

Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE

Application : Bassin Loire Bretagne

N. Guigues (LNE), B. Lepot (INERIS)
J. Durocher, I. Schultz (AELB)



Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Résultats de l'étude



Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Résultats

1. Effet Prestataire

2. A l'échelle de la station sur le bassin Loire Bretagne

3. A l'échelle du bassin Loire Bretagne

Effet Prestataire

Objectifs

- Evaluer l'effet préleveur et l'effet laboratoire du fait de la multiplicité des prestataires
- Savoir si les données issues de cette étude peuvent être agrégées.

Effet préleveur :

Lieu :

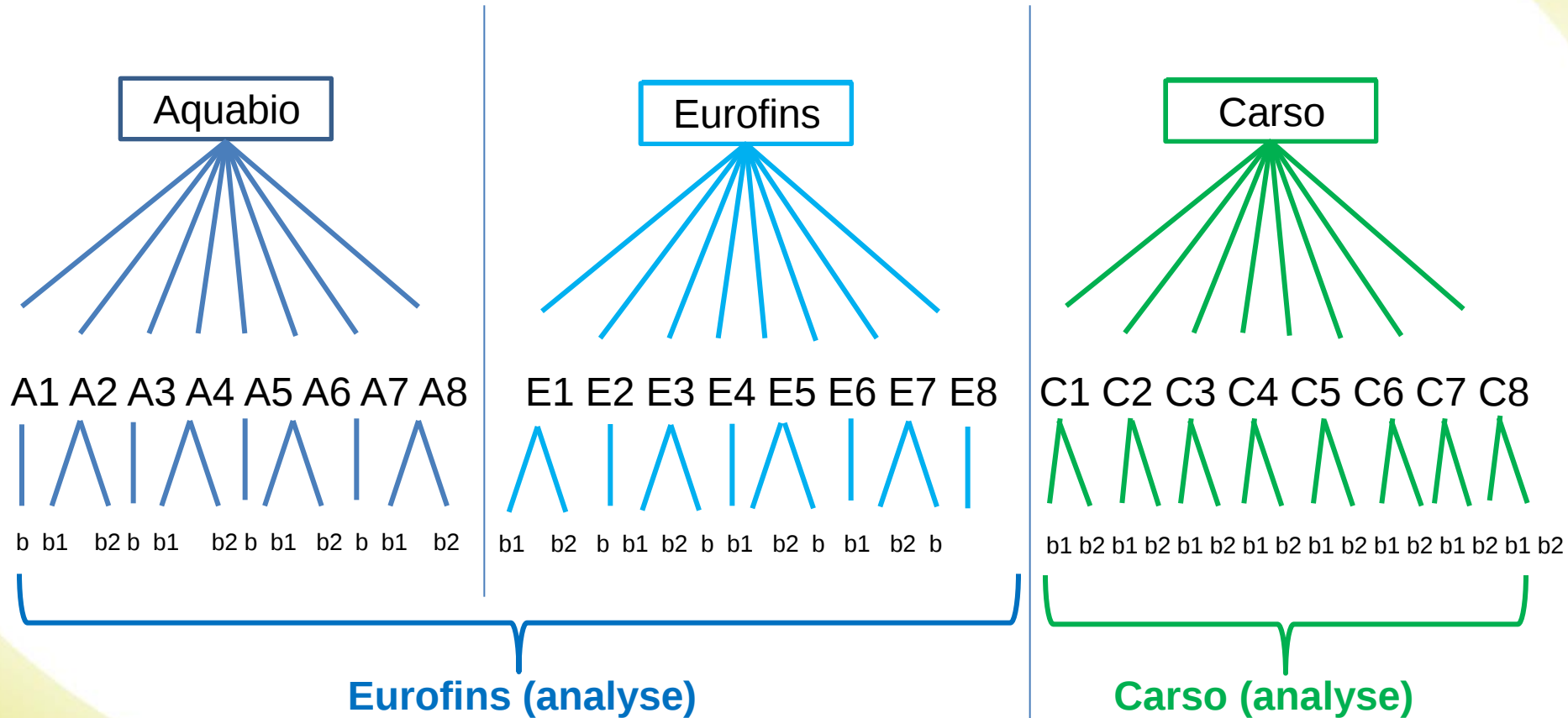
- le Bourillon à Marcilly en Vilette

Date :

- Le 21/09/2017



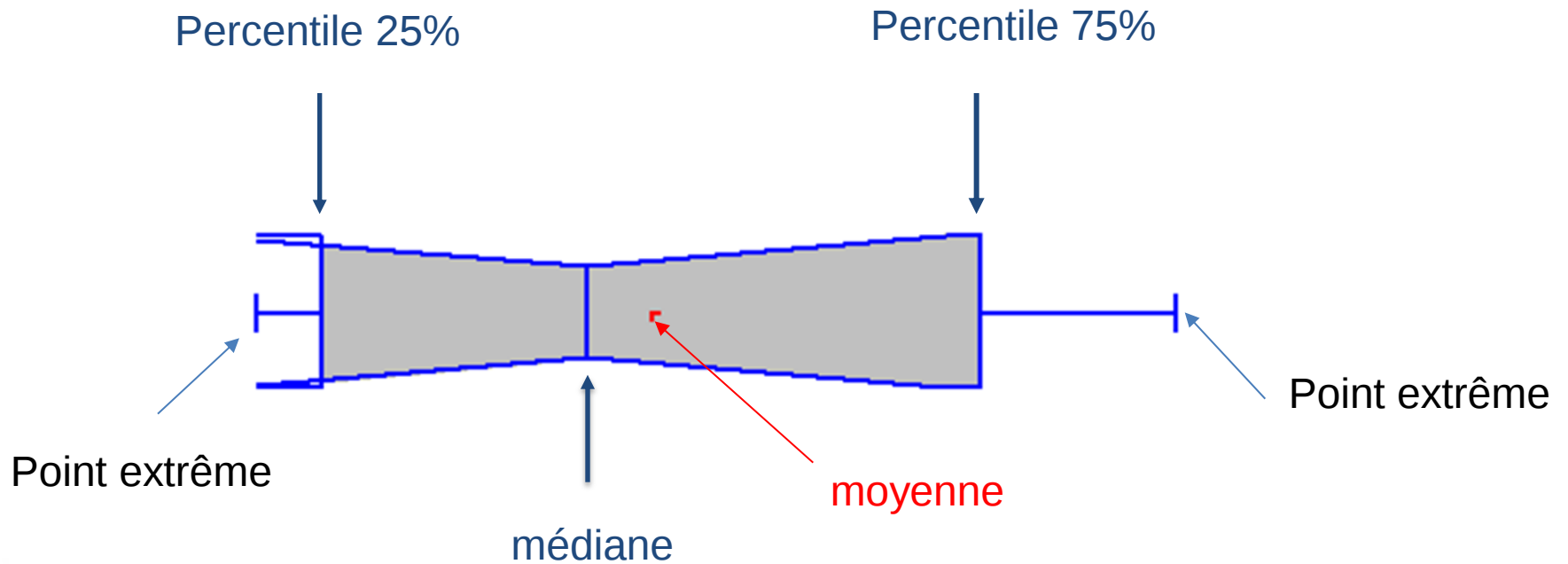
3 Prestataires Prélèvements – le Bourillon



Résultats

- Paramètres physico-chimiques de terrain
(mesures in situ)
- Paramètres analysés au laboratoire

