

# Résultats

## 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

## Analyse statistique réalisée

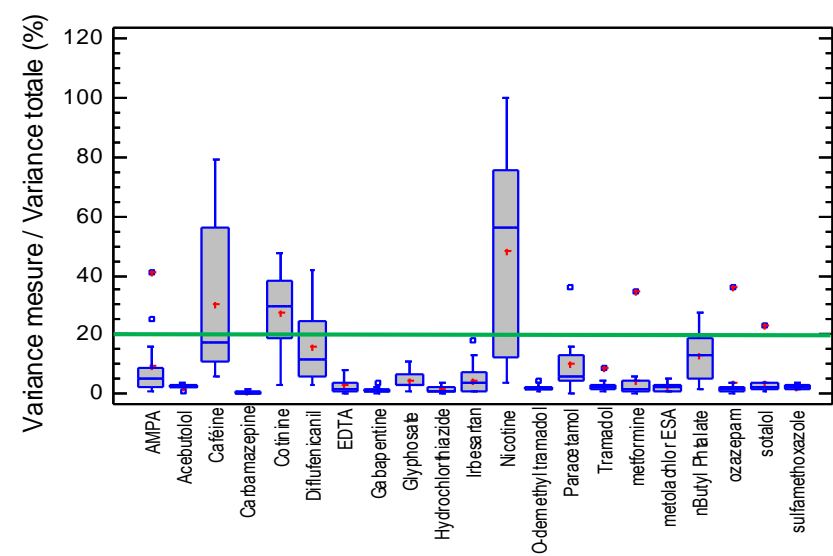
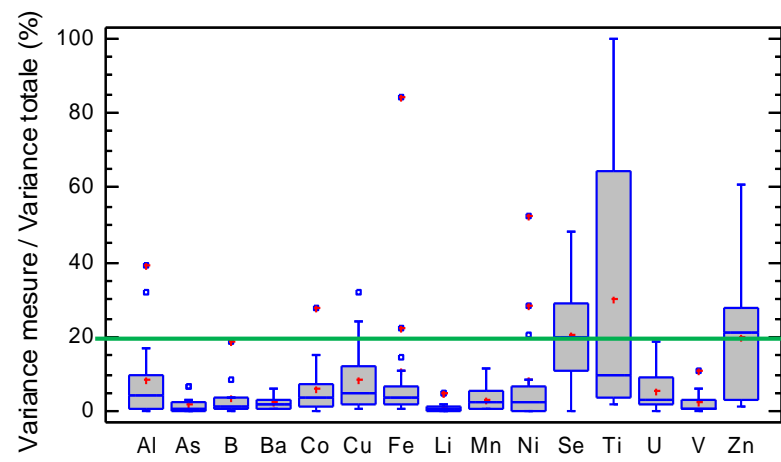
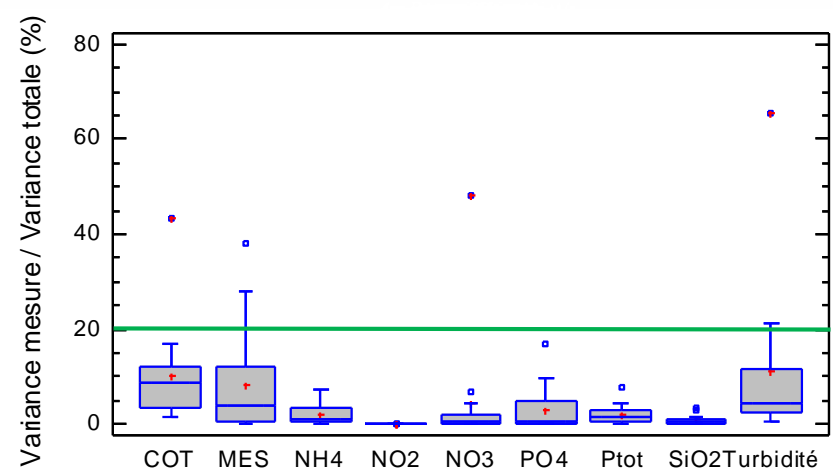
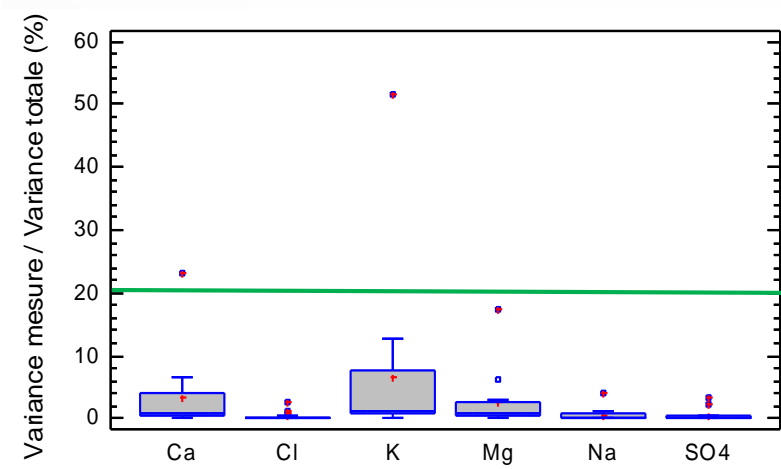
### À l'échelle de la station :

- Pour chaque station temporelle X 12 prélèvements  
=> Visualisation des résultats au moyen de boites à moustaches

### À l'échelle du bassin :

- 15 stations temporelles X 12 prélèvements => 179 résultats (a, b1, b2)
  - 35 stations spatiales X 1 prélèvement => 35 résultats (a, b1, b2)
- => Visualisation des résultats sous forme de tableau

