

Bassin Rhône Méditerranée :

Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage, et influence de la température et du délai de transport de l'échantillon

N. Guigues, B. Lepot

Décembre 2022

En collaboration avec



Avec le soutien de :

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activités Aquaref pour l'année 2022-2023. Il s'agit d'un partenariat OFB- Aquaref au titre du thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage », de l'action C1.b3 « Etude de conservation des échantillons – influence de la température » et de l'action C1.c3 « Cahier des charges : Estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage - volet eau superficielle ». Ces 2 actions ont été regroupées dans un même rapport du fait que les sites et les acteurs concernés sont identiques.

Auteur (s) :

Nathalie Guigues

LNE

Nathalie.guigues@lne.fr

Bénédicte Lepot

INERIS

Benedicte.lepot@ineris.fr

Les correspondants

OFB : Nicolas Gaury (nicolas.gaury@ofb.gouv.fr)

LNE, INERIS : Nathalie Guigues (nathalie.guigues@lne.fr) ; Caroline Marchand (caroline.marchand@ineris.fr)

Référence du document : N. GUIGUES, B. LEPOT - Bassin Rhône Méditerranée : Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage, et influence de la température et du délai de transport de l'échantillon sur l'incertitude de mesure - Rapport Aquaref 2022 - 61 pages.

Droits d'usage :	<i>Accès public</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

1	INTRODUCTION.....	11
2	PRESENTATION DE L'ETUDE DE VALIDATION INITIALE.....	12
2.1	Exigences sur la qualité des mesures.....	12
2.2	Analyse critique du processus de mesure.....	12
2.3	Conception de l'étude de validation initiale.....	13
2.3.1	Quelle méthodologie mise en œuvre ?.....	13
2.3.2	Quels protocoles ?.....	14
2.3.3	Quelle stratégie pour évaluer la variabilité du milieu ?.....	15
2.3.4	Quels paramètres ?.....	15
2.3.5	Combien de stations et lesquelles ?.....	16
2.3.6	Quel(s) prestataire(s) ?.....	19
3	RESULTATS DE LA VALIDATION INITIALE (ETAPE 4 DE LA METHODE EURACHEM).....	19
3.1	Méthodologie de traitement des données.....	19
3.1.1	Prétraitement des données.....	20
3.1.2	Analyse statistique des données.....	21
3.2	Adéquation des protocoles de prélèvement et d'analyses au regard du critère fixé - Variance mesure versus variance globale.....	21
3.2.1	A l'échelle du bassin.....	21
3.2.2	A l'échelle de la station.....	24
3.3	Incertitude de mesure.....	26
3.3.1	Stratégie développée pour estimer l'incertitude de mesure et l'intervalle de confiance autour de la moyenne.....	26
3.3.2	A l'échelle du bassin.....	28
3.3.3	A l'échelle de la station.....	31
4	DESCRIPTION DE L'ETUDE POUR L'EVALUATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU DELAI DE TRANSPORT SUR LES INCERTITUDES DE MESURE.....	34
4.1	Paramètres étudiés.....	34
4.2	Stations concernées.....	34
4.3	Méthodologie.....	34
5	RESULTATS DE L'ETUDE SUR L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU DELAI DE TRANSPORT SUR LES INCERTITUDES DE MESURE.....	36
5.1	Bilan des délais de transport.....	36
5.2	Bilan des températures mesurées à réception.....	37
5.3	Impact du délai de transport sur les incertitudes de mesure.....	38
5.3.1	Méthodologie.....	38
5.3.2	Bilan de l'impact du délai de transport.....	39
6	CONCLUSION.....	45
7	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	48

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma du processus de mesure en 3 étapes depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse 13

Figure 2 : Schéma de la méthode empirique des doubles échantillons et doubles analyses (s^2 représente la variance) d'après Eurachem (2007). Exemple pour la variabilité inter-stations..... 14

Figure 3 Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d'eaux du bassin Rhône Méditerranée (avec leur code station) sélectionnées pour l'étude de validation initiale en fonction de leur appartenance aux 10 classes de la classification hiérarchique ascendante (spatiales : carré, temporelle : rond)..... 17