Boite à encoches



Encoches : écart-type robuste autour de la médiane

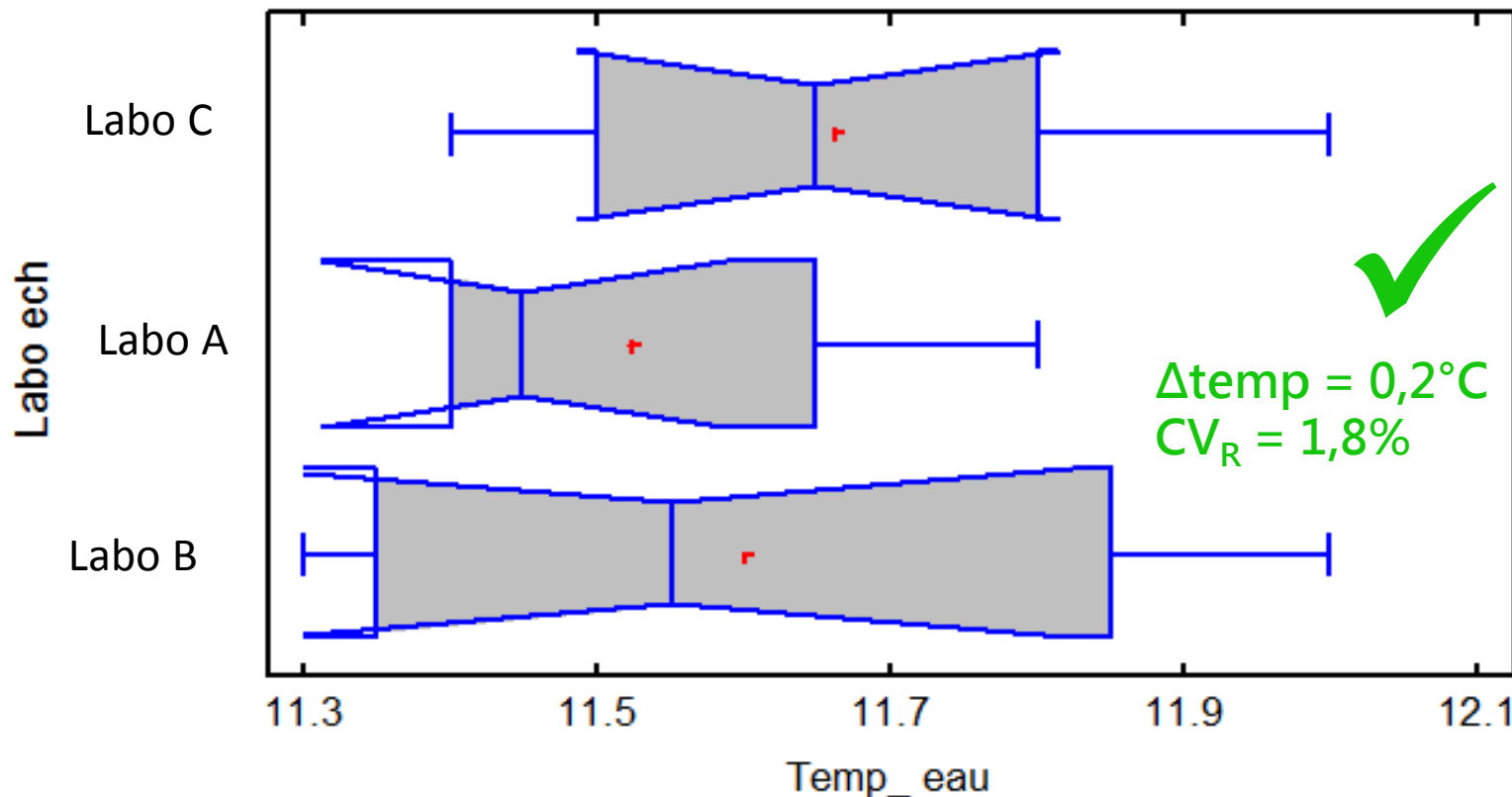
T °C eau - code : 1301

Labo A

U (k=2) = 15%
Résolution = 0.1

Labo B/Labo C

U (k=2) = 5%
Résolution = 0.1



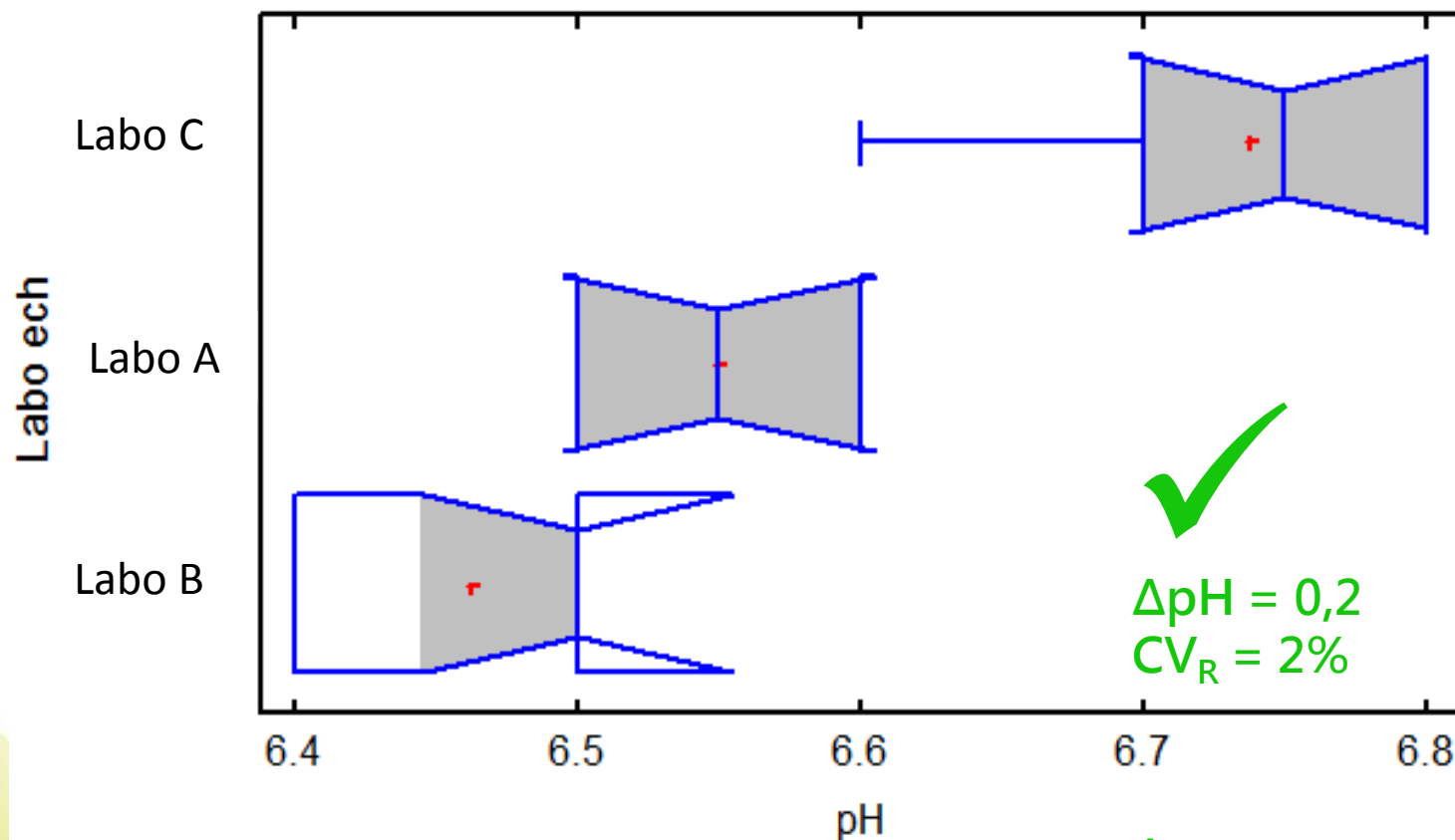
pH - code : 1302

Labo A

$U (k=2) = 5\%$
Résolution = 0.1

Labo B/Labo C

$U (k=2) = 5\%$
Résolution = 0.1



Même constat pour
Oxygène et Conductivité

Résultats

- Paramètres physico-chimiques de terrain (mesures in situ)
- Paramètres analysés au laboratoire