# Résultats – rapport des variances



## Rapport des variances mesure / totale A l'échelle de la station

Critère :  $s^2$  mesure /  $s^2$  totale < 20%

OK pour la majorité des paramètres

sauf pour :

- Se, Zn, Ti
- nicotine, cotinine, caféine

A surveiller pour :

- turbidité, MES, Cu
- nButyl phtalate, diflufenicanil



## A l'échelle du bassin

$s^2$ mesure / $s^2$ totale	Campagne spatiale	Campagne temporelle
< 1%	Na, K, Ca, Mg, Cl, SO <sub>4</sub> , , SiO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub> , Ptot, MES, turbidité U, B, Li, As, Al, V, Cu, Fe, Ba Glyphosage, carbamazépine, sotalol, caféine, tramadol, O-demethyl tramadol, métolachlore ESA, Gabapentine	Na, K, Ca, Mg, Cl, SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> , turbidité  B, Li, As, V Carbamazépine, oxazépam, sotalol, caféine
1 – 5 %	COD Ti, Co, Zn, Ni, Mn Diflufenicanil, AMPA, paracétamol, sulfamethoxazole, oxazépam, pFHxA, acebutolol, cotinine, irbesartan, metformine	COD, MES, NH <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Ptot, U, Al, Ti, Co, Ni, Mn, Cu, Fe, Ba EDTA, glyphosate, Diflufenicanil, AMPA, sulfamethoxazole, irbesartan, tramadol, hydrochlorthiazide, métolachlore ESA, Gabapentine
5 – 10 %	Hydrochlorthiazide	Zn, Se, paracétamol
10 – 20 %	Se, EDTA, Nicotine	Metformine, acébutolol
> 20%		Nicotine, codéine

## Protocoles de prélèvement et d'analyses adaptés

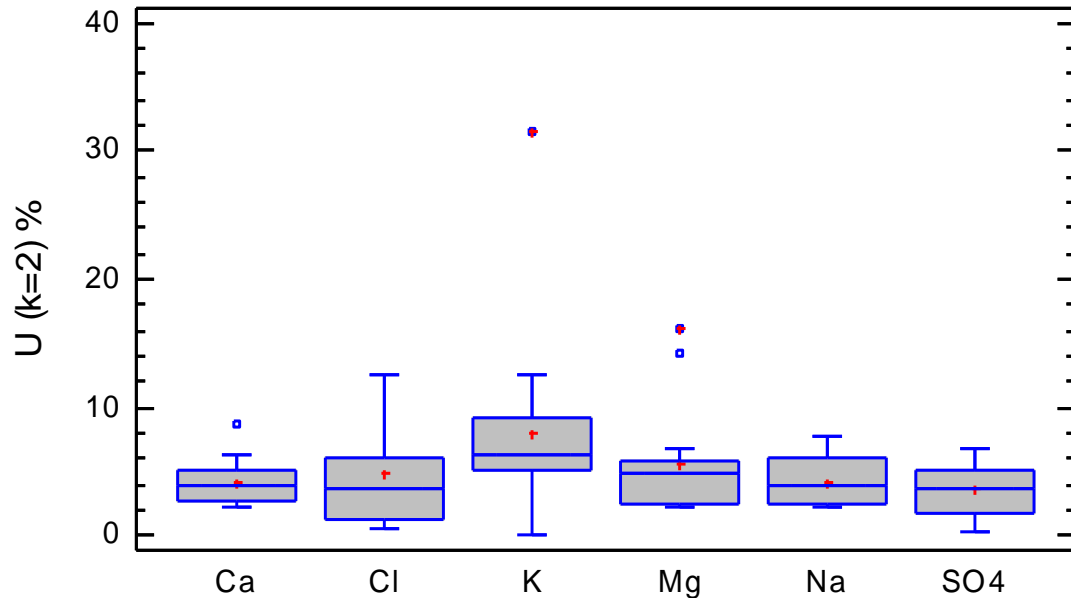
sauf pour **nicotine, cotinine et caféine**

⇒ très forte dispersion des données observées pour ces paramètres

⇒ mauvaise maîtrise du processus de mesure (risques de contamination élevés)

## Ions constitutifs

Echelle de la station

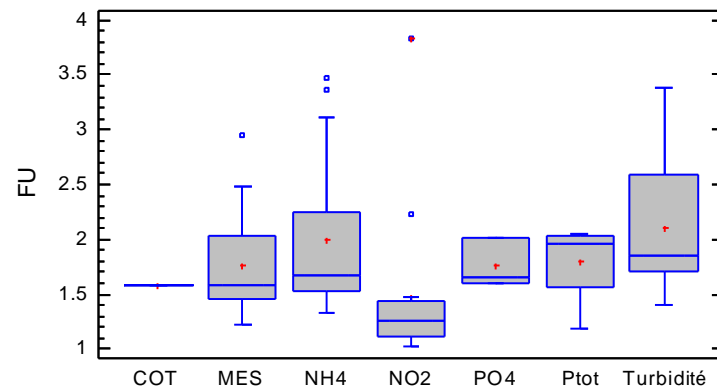
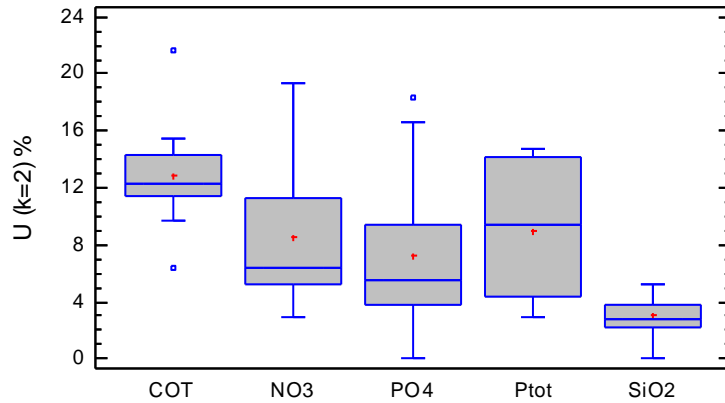