Figure 4 : Exemple de la diversité des stations sélectionnées pour l'étude de validation initiale 18

Figure 5 : Rapports entre la « variance mesure » et la « variance totale » à l'échelle de la station et pour les 15 stations étudiées. Le trait vert représente le critère de 20 %. (La boîte s'étend du premier quartile au troisième quartile. La ligne horizontale correspond à la médiane, et le signe + en rouge correspond à la moyenne. Les moustaches sont tracées à partir des bords de la boîte pour rejoindre la plus grande valeur des données et la plus petite valeur des données, à moins que des valeurs inhabituelles très éloignées de la boîte ne soient présentes: carré bleu correspond à plus de 1,5 fois la distance inter-quartiles, et carré bleu avec une croix rouge correspond à tout point a plus de 3 fois la distance interquartiles) 25

Figure 6 : Histogrammes de distribution des concentrations (à gauche) et des concentration log-transformée (à droite), avec l'illustration de l'intervalle de confiance calculé à partir du facteur d'incertitude FU..... 26

Figure 7 : relation entre l'incertitude de mesure élargie ($k=2$) estimées par ANOVA classique ou robuste et le facteur d'incertitude FU. Les données en bleu correspondent aux substances qui sont caractérisées par une incertitude de mesure majoritairement inférieure à 20% pour lesquelles l'ANOVA classique ou robuste a été retenue..... 27

Figure 8 : Incertitude de mesure élargie U ($k = 2$) et le facteur d'influence FU à l'échelle de la station et pour les 15 stations étudiées, estimés à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3 33

Figure 9 : Méthodologie du triple échantillonnage à réaliser sur chaque station 35

Figure 10 : Glacières Aquaref (gauche) et Carso (droite) 36

Figure 11 : Amplitude des températures mesurées dans les échantillons A, C, D à réception par CARSO et pour les échantillons D par AQUAREF, ainsi que les températures de l'eau au moment du prélèvement (D-initial)..... 37

Figure 12 : Evolution des concentrations en fonction du conditionnement (température – échantillon A) et du délai de transport (Echantillon C), normalisées par rapport à l'échantillon D (Référence) pour les 12 stations. Les bornes U et FU correspondent aux incertitudes ou facteurs d'incertitudes estimées à l'échelle du bassin pour les campagnes temporelles..... 44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Description des différents plans possibles pour les doubles échantillons, incluant les nombres de prélèvement, conditionnement et analyses supplémentaires générés. 14

Tableau 2 : Nombre et pourcentage de couples de données aberrantes éliminées pour l'analyse statistique pour la campagne temporelle (le nombre théorique de couples de données est 179)..... 20

Tableau 3 : Code couleur attribué en fonction de la valeur du rapport entre la variance mesure et la variance totale 21

Tableau 4 : Rapport entre la variance mesure et la variance totale, variances estimées à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3, pour les paramètres majeurs .. 22

Tableau 5 : Rapport entre la variance mesure et la variance totale, variances estimées à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA, pour quelques métaux et composés organiques	23
Tableau 6 : Code couleur attribué en fonction de la valeur de l'incertitude de mesure élargie U (k=2) et le facteur d'incertitude FU	28
Tableau 7 : Incertitude de mesure élargie U (k=2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3, et facteur d'incertitude FU, pour les paramètres majeurs	29
Tableau 8 : Incertitude de mesure élargie U (k=2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3, et facteur d'incertitude FU pour quelques métaux et composés organiques	30
Tableau 9 : Incertitude de mesure élargie (k=2) estimée dans le cadre de cette étude Aquaref et déclarée par le laboratoire CARSO. La contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure est aussi incluse	32
Tableau 10 : Liste des stations retenues pour l'étude « influence de la température » et date de prélèvement.....	34
Tableau 11 : Délai de transport en jour pour l'échantillon C pour les 12 stations sélectionnées	37
Tableau 12 : Incertitudes de mesure élargies U (k=2) estimées en considérant les échantillons A et D, les échantillons A, C et D, et calcul du rapport R.....	40
Tableau 13 : Facteurs d'incertitude FU estimés en considérant les échantillons A et D, les échantillons A, C et D, et calcul du rapport R.....	41
Tableau 14 : Nombre de stations sur les 12 étudiées pour lesquelles le rapport C/D (3 jours) est en dehors des limites U et FU estimées dans l'étude.....	45