NO₃ code : 1340

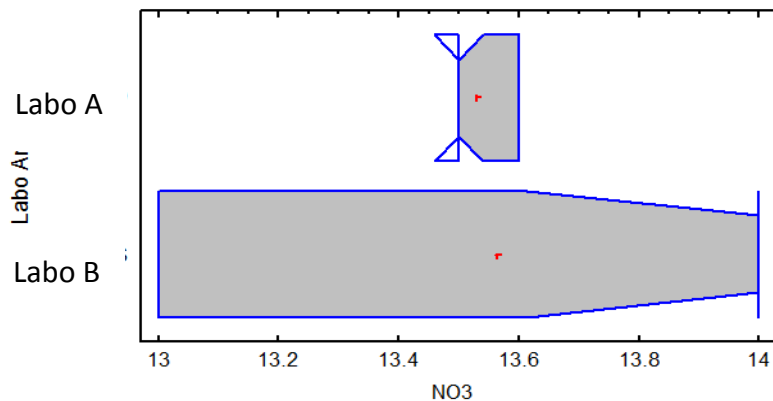
Labo A

U (k=2) = 20%
Résolution = 0.1

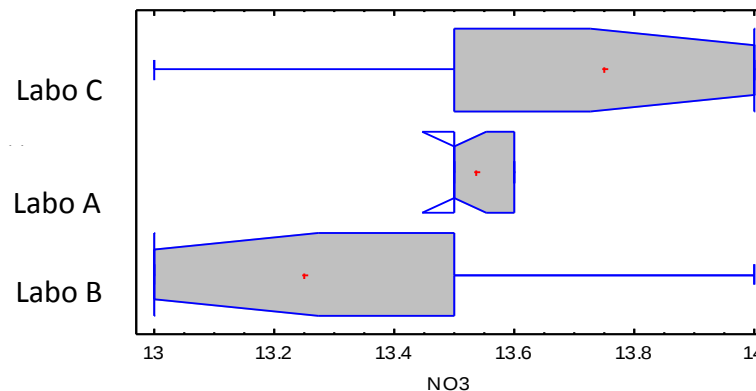
Labo B

U (k=2) = 30%
Résolution = 1

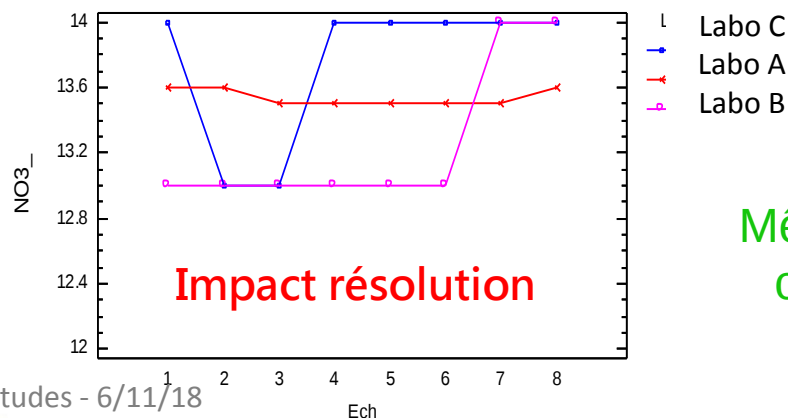
Effet laboratoire



Effet préleveur



$\Delta \text{NO}_3 = 0,6 \text{ mg/L}$
 $\text{CV}_R = 3,1 \%$



Même constat pour
calcium, NH₄ et
Chlorophylle a

NO₂ code : 1339

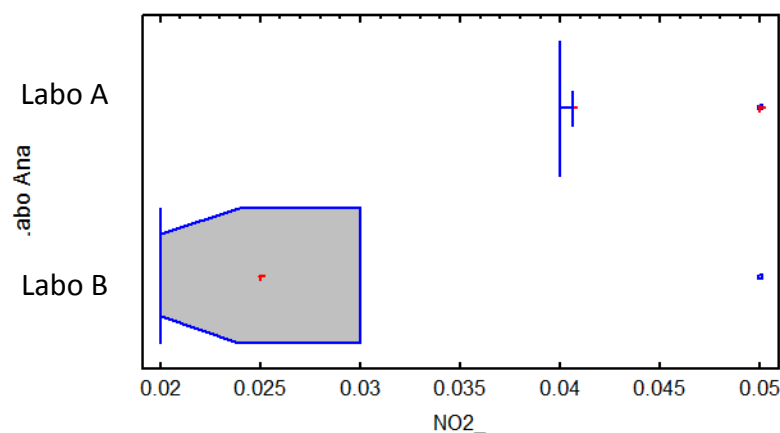
Labo A

U (k=2) = 20%
Résolution = 0.01

Labo B

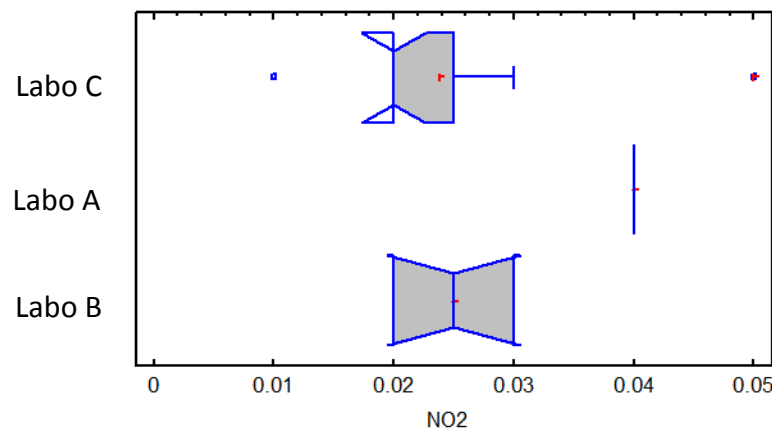
U (k=2) = 40%
Résolution = 0.01

Effet laboratoire



$\Delta \text{NO}_2 = 0,015 \text{ mg/L}$ (faible)
 $\text{CV}_R = 35 \%$
Même résolution (0,01) mais peu adaptée à ce niveau de concentration.

Effet préleveur



Même constat pour les matières en suspension

PO₄ code : 1433

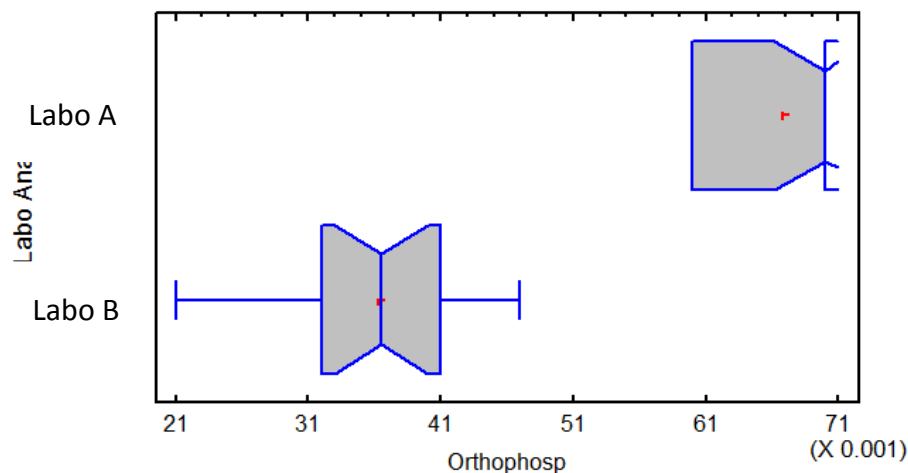
Labo A

U (k=2) = 30%
Résolution = 0.01

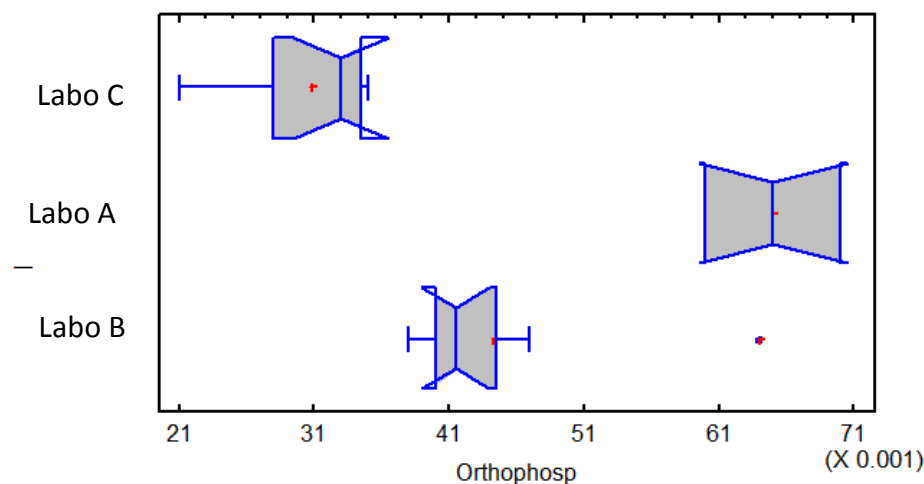
Labo B

U (k=2) = 55%
Résolution = 0.001

Effet laboratoire



Effet préleveur



$\Delta \text{PO}_4 = 0,034 \text{ mg/L}$
 $\text{CV}_R = 33\%$

Impact résolution
PO₄ présent sur colloïdes notamment
de fer, détergents
Semble + lié à l'échantillonnage ?

X

Carbone Organique Dissous

code : 1841

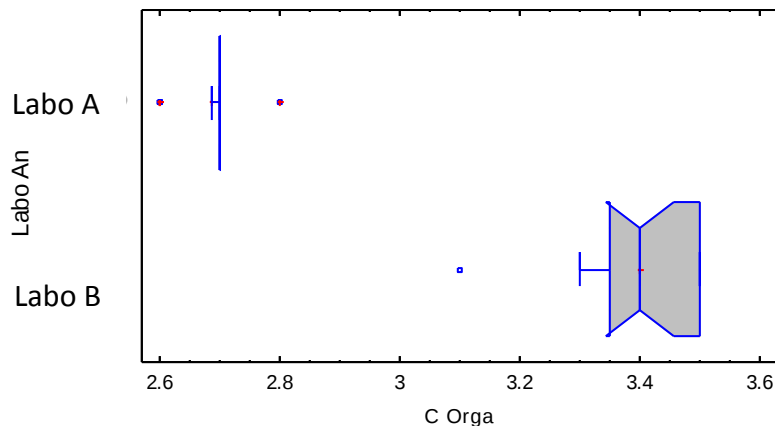
Labo A

$U (k=2) = 20\%$
Résolution = 0.1

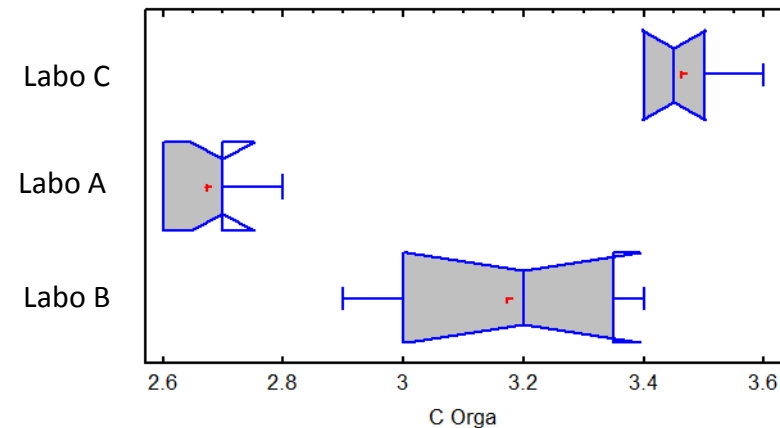
Labo B

$U (k=2) = 45\%$
Résolution = 0,1

Effet laboratoire



Effet préleveur



$\Delta \text{COD} = 0,8 \text{ mg/L}$

$\text{CV}_R = 12 \%$

Résultat rendu sous un code fraction différent

Labo A code fraction 3

Labo B code fraction 23

X

Synthèse – Effet prestataire

Pas d'effet Prestataire

Température

Effet prestataire jugé
non critique

pH
Conductivité
Oxygène
MES
NO₃
NH₄
NO₂
Calcium
Chlorophylle a

Niveau de concentration faible
CV_R faible (<2% pour pH, Cond, O₂)