Echelle du bassin

Incertitude U (k=2)	paramètres
< 5%	Ca, Na, SO4
5 – 10 %	Cl, K, Mg

## Paramètres majeurs

Echelle de la station



Echelle du bassin

Incertitude U (k=2)	paramètres
< 5%	SiO2
5 – 10 %	NO3, PO4, Ptot
10 – 20%	COT

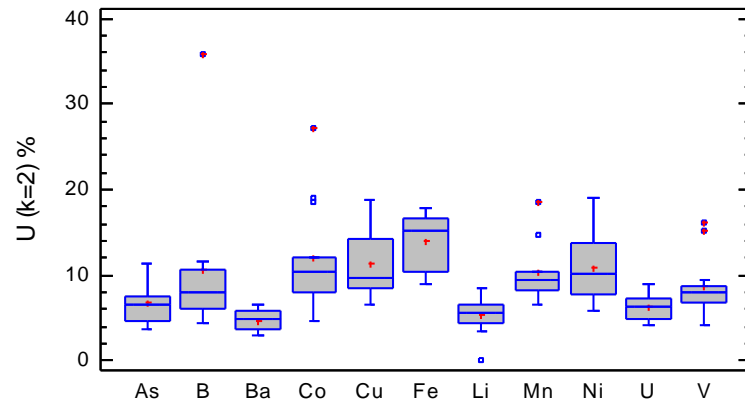
FU (k=2)	paramètres
< 1.4	NO2
1.2 – 1.8	Turbidité, MES, NH4, PO4, Ptot

Asymétrie faible

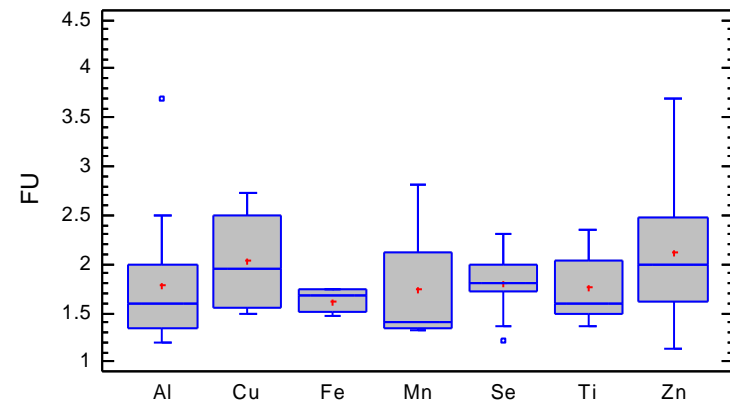
Asymétrie légère

## Métaux

Echelle de la station



Echelle du bassin



Incertitude U (k=2)	paramètres
< 5%	Li, Ba
5 – 7 %	As, B, V, U
7 – 15%	Cu, Ni, Mn, Fe, Co

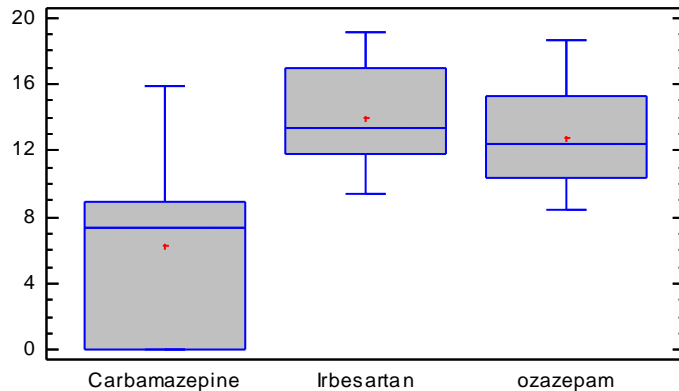
FU (k=2)	paramètres
1.4 – 1.8	Al, Fe, Ti
1.8 – 2	Se, Zn, Cu, Mn

Asymétrie légère

Asymétrie moyenne

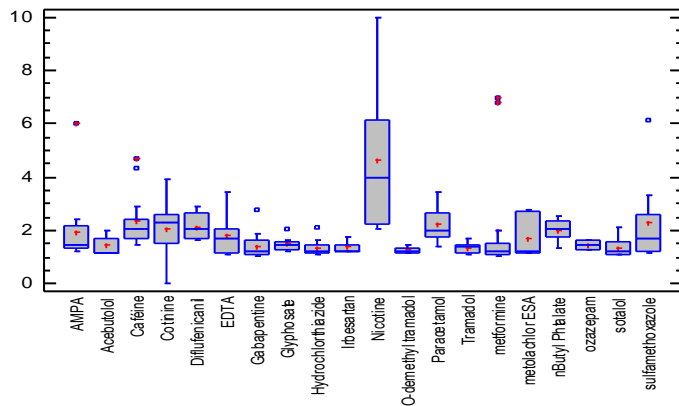
## Micropolluants organiques

Echelle de la station



Echelle du bassin

Incertitude U (k=2)	paramètres
< 8%	Carbamazepine
8 - 13%	Irbesartan, oxazepam



FU (k=2)	paramètres
< 1.5	EDTA, glyphosate, sotalol, acebutolol, tramadol, O-demethyl tramadol, Hydrochlorthiazide, metolachlor ESA, gabapentine
1.5 - 2	AMPA, Diflufenicanil, nButyl Phtalate, paracétamol, sulfaméthoxazole, PFHxA
> 2	Nicotine, caféine, cotinine, metformine

Asymétrie légère

Asymétrie moyenne

Asymétrie forte



## La contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure U (k=2)

- entre 17% et 40%
- sauf pour Mn, Ni, carbamazepine et oxazepam (40-60%).