BASSIN RHONE MEDITERRANEE : EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE, INCLUANT LA CONTRIBUTION DE L'ECHANTILLONNAGE, ET INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU DELAI DE TRANSPORT DE L'ECHANTILLON SUR L'INCERTITUDE DE MESURE
N. Guigues, B. Lepot

RESUME

L'un des principaux objectifs des mesures environnementales est de permettre la préservation et la restauration de l'état des eaux en comparant les résultats à des seuils réglementaires. Cette comparaison nécessite la connaissance de l'incertitude associée aux mesures. Les deux contributions principales à l'incertitude de mesure sont l'incertitude résultant de l'échantillonnage et celle issue de l'analyse. Si les incertitudes analytiques tendent en général à être estimées et renseignées pour toutes les matrices, car documentées depuis les années 2000, celles liées à l'échantillonnage sont souvent non décrites ni estimées.

Pour répondre à ce manque sur les incertitudes liées à l'échantillonnage des travaux ont été engagés dans le cadre d'Aquaref dès 2008 et plus particulièrement lors d'études sur les cours d'eau des bassins Artois Picardie (2013-2015) et Loire-Bretagne (2016-2018).

Une étude permettant d'estimer les incertitudes de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage a été réalisée de 2020 à 2022 sur le bassin Rhône Méditerranée Corse. Elle avait aussi pour objectif de vérifier que les protocoles mis en œuvre dans le cadre du programme de surveillance Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de la qualité des cours d'eau (matrice eau) de ce bassin étaient adéquats au regard des objectifs de mesure. Par ailleurs, une évaluation de l'influence de la température et du délai de transport jusqu'au laboratoire sur la stabilité des échantillons et son impact sur les incertitudes a aussi été intégrée dans l'étude car ces facteurs ont été identifiés comme possiblement importants, en particulier pour les échantillons prélevés en Corse.

Les incertitudes de mesure élargies ($k=2$) estimées au moyen d'une analyse de variance classique et robuste sont généralement faibles pour les composés majeurs (5 - 10%). Pour certains éléments comme la turbidité, les matières en suspension (MES), l'ammonium, les nitrates, certains métaux (aluminium, titane, sélénium, zinc) et la grande majorité des substances organiques, la dispersion étant assez importante et la distribution des données très asymétrique, une approche par facteur d'incertitude a été choisie (facteur décrivant, par multiplication ou division, un intervalle d'incertitude non symétrique autour du résultat). A noter que pour 4 substances (nicotine, caféine, cotinine et metformine), ce facteur est assez élevé (> 2), démontrant une dispersion et une asymétrie forte des données.

La contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure est généralement inférieure à 40% sauf pour le manganèse, le nickel, la carbamazépine et l'oxazepam pour lesquels la contribution est de l'ordre de 50-60 %.

La contribution de l'échantillonnage estimée à partir des facteurs d'incertitudes est plus importantes pour les paramètres comme les nitrites (91%), les MES (72%), le

sélénium (65%), le zinc (53%) et les composés organiques (entre 63% et 89%). Ces résultats montrent que pour les paramètres ayant une distribution modérément à fortement asymétrique, l'échantillonnage a une part non négligeable.

Dans le cadre de cette étude et au regard des incertitudes de mesures élargies U (k=2) ou les facteurs d'incertitude FU estimés lors de la campagne temporelle, il apparaît que l'influence de la température et du délai de transport sur l'échantillon est faible.

Mots clés (thématique et géographique) :

Incertitude de mesure, contribution échantillonnage à l'incertitude, surveillance qualité des cours d'eau, bassin Rhône Méditerranée Corse

RHONE MEDITERRANEAN BASIN: ASSESSMENT OF MEASUREMENT UNCERTAINTY, INCLUDING SAMPLING CONTRIBUTION, AND INFLUENCE OF TEMPERATURE AND TRANSPORT ON MEASUREMENT UNCERTAINTY
N. Guigues, B. Lepot

ABSTRACT

One of the main objectives of environmental measures is to enable the preservation and restoration of water bodies by comparing the results with regulatory thresholds. This comparison requires knowledge of the uncertainty associated with the measurements. The two main contributions to measurement uncertainty are the uncertainty resulting from sampling and that resulting from analysis. While analytical uncertainties generally tend to be estimated and reported for all matrices, as they have been documented since the 2000s, those related to sampling are often neither described nor estimated.