Impact de la résolution sur les
données et ou résolution non
adaptée au niveau de concentration

Effet prestataire jugé
critique

PO₄
COD

Impact résolution sur les données
Colloïdes ?
Résultat rendu sous un code fraction
différent ?



Vigilance pour l'exploitation sur PO₄ et COD

Résultats

1 - Effet Prestataire

2. A l'échelle de la station sur le bassin Loire Bretagne

3. A l'échelle du bassin Loire Bretagne

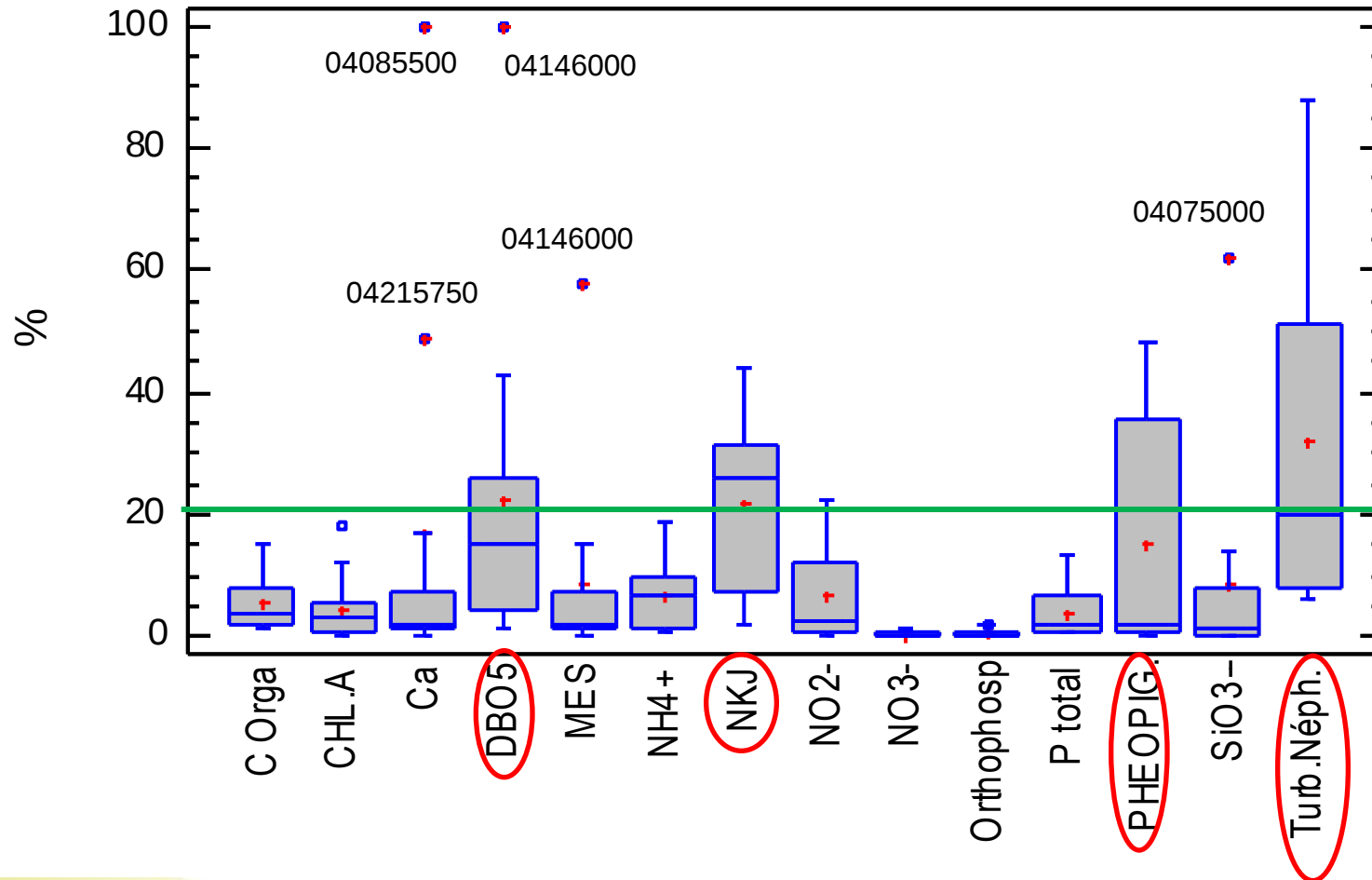
Contribution de la mesure à la variance totale

Les protocoles mis en œuvre permettent-ils d'observer
les variations de la qualité de l'eau sur le bassin Loire
Bretagne?



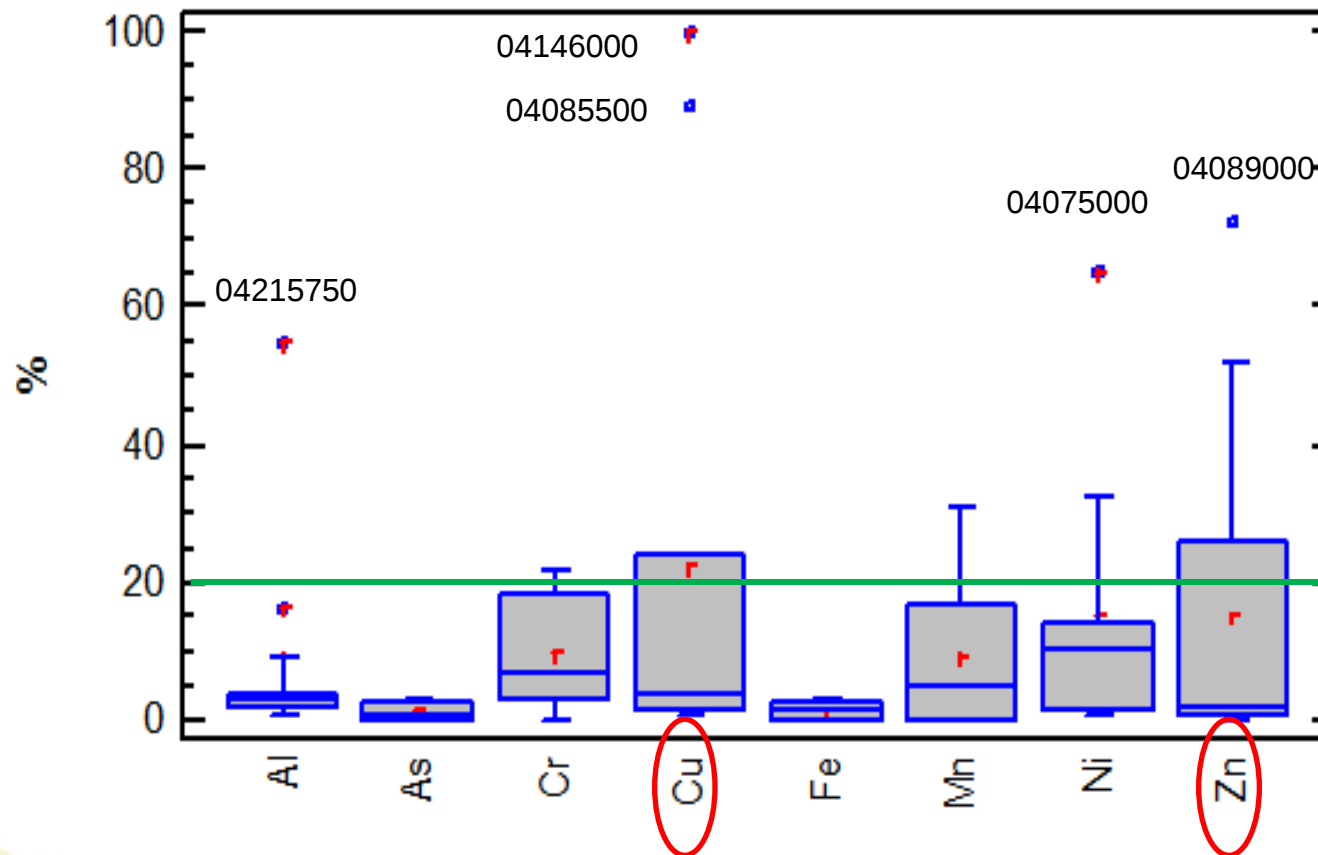
Objectif fixé :
variance mesure < 20 % variance totale