## La contribution de l'échantillonnage estimée à partir des facteurs d'incertitudes est plus importante pour :

- nitrites (91%), MES (72%), sélénium (65%), zinc (53%)
- composés organiques (entre 63% et 89%).

⇒ pour les paramètres ayant une distribution modérément à fortement asymétrique, l'échantillonnage a une part non négligeable



## Incertitudes de mesure élargies ( $k=2$ ) :

- faibles (< 5%) pour les ions constitutifs
- faibles à modéré (5 – 15%) pour les composés majeurs, la majorité des métaux et 3 substances organiques (carbamazepine, oxazepam, irbesartan)

## Approche par facteur d'incertitude FU : dispersion assez importante et distribution des données très asymétrique

- turbidité, MES, NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, certains métaux (Al, Ti, Se, Zn) et grande majorité des substances organiques
- nicotine, caféine, cotinine et metformine FU est élevé (> 2)

## Contribution de l'échantillonnage :

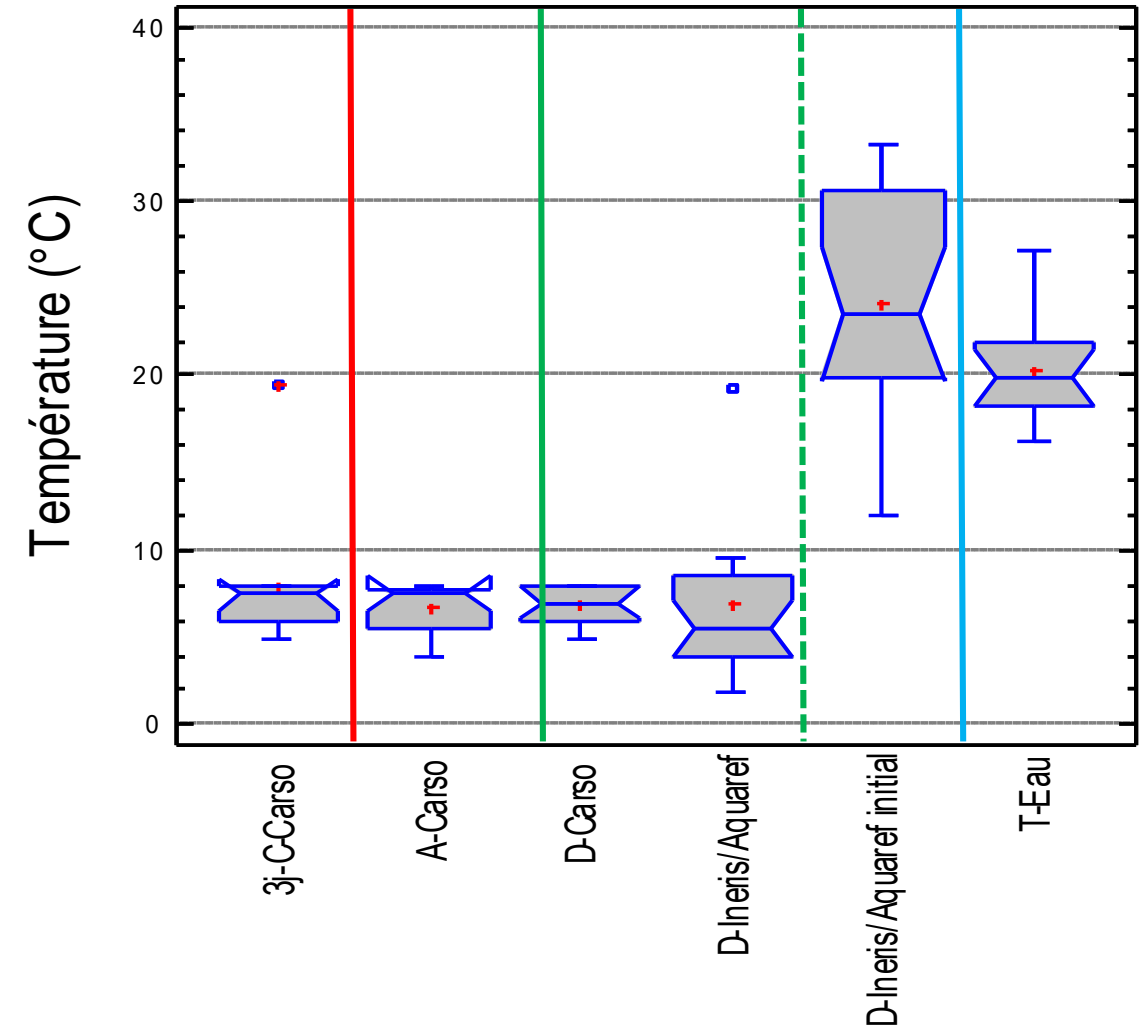
- généralement < 40%
- sauf pour Mn, Ni, carbamazépine et oxazepam : 40-60 %

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

## Température à réception

### Différences observées pour la glacière D :

- CARSO : entre 5°C et 8°C
- Thermo-bouton INERIS : entre 1,8°C et 19,3°C



Nom de la station	Délai de transport de l'échantillon C (jour)
OUCHE A ECHENON	2.4
CANCE A SARRAS 1	2.5
VISTRE A ST-LAURENT-D'AIGOUZE	2.5
ARGENS A ROQUEBRUNE-SUR-ARGENS 2	2.6
TET A STE-MARIE 2	2.6
RUISSEAU DE LUYNES A AIX-EN-PROVENCE	2.8
FRESQUEL A VILLEMUSTAUSOU	2.9
DURANCE A LES-MEES	3.6
HUVEAUNE A MARSEILLE 2	3.7
DROME A LIVRON-SUR-DROME	4.5
VERDON A VINON-SUR-VERDON 2	4.6
ARC A BERRE-L'ETANG	4.7