To address this lack of uncertainties related to sampling, several studies have been undertaken within the framework of Aquaref since 2008 and more particularly on surface water within the Artois Picardie (2013-2015) and Loire-Bretagne (2016-2018) basins.

A study to estimate measurement uncertainties, including the contribution of sampling, was carried out from 2020 to 2022 within the Rhône Méditerranée Corse basin. It also aimed to verify that the protocols implemented as part of the Water Framework Directive (WFD) monitoring program of surface waters were adequate with regard to the measurement objectives. In addition, an assessment of the influence of temperature and transport time to the laboratory on the stability of collected samples and its impact on the uncertainties was also integrated into the study as these factors were identified as possibly important, in particular for the samples collected in Corsica.

Expanded measurement uncertainties ($k=2$) estimated using a classical and robust analysis of variance are generally low for major compounds (5 - 10%). For elements such as turbidity, suspended solids (SPM), ammonium, nitrates, several metals (aluminum, titanium, selenium, zinc) and the vast majority of organic substances, the dispersion being quite significant and the distribution of highly asymmetrical data, an uncertainty factor approach was chosen (factor describing, by multiplying or dividing the measurement value to establish an asymmetric uncertainty interval around the result). It should be noted that for 4 substances (nicotine, caffeine, cotinine and metformin), this factor is quite high (> 2), demonstrating a strong dispersion and asymmetry of the data.

The contribution of sampling to measurement uncertainty is generally less than 40% except for manganese, nickel, carbamazepine and oxazepam for which the contribution is around 50-60%.

The contribution of sampling estimated from uncertainty factors is greater for parameters such as nitrites (91%), SPM (72%), selenium (65%), zinc (53%) and organic

compounds (between 63% and 89%). These results show that for parameters with a moderately to strongly asymmetric distribution, sampling has a significant role.

In the context of this study and with regard to the expanded measurement uncertainties U ($k=2$) or the uncertainty factors FU estimated during the temporal campaigns, it appears that the influence of temperature and transport on the sample is rather small.

Key words (thematic and geographical area): Measurement uncertainty · Uncertainty arising from sampling, Water quality monitoring, Surface waters, Rhône basin

1 INTRODUCTION

L'un des principaux objectifs des mesures environnementales est de permettre la préservation et la restauration de l'état des eaux en comparant les résultats à des seuils réglementaires. Le guide Eurachem (2019) mentionne qu'il est nécessaire de connaître l'incertitude associée aux mesures pour juger du dépassement du seuil. Les deux contributions principales à l'incertitude de mesure sont l'incertitude résultant de l'échantillonnage et celle issue de l'analyse. Si les incertitudes analytiques en général tendent à être estimées et renseignées pour toutes les matrices, car documentées depuis les années 2000, celles liées à l'échantillonnage sont souvent non décrites ni estimées.

Pour répondre à ce manque sur les incertitudes liées à l'échantillonnage des eaux et des sédiments, des travaux ont été engagés dans le cadre d'Aquaref dès 2008 (par exemple Ghestem, 2008 ; Ghestem et Lachenal, 2008 ; Ghestem, 2009a ; Ghestem, 2009b ; Schiavone et al., 2011 ; Guigues et al, 2011 ; Lionard et al., 2015) et plus particulièrement sur le bassin Artois Picardie (Guigues et Lepot, 2016) et le bassin Loire-Bretagne (Guigues et Lepot, 2018).

Le guide Eurachem (2019) propose de réaliser une étude dite de « validation initiale » afin d'estimer les incertitudes de mesures, incluant la contribution liée à l'échantillonnage.