Contribution de la variance mesure à la variance totale



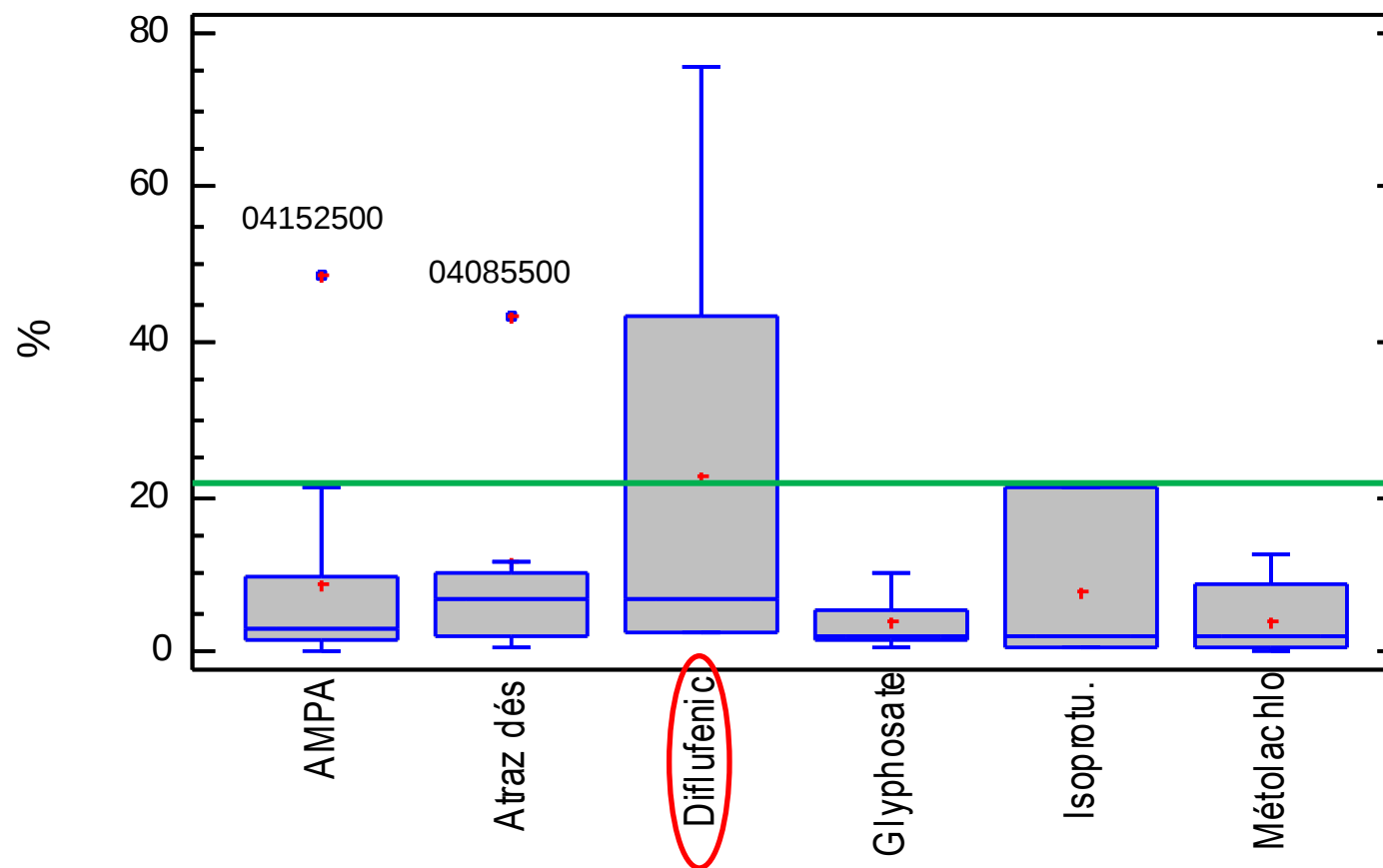
- **DBO5** : niveau très faible ($< 6 \text{ mg(O}_2\text{)/L}$) et variabilité faible pour 6 stations sur 11
- **NKJ** : niveau très faible ($< 2,5 \text{ mg(N)/L}$) et variabilité faible pour 6 stations sur 9
- **Phéopig.** : niveau moyen faible ($< 6 \text{ } \mu\text{g/L}$) et variabilité faible pour 4 stations sur 11. Quelques données manquantes
- **Turbidité** : niveau moyen faible ($< 10 \text{ NTU}$) et variabilité faible pour 5 stations sur 11

Contribution de la variance mesure à la variance totale



- **Cu** : niveau moyen faible ($< 4 \mu\text{g/L}$) et quelques points aberrants entre a, b1 et b2 (problème de contamination ?)
- **Zn** : quelques points aberrants entre a, b1 et b2 (problème de contamination ?) engendrant une forte dispersion des données pour 3 stations

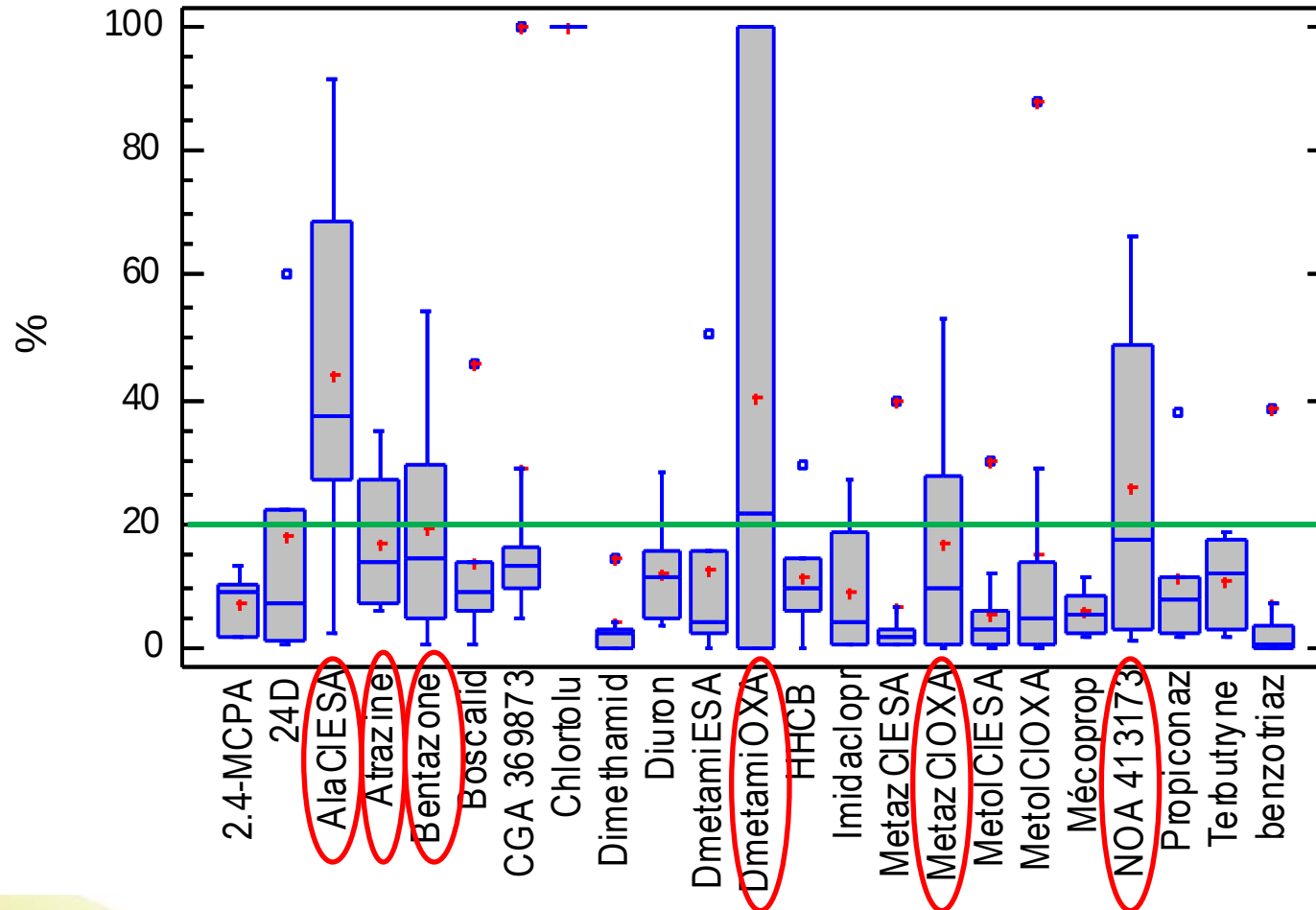
Contribution de la variance mesure à la variance totale