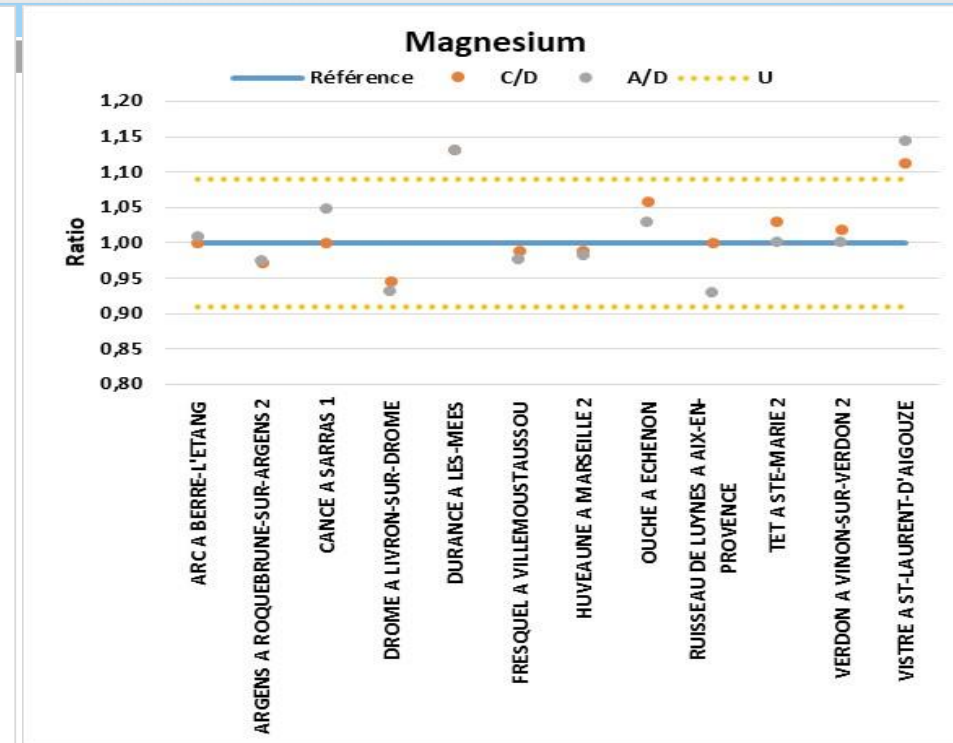
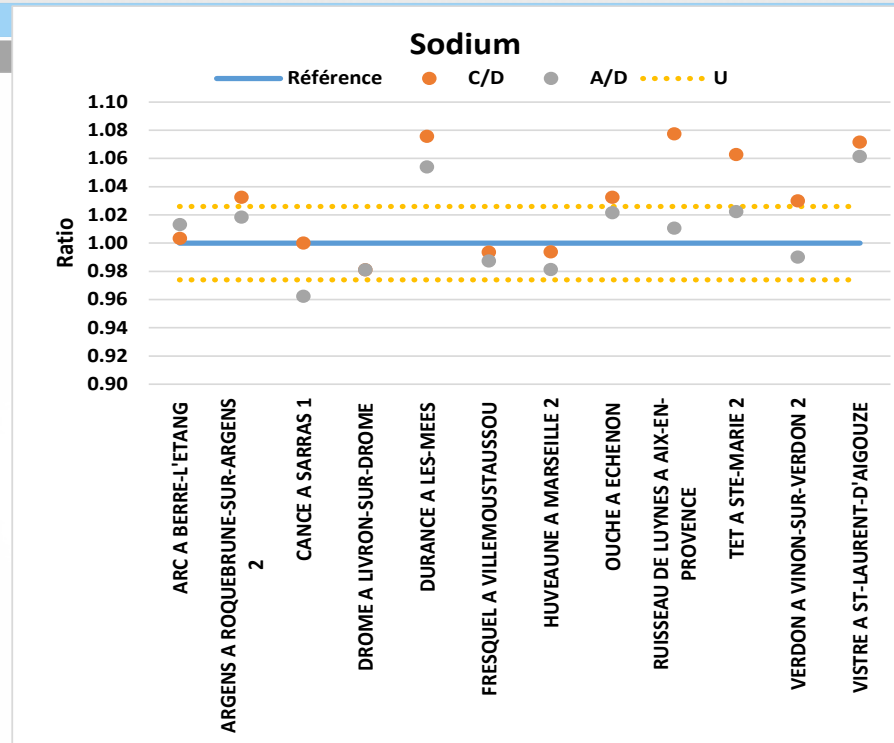
$$R = U_{ADC} / U_{AD} \text{ ou } FU_{ADC} / FU_{AD}$$

Identification des substances avec  $R > 1,5$  ou  $R < 0.6$  :

- Cl, Na, Mg : R entre 2,5 et 4
- NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> : R de 3,3 et 1,9
- V, Ti, U, B, Li : R entre 1,6 et 2,2
- AMPA, diclofénac, caféine et PFHxA : R entre 1,8 et 2,4