Dans le cadre de ces travaux, basés sur ce guide Eurachem, il a été proposé de réaliser une étude de validation initiale à l'échelle du bassin hydrographique Rhône Méditerranée. Cette validation initiale a été par ailleurs complétée par une étude du facteur influant « température durant le transport jusqu'au laboratoire », facteur identifié comme possiblement important dans l'incertitude de mesure sur ce bassin, en particulier pour les échantillons prélevés en Corse.

Les objectifs de ces deux études réalisées de façon conjointe sont :

- D'estimer l'incertitude de mesure, en incluant la contribution de l'échantillonnage sur un bassin présentant des variations importantes en termes de concentrations mesurées dans le temps et l'espace ;
- De vérifier que les protocoles mis en œuvre dans le cadre du programme de surveillance Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de la qualité des cours d'eau (matrice eau) de ce bassin sont adéquats au regard des objectifs de mesure ;
- D'évaluer l'influence de la température et du délai de transport jusqu'au laboratoire sur la stabilité des échantillons et son impact sur les résultats.

Le présent document décrit la conception des deux études (validation initiale, étude de facteurs influants) qui ont été mises en œuvre dans le cadre du programme de surveillance de la qualité des eaux superficielles en 2021/2022 sur le bassin Rhône Méditerranée.

2 PRESENTATION DE L'ETUDE DE VALIDATION INITIALE

L'objectif de cette validation initiale est, dans un premier temps, d'estimer l'incertitude de mesure (en incluant l'étape d'échantillonnage) et, dans un deuxième temps, de la comparer à la variabilité de la qualité des cours d'eau, qu'elle soit temporelle ou spatiale, à l'échelle du bassin Rhône Méditerranée selon les 5 étapes suivantes :

- Etape 1 : Définition des exigences sur la qualité des mesures
Cette étape consiste à définir l'incertitude maximale acceptable pour répondre aux exigences de qualité découlant de l'objectif de mesure.
- Etape 2 : Analyse critique du processus de mesure
Le processus de mesure inclut les étapes d'échantillonnage, de conditionnement, transport et stockage des échantillons et d'analyse.
- Etape 3 : Conception et réalisation de l'étude de validation initiale
- Etape 4 : Estimation de l'incertitude de mesure et de la contribution de l'échantillonnage à cette incertitude.
- Etape 5 : Jugement de l'adéquation des protocoles de mesure
Il s'agit de comparer l'incertitude de mesure estimée à l'incertitude maximale acceptable définie dans l'étape 1.

Ce chapitre est dédié aux « étapes » 1 à 3, décrites ci-dessus, de la méthode EURACHEM.

2.1 EXIGENCES SUR LA QUALITE DES MESURES

Les exigences sur la mesure ont été fixées de façon à ce que la variabilité de la mesure n'excède pas 20 % de la variabilité globale, cette dernière inclut la variabilité de la mesure et la variabilité du milieu à mesurer (variations spatiales et temporelles). Ces exigences s'appuient sur les recommandations de Ramsey et al. (1992), qui à partir de l'expérience issue de plusieurs études en exploration géochimique, ont montré que ce ratio permettait de ne pas impacter de manière significative les données environnementales.

2.2 ANALYSE CRITIQUE DU PROCESSUS DE MESURE

Le processus de mesure (Figure 1) peut se décomposer en 3 étapes principales :

- L'échantillonnage ;
- Le prétraitement, le conditionnement, la conservation et le transport des échantillons ;
- L'analyse (traitement de l'échantillon, séparation si nécessaire, quantification).

A chaque étape, les sources d'incertitudes potentielles peuvent être identifiées.