- **Diflufénicanil :**

- ✓ seules 4 stations ont un taux de quantification $> 50 \%$
- ✓ niveau de concentration faible ($< 0,013 \mu\text{g/L}$)
- ✓ très faible amplitude pour 1 station (Nevers)

Contribution de la variance mesure à la variance totale



- **Atrazine** : niveau faible ($< 0,034 \mu\text{g/L}$) pour les 5 stations concernées
- **Bentazone** : niveau moyen très faible pour 4 stations ($< 0,006$) sur 9, avec 1 point très haut exceptionnel ($0,9 \mu\text{g/L}$)
- **AlaCl ESA** : valeurs assez dispersées entre a, b1, b2
- **Dmetanmi OXA** : niveau faible pour les 3 stations concernées
- **MetazCl OXA** : faible variabilité pour 3 stations sur 6
- **NOA 413173** : niveau faible et variabilité faible pour 4 stations sur 6

Variance mesure < 20 % de la variance totale



Majorité des composés

Variance mesure parfois > 20 % de la variance totale pour :

- DBO5, NKJ, phéopig., turbidité
- Cu, Zn
- Diflufénicanil, atrazine, bentazone, **AlaCl ESA**, Dmetanmi OXA, MetazCl OXA et NOA 413173

**Dispersion importante entre
a, b1 et b2**

Niveau faible et/ou variabilité faible

Incertitude de mesure et contribution de l'échantillonnage

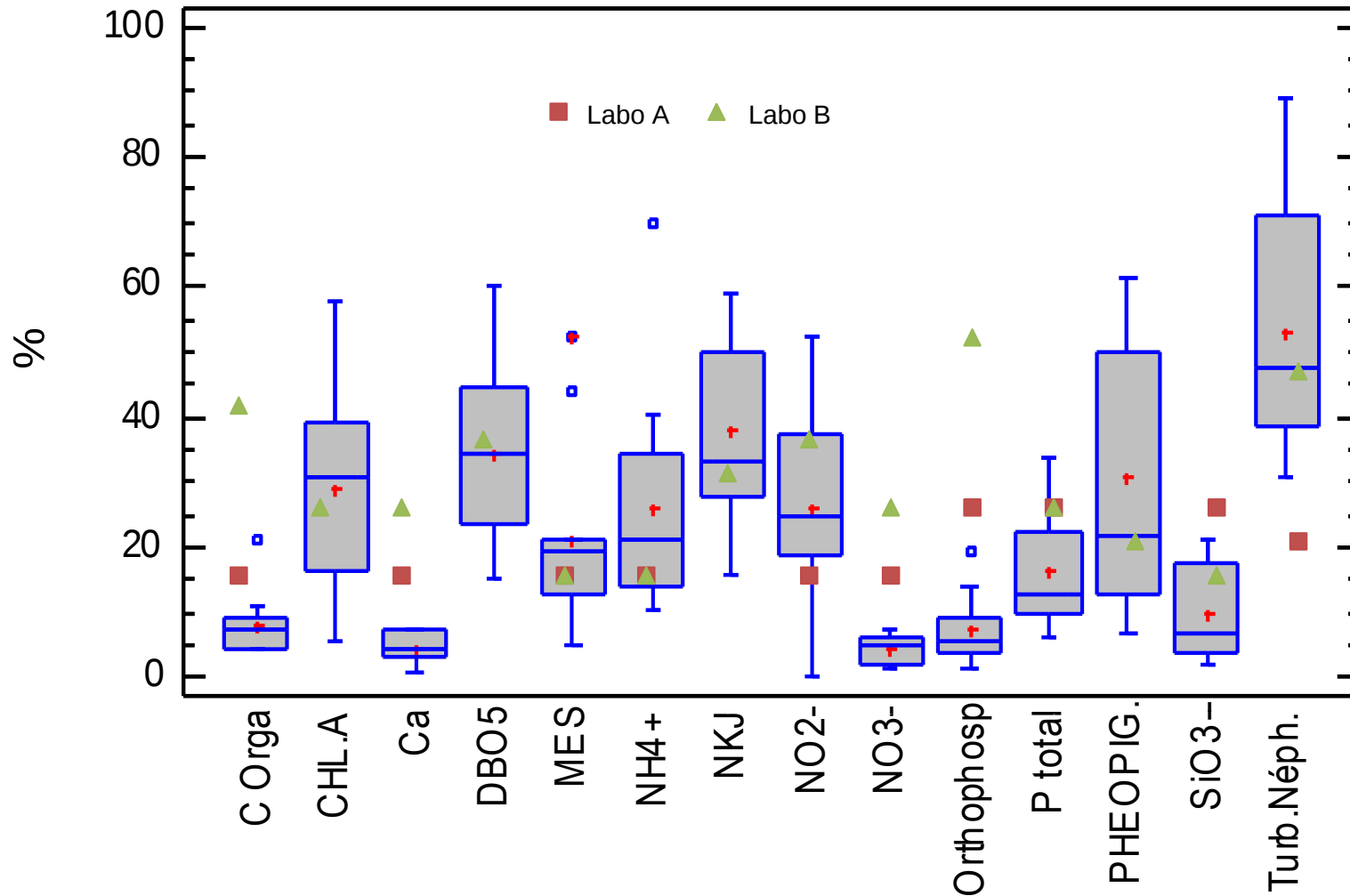
$$u^2 \text{ mesure} = u^2 \text{ échantillonnage} + u^2 \text{ analyse}$$

$$\text{Incertitude élargie : } U = 2 u$$

U Aquaref : U mesure en conditions de fidélité intermédiaire

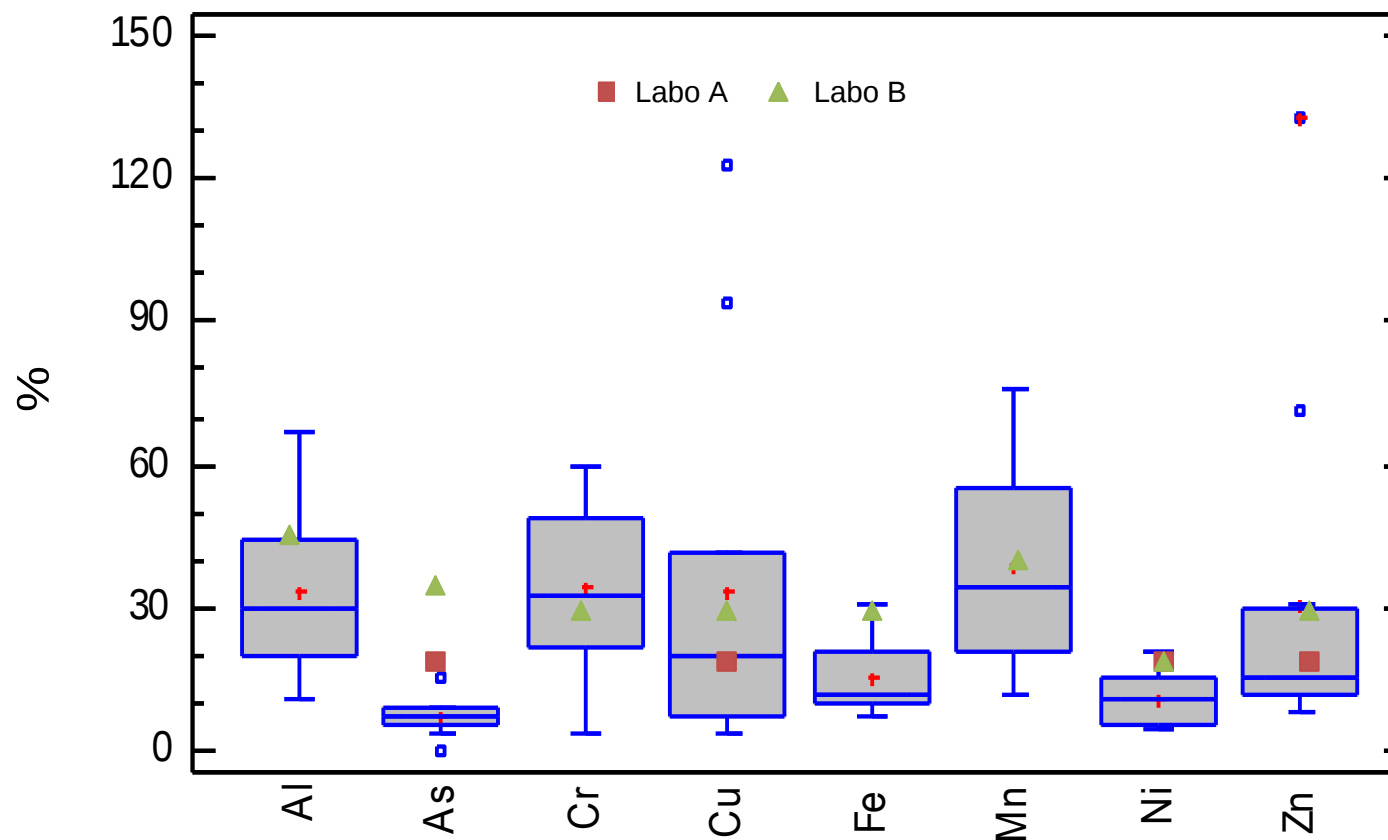
U labo A et U labo B : U analytique incluant la justesse