⇒ **Comparaison avec U / FU obtenus lors des campagnes temporelles**

## Normalisation des résultats par rapport à D Composés majeurs

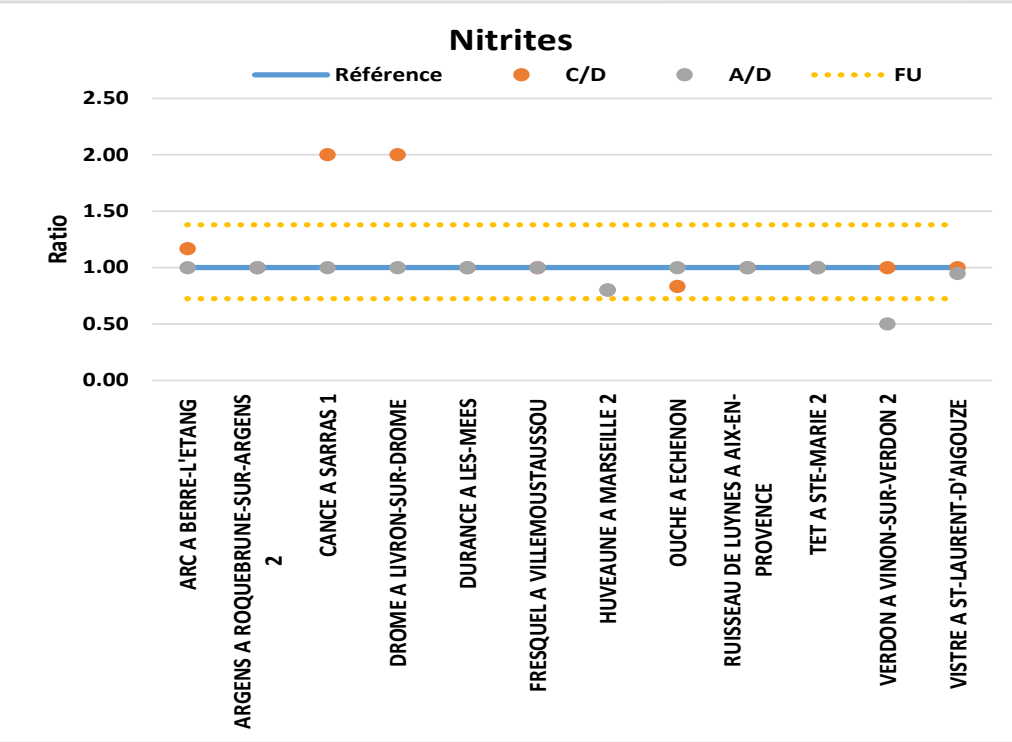
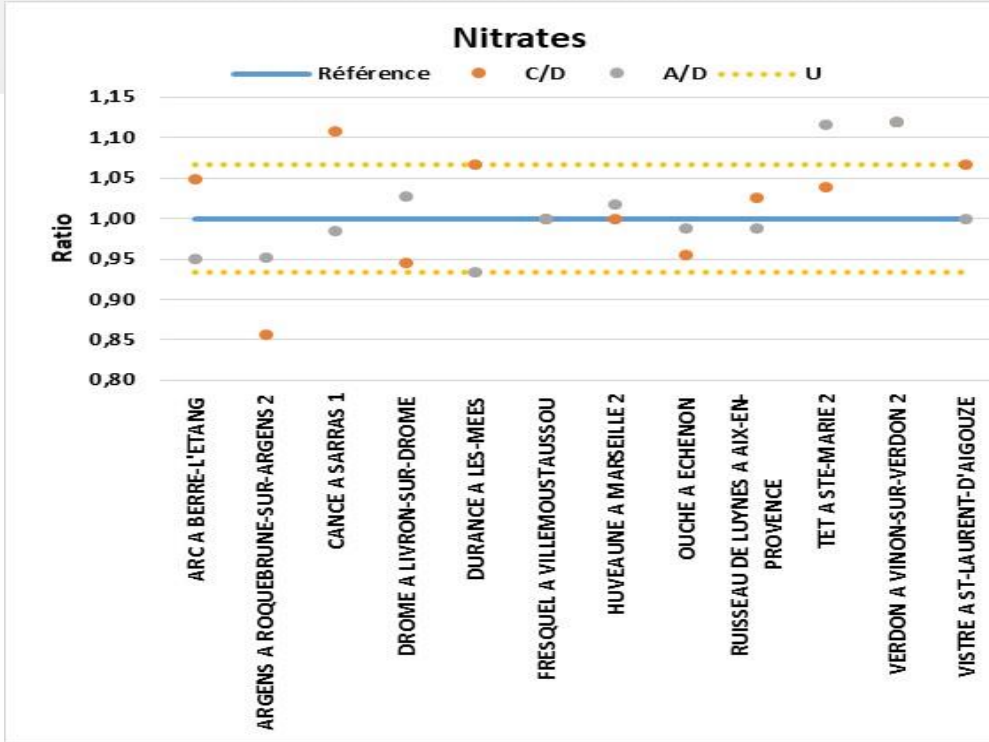


Substances	Nbre de stations sur les 12 hors des limites U ou FU à 3 Jours	Commentaires
Sodium	7	2 stations pour lesquelles C et A sont différentes de D Incertitude de mesure U évaluée à l'échelle du bassin pour les campagnes temporelles très faible (U=2,6%)
Magnésium	1	Référence, valeur plus faible que A et C



