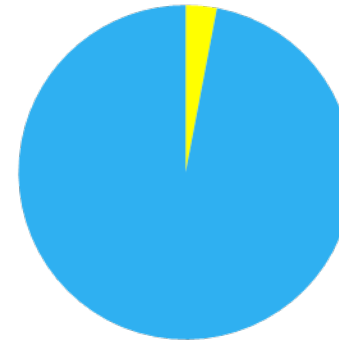
# Turbidité

## A l'échelle du bassin AEAP

### Variabilité entre la mesure et le milieu



### Incertitude de mesure 17 % - 30 %



■ Analyse ■ Echantillonnage

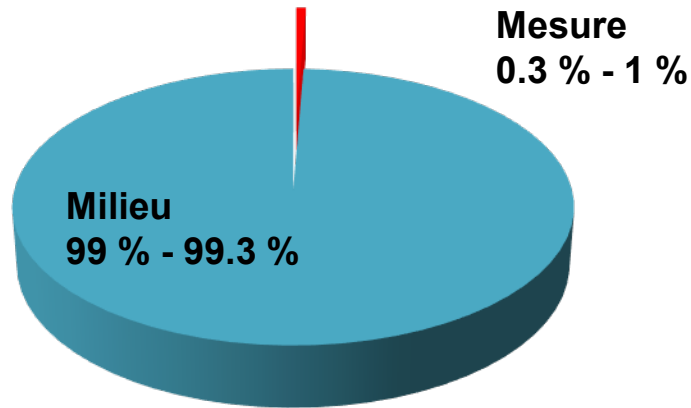
## A l'échelle de la station

Station	Moyenne robuste (µg/L)	U mesure (k=2) %	R - Variabilité mesure sur variabilité globale
78000	7.8	26%	5.7%
119000	4.9	31%	18%
63900	18.3	24%	98%

# COD

## A l'échelle du bassin AEAP

### Variabilité entre la mesure et le milieu



### Incertitude de mesure 5.6 % – 7.5 %



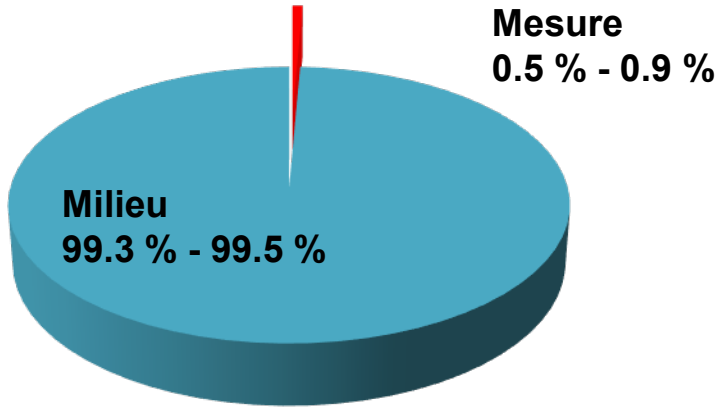
## A l'échelle de la station

Station	Moyenne robuste ( $\mu\text{g/L}$ )	U mesure (k=2) %	R - Variabilité mesure sur variabilité globale
78000	2.9	3.3%	6.6%
64000	6.5	14%	11%

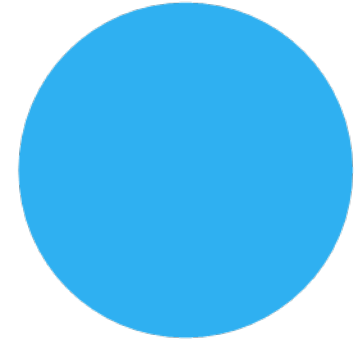
# Nitrites

## A l'échelle du bassin AEAP

### Variabilité entre la mesure et le milieu



### Incertitude de mesure 2.9 % – 3.2 %



■ Analyse ■ Echantillonnage

## A l'échelle de la station

Station	Moyenne robuste (µg/L)	U mesure (k=2) %	R - Variabilité mesure sur variabilité globale
91000	0.1	5.4%	0.46%
89000	0.3	3.2%	0.53%
83000	1.2	9.5%	3.1%

# Conclusion – A l'échelle du bassin

- Protocoles d'échantillonnage et d'analyse adaptés pour l'ensemble des paramètres et des substances sélectionnées
  - à l'exception du BaP ( $R > 20 \%$ )
  - vigilance pour chlorophylle a, phéopigments et fluoranthène ( $12 \% < R < 17 \%$ )
- Incertitude de mesure relative élargie ( $k=2$ )

<b>40% &lt; U &lt; 100%</b>	<b>BaP, fluoranthène, chlorophylle a et phéopigments</b>
20% < U < 40%	MES, turbidité et zinc
10% < U < 20%	DCO, DBO5, Azote Kjeldhal, cuivre, naphthalène et pesticides

# Conclusion – A l'échelle du bassin

- Contribution de l'échantillonnage

> 65 %	NO <sub>2</sub> , Turbidité, Ca, NO <sub>3</sub> Fluoranthène
35 % < x ≤ 65%	NH <sub>4</sub> , NTK, P <sub>tot</sub> , MES, COT, DBO <sub>5</sub> , SO <sub>4</sub> , Na, silicates As, Cu, Zn, BaP, Isoproturon
≤ 35%	PO <sub>4</sub> , COT, DCO, Cl chlorophylle a, phéopigments, Mg, K Ni, 2,4-MCPA

# Recommandations

- Améliorer la maîtrise des sources d'erreur et diminuer l'incertitude de mesure
  - Paramètres physico-chimiques : nitrites, calcium, chlorophylle a, phéopigments et turbidité
  - Micropolluants : BaP, fluoranthène et zinc

# Recommandations

## Etape d'échantillonnage

- Nitrites
  - Remplir les flacons à ras bord afin de limiter l'oxydation des nitrites pendant le transport
- Calcium
  - Acidifier afin de limiter la précipitation du calcium pendant le conditionnement et le transport
- Turbidité
  - Paramètre non conservatif, mesure à réaliser sur site

## Etape d'analyse

- Chlorophylle a et phéopigments
  - Filtration sur site afin de diminuer la contribution analytique sur l'incertitude de mesure (de l'ordre de 65%) – paramètre photosensible

# Recommandations

BaP, Fluoranthène et zinc :

- Substances ayant une affinité pour les matières en suspension



Attention à l'étape de distribution lors du remplissage des flacons !

- Substances sensibles aux risques de contamination (ambiance, matériel) durant le processus (prélèvement et analyse).