Incertitude de mesure élargie ($k=2$)



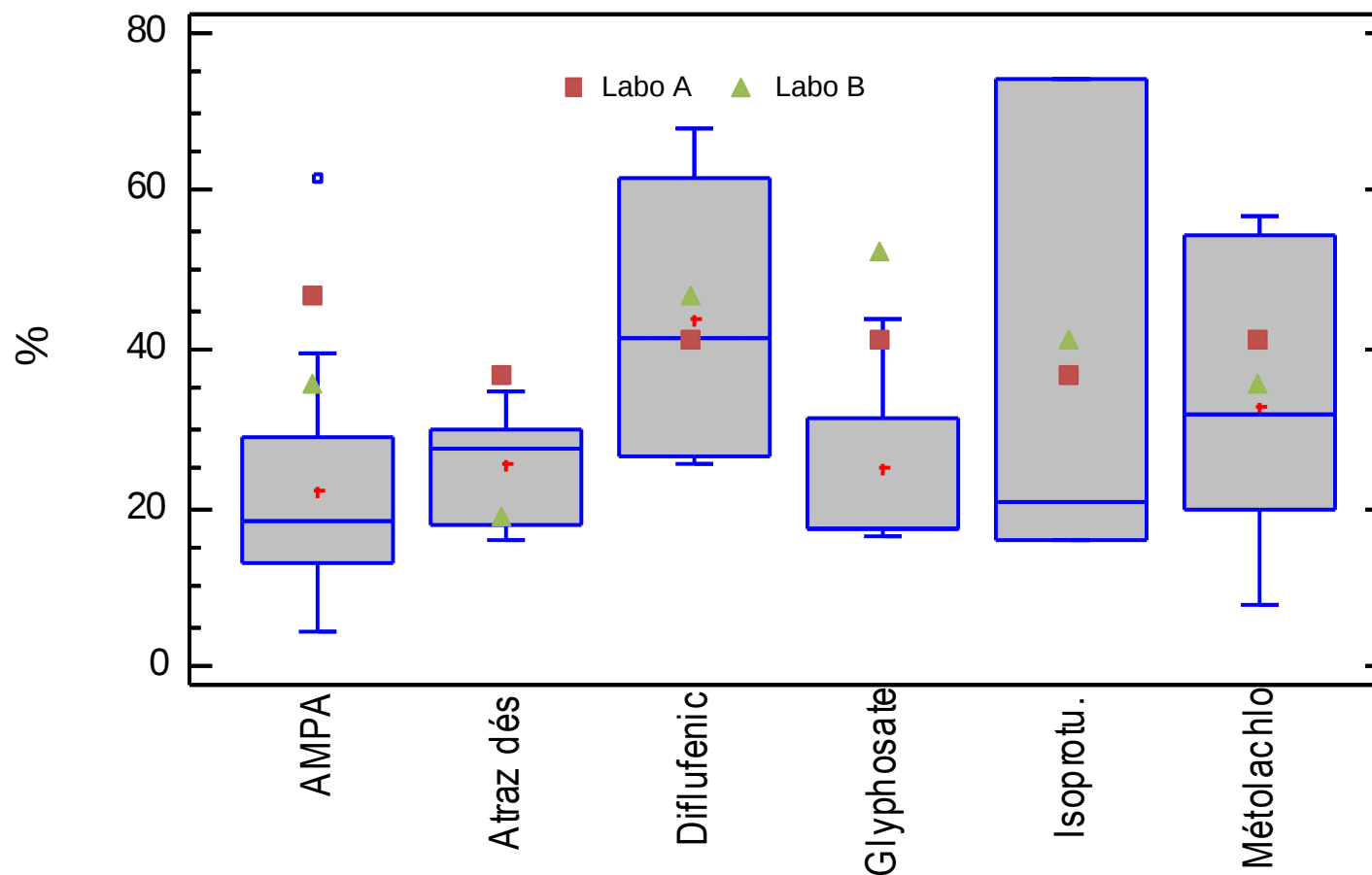
U Aquaref	$U < 10 \%$	$5 \% < U < 30 \%$	$5 \% < U < 70 \%$	$30 \% < U < 90 \%$
Paramètres	Ca, NO ₃ ,	C orga, PO ₄ , SiO ₃ , Ptotal, MES	Chl a, DBO ₅ , NKJ, NO ₂ , NH ₄ ,	Turbidité
Comparaison avec U Labo A / U Labo B	U Labo A et U Labo B >> U Aquaref	U Labo A et U Labo B >> U Aquaref (C orga, PO ₄ , Ptotal) ou proche de la médiane (SiO ₃ , MES)	U Labo A et U Labo B proche de la médiane ou en dessous	U Labo A et U Labo B proche de la médiane ou en dessous

Incertitude de mesure élargie (k=2)



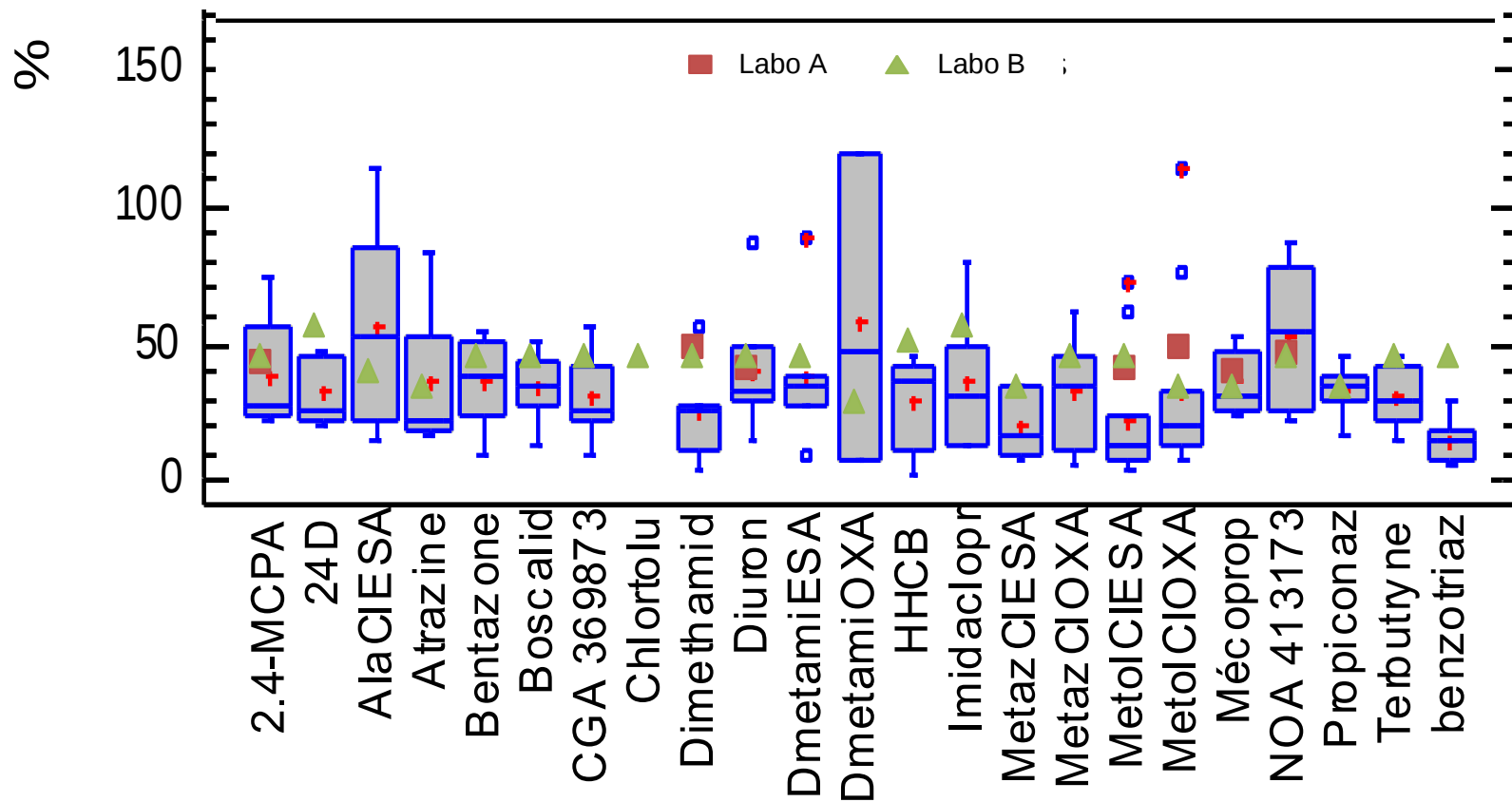
U Aquaref	U < 10 %	5 % < U < 30 %	5 % < U < 70 %
Paramètres	As	Ni, Fe, Zn	Cu, Al, Cr, Mn
Comparaison avec U Labo A et U Labo B	U Labo A et U Labo B >> U Aquaref	U Labo A et U Labo B > (Fe) ou proche de la médiane (Ni, Zn)	U Labo A et U Labo B proche de la médiane