## Normalisation des résultats par rapport à D

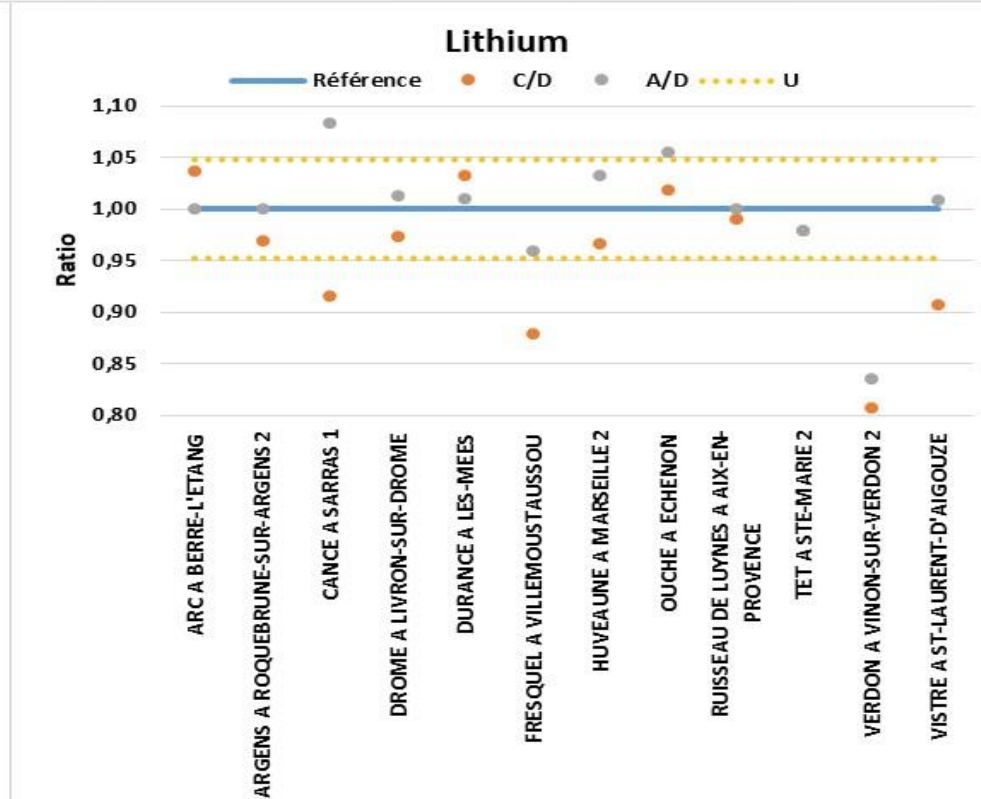
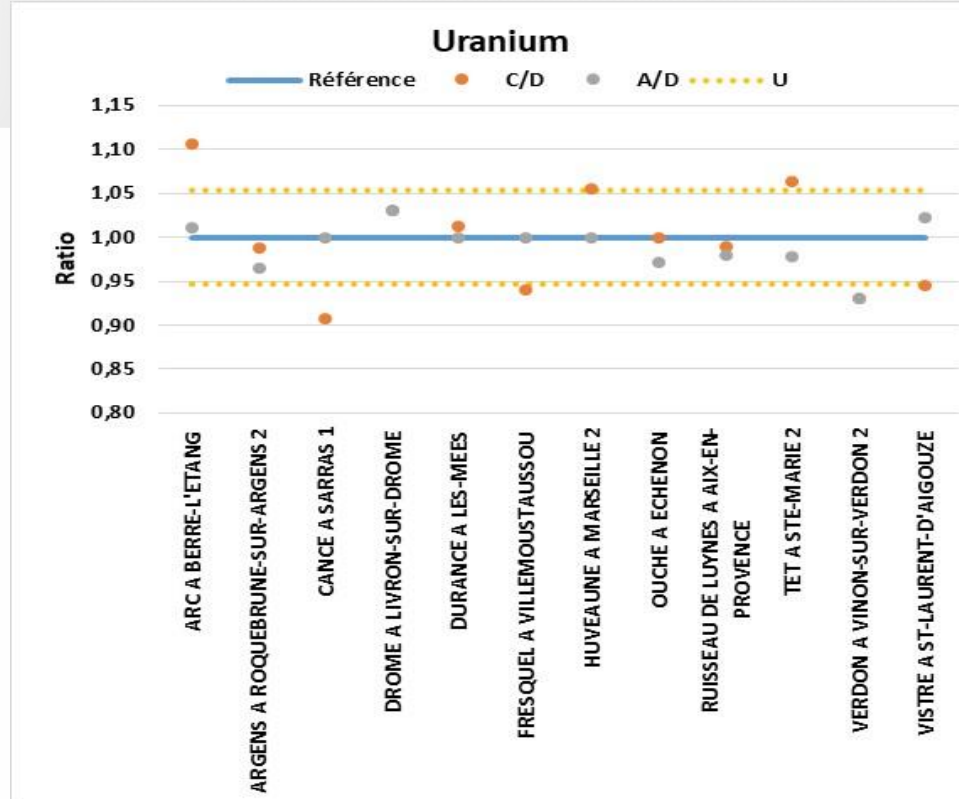
### Composés majeurs



Substances	Nbre de stations sur les 12 hors des limites U ou FU à 3 Jours	Commentaires
Nitrates	3	1 station pour laquelle les concentrations A et C sont identiques mais différentes de D
Nitrites	2	2 stations pour lesquelles les concentrations C et A sont < LQ Pas d'identification d'influence du délai et de la température