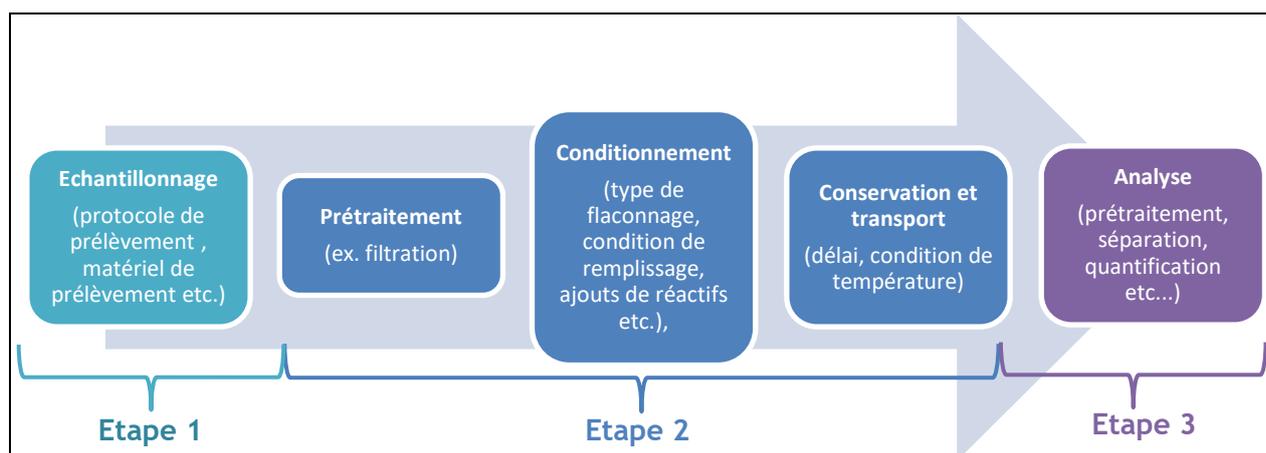


Figure 1 : Schéma du processus de mesure en 3 étapes depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse

Des exemples de sources d'incertitudes potentielles pour les étapes 1 et 2 du processus de mesure sont :

- Hétérogénéité du milieu ;
- Environnement (température, pression, polluants dans l'air, pluie) ;
- Méthodologie d'échantillonnage (aléatoire, systématique, stratifié, proportionnel, nombre d'échantillons, volume d'échantillon etc.) ;
- Technique de prélèvement (contamination par le matériel, dégradation des composés, prélèvement sélectif des phases (solide, liquide et gazeuse)) ;
- Prétraitement des échantillons (filtration, tamisage etc.) ;
- Conservation (nature et remplissage des flacons, réactifs) et transport (température, obscurité, mélange, chocs, temps) ;
- Homogénéité des échantillons ;
- Qualification du personnel.

2.3 CONCEPTION DE L'ETUDE DE VALIDATION INITIALE

L'étude de validation initiale consiste à préciser les éléments concernant :

- La méthodologie d'estimation des incertitudes de mesure ;
- Les protocoles d'échantillonnage et d'analyse mis en œuvre ;
- La stratégie d'évaluation de la variabilité du milieu ;
- Les paramètres ciblés ;
- Les stations sélectionnées (nombre et localisation).

Ces différents points sont décrits dans ce chapitre, d'un point de vue général et avec les choix faits pour l'étude sur le bassin Rhône Méditerranée.

2.3.1 Quelle méthodologie mise en œuvre ?

L'approche empirique (Figure 2) est la plus couramment citée dans la littérature afin d'estimer la variabilité du milieu et l'incertitude de mesure (prélèvement et analyse) de milieux dynamiques. Cette approche a été retenue. Elle consiste à réaliser des

« doubles échantillons » (Eurachem, 2019 ; Nordtest, 2020), ainsi que des « doubles analyses » comme décrit dans la Figure 2 et a été déclinée pour le bassin Rhône Méditerranée, comme décrit dans le Tableau 1. Par ailleurs, elle permet d'estimer les différentes sources d'incertitude dans leur ensemble.