Incertitude de mesure élargie ($k=2$)



U Aquaref	5 % < U < 30 %	5 % < U < 70 %
Paramètres	AMPA, DEA, Glyphosate	Diflufénic, Isop., MétolaCl
Comparaison avec U Labo A et U Labo B	U Labo A et U Labo B > U Aquaref (AMPA, Glyphosate) ou encadrant (DEA)	U Labo A et U Labo B proche de la médiane U Aquaref

Incertitude de mesure élargie (k=2)



U Aquaref	5 % < U < 30 %	5 % < U < 70 %	30 % < U < 90 %
Paramètres	Benzotriaz, metolCIESA	2,4 MCPA, 24D, Atrazine, Bentazone, Boscalid, CGA 369873, Dimethamid, Diuron, DmetamiESA, HHCB, Imidaclopr, MetazCIESA, MetazCLOXA, MetolCLOXA, Mécoprop, Propiconaz, Terbutryne	AlaCIESA, DmetamiOXA, NOA 413173
Comparaison avec U Labo A et U Labo B	U Labo A et U Labo B >> U Aquaref	U Labo A et U Labo B proche de la médiane ou légèrement au dessus	

Incertitude de mesure élargie U Aquaref

U < 10 %	5 % < U < 30 %	5 % < U < 70 %	30 % < U < 90 %
Ca, NO ₃ ,	C orga, PO ₄ , SiO ₃ , Ptotal, MES	Chl a, DBO ₅ , NKJ, NO ₂ , NH ₄ ,	Turbidité
As	Ni, Fe, Zn	Cu, Al, Cr, Mn	
	AMPA, DEA, Glyphosate Benzotriaz, metolCIESA	Diflufénic, Isop., MétolaCl 2,4 MCPA, 24D, Atrazine, Bentazone, Boscalid, CGA 369873, Dimethamid, Diuron, DmetamiESA, HHCB, Imidaclopr, MetazCIESA, MetazCLOXA, MetolCLOXA, Mécoprop, Propiconaz, Terbutryne	AlaCIESA, DmetamiOXA, NOA 413173



Difficulté à estimer la part de l'échantillonnage en raison des conditions d'analyses (échantillons a et b1/b2 a priori analysés sur des chaines analytiques différentes)

Résultats

1 - Effet Prestataire

2. A l'échelle de la station sur le bassin Loire Bretagne

3. A l'échelle du bassin Loire Bretagne

Classes définies pour :

- le rapport de la variance mesure sur la variance totale
- l'incertitude de mesure élargie

Variance mesure / Variance totale
< 1 %
Entre 1% et 5 %
Entre 5% et 10%
Entre 10% et 20%
> 20%

Incrtitude de mesure élargie U
< 5 %
Entre 5% et 10 %
Entre 10% et 20%
Entre 20% et 50%
> 50%

Campagne spatiale (34 stations – octobre 2017)

Paramètre	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Incertitude de mesure élargie U
HCO ₃	20 – 330 mg(HCO ₃)/L	0.05 %	2.7 %
Cl	5.5 – 339 mg(Cl)/L	0.00 %	0.77 %
SO ₄	2.5 – 731 mg(SO ₄)/L	0.01 %	1.3 %
K	1.5 – 32 mg(K)/L	0.09 %	4.0 %
Mg	1.4 – 21 mg(Mg)/L	0.06 %	2.7 %
Ca	4 – 130 mg(Ca)/L	0.03 %	2.4 %
Na	5.3 – 472 mg(Na)/L	0.02 %	1.9 %

Campagne spatiale et campagnes spatio-temporelles

C orga

Echelle : Bassin	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Incertitude de mesure élargie U
11 stations – 7 campagnes	1 – 25 mg/L	0.9 %	7.7 %
34 stations – 1 campagne	1 – 17 mg/L	0.6 %	6.5 %

Echelle : Station	Variance mesure / Variance totale	Incertitude de mesure élargie U
7 campagnes	3.6 % (1.5%– 15%)	7.4 % (4.4% – 21%)

médiane (min – max)

Campagne spatiale et campagnes spatio-temporelles

MES

Echelle : Bassin	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Incertitude de mesure élargie U
11 stations – 7 campagnes	1 – 95 mg/L	2.0 %	18 %
34 stations – 1 campagne	1 – 21 mg/L	3.1%	25 %

Echelle : Station	Variance mesure / Variance totale	Incertitude de mesure élargie U
7 campagnes	2.0 % (0.2% – 58%)	19 % (5% – 52%)

médiane (min – max)

Campagnes spatio-temporelles (11 stations – 7 campagnes)

Paramètres	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Incertitude élargie U
NO3	0.1 – 34 mg(NO3)/L	0.02 %	2.9 %
NH4	0.002 – 2 mg (NH4)/L	1.6 %	21 %
NO2	0.005 – 0.77 mg(NO2)/L	3.4 %	25 %
NKJ	0.25 – 2.5 mg(N)/L	15 %	44 %
PO4	0.008 – 2.5 mg(PO4)/L	0.15 %	5.5 %
P total	0.005 – 1.5 mg(P)/L	1.1 %	13 %
C Orga	1 – 25 mg/L	0.9 %	7.7 %
DBO5	0.25 – 5.8 mg(O2)/L	15 %	35 %

Niveaux très bas pour NKJ et DBO5

Campagnes spatio-temporelles (11 stations – 7 campagnes)

Paramètres	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Incertitude élargie U
Ca	7 – 110 mg(Ca)/L	0.05 %	2.9 %
MES	1 – 95 mg/L	2.0 %	18 %
Turbidité	1 – 95 NFU	12.5 %	49 %
SiO ₃	2.1 – 40 mg(SiO ₃)/L	1.0 %	9.5 %
Chl a	0.05 – 43 µg/L	1.8 %	24 %
Phéopig.	0.05 – 20.1 µg/L	4.9 %	30 %

Niveaux généralement bas pour la turbidité

Campagnes spatio-temporelles (11 stations – 7 campagnes)

Métaux	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Incertitude élargie U
As	0.7 – 16.9 µg/L	0.24 %	7.0%
Cu	0.08 – 6.2 µg/L	2.6 %	21 %
Ni	0.1 – 8.0 µg/L	0.20 %	7.3 %
Zn	0.4 – 169 µg/L	1.6 %	19 %
Al	0.3 – 358 µg/L	1.6 %	26 %
Fe	2.4 – 672 µg/L	0.5 %	16 %
Mn	0.02 – 3860 µg/L	1.1 %	27 %
Cr	0.0018 – 5.3 µg/L	3.9 %	32 %

Campagnes spatio-temporelles (11 stations – 7 campagnes)

Pesticides	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Incertitude élargie U
AMPA	0.01 – 3 µg/L	0.69 %	14%
Glyphosate	0.01 – 1.1 µg/L	2.0 %	26 %
Métolachlore	0.002 – 0.415 µg/L	2.6 %	35 %
DEA	0.001 – 0.073 µg/L	4.2 %	42 %
Atrazine	0.001 – 0.034 µg/L	3.1 %	31 %
Bentazone	0.001 – 0.921 µg/L	5.1 %	32 %

Campagnes spatio-temporelles (11 stations – 7 campagnes)

Pesticides	Domaine concentration	Variance mesure / Variance totale	Incertitude élargie U
Mecoprop	0.001 – 0.083 µg/L	3.2 %	33 %
Propiconazole	0.001 – 0.028 µg/L	2.8 %	28 %
Boscalid	0.001 – 0.274 µg/L	2.3 %	29 %
Benzotriaz	0.05 – 1.94 µg/L	0.9 %	18 %
MetolCL OXA	0.002 – 0.357 µg/L	0.9 %	17 %
MetolCL ESA	0.001 – 0.857 µg/L	1.1 %	14 %

- Très bonne cohérence entre la campagne spatiale et les campagnes spatio-temporelles pour les paramètres majeurs
- Bonne cohérence avec les données à l'échelle de la station (en considérant la médiane des données)
- Adéquation des protocoles mis en œuvre à l'échelle du bassin pour l'ensemble des paramètres (critère respecté)
- Non adéquation pour certains paramètres sur quelques stations à l'échelle de la station
 - Variabilité très faible
 - Niveau de concentration très faible