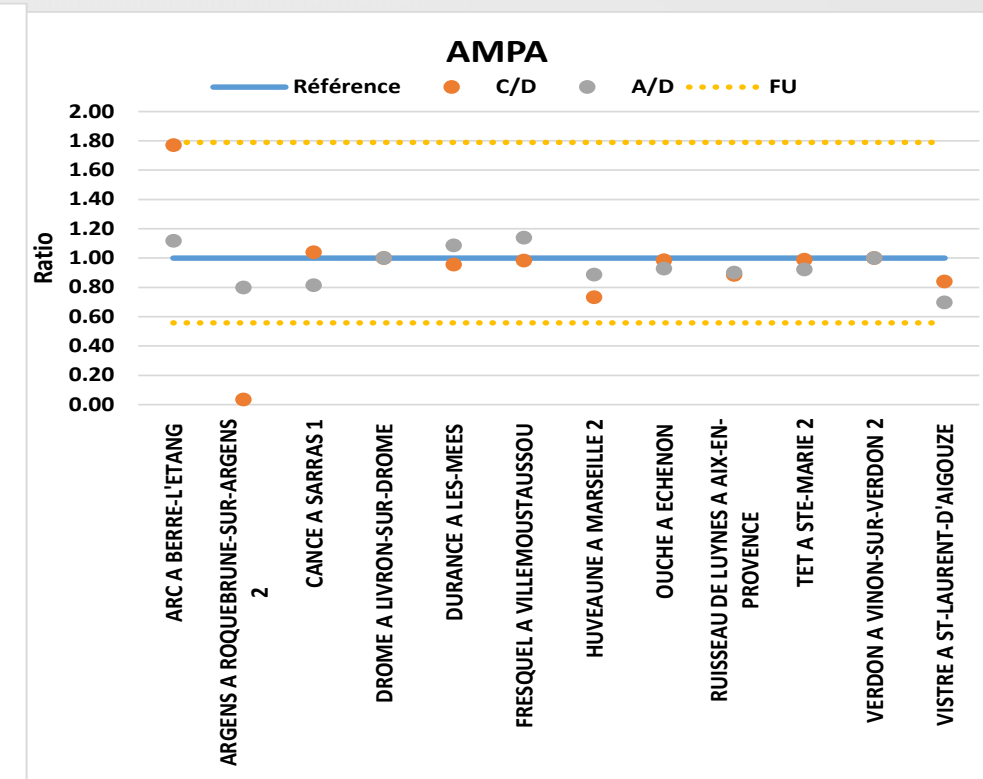
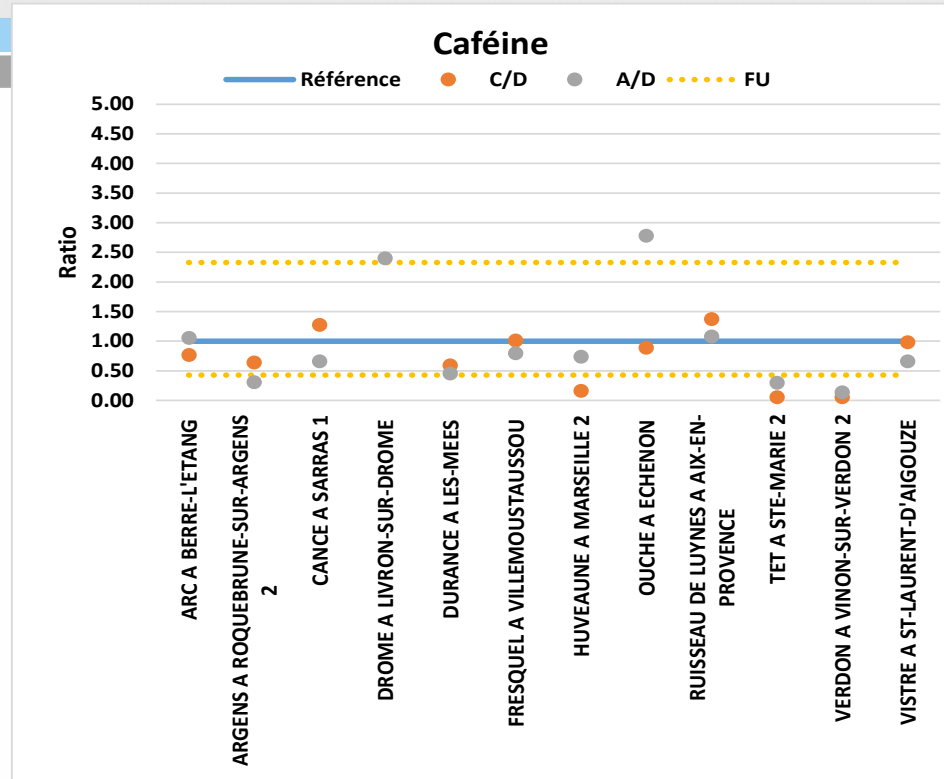
## Normalisation des résultats par rapport à D Métaux



Substances	Nbre de stations sur les 12 hors des limites U ou FU à 3 Jours	Commentaires
Uranium	7	1 station pour laquelle les concentrations A et C sont identiques mais différentes de D Incertitude de mesure U évaluée à l'échelle du bassin pour les campagnes temporelles faible (U=5,3%)
Lithium	4	1 station pour laquelle les concentrations A et C très différentes de D Incertitude de mesure U évaluée à l'échelle du bassin pour les campagnes temporelles faible (U=4,8%)

## Normalisation des résultats par rapport à D

## Composés organiques



Substances	Nbre de stations sur les 12 hors des limites U ou FU à 3 Jours	Commentaires
<b>AMPA</b>	1	FU = 1,79 élevé ce qui explique le faible nombre de stations concernées
<b>Caféine</b>	3	FU = 2,33, élevé ce qui explique le faible nombre de stations concernées

## Impact délai et température de transport

⇒ Pour certaines substances, le rapport C/D est en dehors des limites U et FU estimées lors de la campagne temporelle

- Le nombre de stations (sur les 12 stations temporelles) hors des limites est plus important lorsque l'incertitude de mesure U (ou FU) évaluée à l'échelle du bassin est faible
- Cas du sodium (7), uranium (7), vanadium (6) et lithium (4)

⇒ Très peu d'impact du délai et de la température de transport