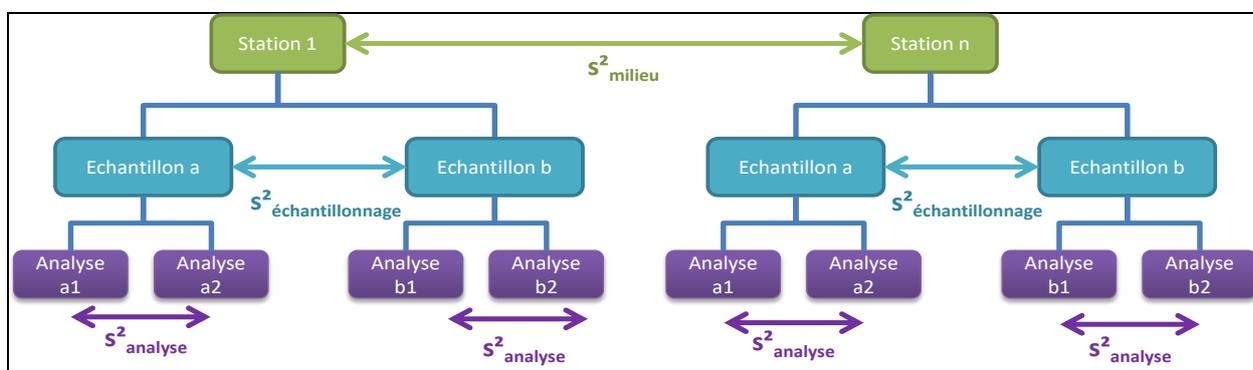


Figure 2 : Schéma de la méthode empirique des doubles échantillons et doubles analyses (s^2 représente la variance) d'après Eurachem (2007). Exemple pour la variabilité inter-stations.

Tableau 1 : Description des différents plans possibles pour les doubles échantillons, incluant les nombres de prélèvement, conditionnement et analyses supplémentaires générés.

Type de plan	Schéma de principe	Sur site		Au laboratoire Nombre d'analyses supplémentaires
		Nombre de prélèvements supplémentaires	Nombre de conditionnement supplémentaires	
Plan A	<p>Prélèvement Analyses</p>	1	1	1
Plan B	<p>Prélèvement Analyses</p>	1	1	2

2.3.2 Quels protocoles ?

Les protocoles de réalisation des doubles échantillons d'eau indépendants suivent les recommandations du fascicule de documentation FD T90-524 (2015).

Ainsi, la procédure de mise en œuvre d'un double-échantillon indépendant doit être réalisée de la façon suivante :

- sur le terrain, réaliser un premier prélèvement d'eau à un endroit défini avec une méthode d'échantillonnage spécifiée. Le premier échantillon est ensuite conditionné, conservé selon le protocole établi ;
- puis, réaliser un second prélèvement d'eau indépendant du premier au même endroit, avec la même méthode et dans un très court temps. Le second échantillon est ensuite conditionné et conservé dans les mêmes conditions que le premier. A cette étape, il est possible d'intégrer une micro-variabilité spatiale et temporelle. Par exemple, le second prélèvement peut être réalisé à environ 30-50 cm du premier.

Les deux échantillons indépendants doivent être transportés et analysés dans les mêmes conditions par la même équipe de prélèvement et le même laboratoire d'analyse.

2.3.3 Quelle stratégie pour évaluer la variabilité du milieu ?

La variabilité du milieu peut être spatiale et/ou temporelle. Les deux composantes peuvent être séparées et leur contribution respective estimée si le plan d'expérience est répété dans le temps (totalement ou partiellement).

Pour pouvoir comparer la contribution de la chaîne de mesure (variabilité de la mesure) à la variabilité du milieu et la variabilité globale, tout en maîtrisant le coût associé, il a été proposé de réaliser :

- 1 campagne spatiale avec un nombre de stations correspondant à 8-12 % de l'ensemble des stations du bassin, comme recommandé par le guide Nordtest (2020) afin d'intégrer la variabilité spatiale de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin Rhône Méditerranée ;
- 11 campagnes supplémentaires à la précédente, avec un nombre réduit de stations, afin de prendre en compte les variations temporelles de la qualité de l'eau (campagnes temporelles). Ainsi, la variabilité temporelle de la qualité de l'eau est estimée au moyen de 12 campagnes sur une période d'un an.

2.3.4 Quels paramètres ?

La sélection des paramètres a été réalisée à partir de la liste des paramètres physico-chimiques (ions constitutifs, macropolluants, paramètres in situ) et substances suivis sur le bassin Rhône Méditerranée dans le cadre du réseau RCS (Réseau de contrôle de surveillance).

Une analyse des données a ainsi été conduite sur les données 2016-2018.

Il a été décidé de retenir pour cette analyse de données, les paramètres physico-chimiques et les substances en fonction du taux de quantification. Ce dernier a été arbitrairement fixé à :

- > 50% pour les paramètres physico-chimiques ;
- > 5% pour les substances.

Les taux de quantification de chaque paramètre physico-chimique ou substance ont été calculés et sont présentés en Annexe 1.

77 paramètres physico-chimiques ou substances suivants ont été retenus, après validation avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée :

- **In situ (5)** : température, pH, conductivité, oxygène dissous (en concentration et en saturation).
- **Macropolluants et chlorophylle (12)** : turbidité, matière en suspension (MES), demande biochimique en oxygène en 5 jours (DBO₅), phosphore total (P_{tot}), carbone organique (COT), ammonium (NH₄), nitrites (NO₂), nitrates (NO₃), silice

dissoute (SiO₂), orthophosphates (PO₄), chlorophylle a (chl a), phéopigments (pheopig.).

- **Ions constitutifs (7)** : calcium (Ca), magnésium (Mg), sodium (Na), potassium (K), chlorures (Cl), sulfates (SO₄), bicarbonates (HCO₃).
- **Métaux (15)** : arsenic (As), aluminium (Al), baryum (Ba), bore (B), cobalt (Co), cuivre (Cu), fer (Fe), lithium (Li), nickel (Ni), manganèse (Mn), sélénium (Se), titane (Ti), uranium (U), vanadium (V), zinc (Zn).
- **HAP (5)** : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, naphtalène.
- **Pesticides (9)** : AMPA, glyphosate, métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OXA, carbendazime, diflufénicanil, propizamide, fosetyl-Aluminium.
- **Pharmaceutiques (18)** : carbamazépine, irbesartan, tramadol, o-déméthyltramadol, diclofénac, sotalol, acide niflumique, acébutolol, hydrochlorothyazide, gabapentine, metformine, caféine, cotinine, nicotine, oxazépam, paracétamol, ibuprofène, sulfaméthoxazole.
- **Autres composés organiques (6)** : phosphate de tributyl, méthanal, acide perfluoro-n-hexanoïque, EDTA, n-butyl phtalate, bisphénol A.

2.3.5 Combien de stations et lesquelles ?

Il est recommandé de sélectionner environ 8-12 % de l'ensemble des stations de surveillance pour une étude de validation initiale, avec un minimum de 8 stations (Eurachem, 2019 ; Nordtest, 2020).

La sélection de ces stations peut être réalisée de manière aléatoire ou au contraire de manière déterministe en considérant des critères spécifiques telles que les pressions sur le bassin d'origine agricole, industrielle ou domestique.

Dans le cadre de cette étude, le choix a été fait de grouper les stations en considérant les données historiques de composition chimique afin d'avoir une sélection de stations ayant des caractéristiques différentes.

Dans ce but, des méthodes statistiques descriptives multivariées, telles que la classification ascendante hiérarchique (CAH) et l'analyse en composante principale (ACP) ont été mises en œuvre (Saporta, 2006 ; Volle, 1997).

L'ACP est une méthode statistique multivariée essentiellement descriptive : son objectif est de présenter sous une forme graphique, le maximum de l'information contenue dans un tableau de multiples variables quantitatives.

Le but des méthodes de classification est de fournir, à partir d'un ensemble d'individus (dont il est possible d'apprécier les proximités ou la dissemblance) une partition en classes, telle que les individus appartenant à une même classe sont proches alors que les individus appartenant à des classes différentes sont éloignés.

Les données considérées correspondent aux résultats des suivis réalisés sur les 400 stations du réseau de surveillance RCS du bassin Rhône Méditerranée entre 2016 et 2018. Ainsi, la CAH a permis de définir 10 classes, dont les caractéristiques sont détaillées en Annexe 1.

Un nombre de 35 stations, soit 8,7 % du nombre de stations du réseau RCS, dont 15 stations pour les campagnes temporelles, a ainsi été retenu, en concertation avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. La liste des stations concernées, se trouve en Annexe 1. Les stations sélectionnées sont aussi illustrées sur la Figure 3, avec leur appartenance à la classe de la CAH (code couleur) et la diversité des stations sélectionnées est illustrée dans la Figure 4.

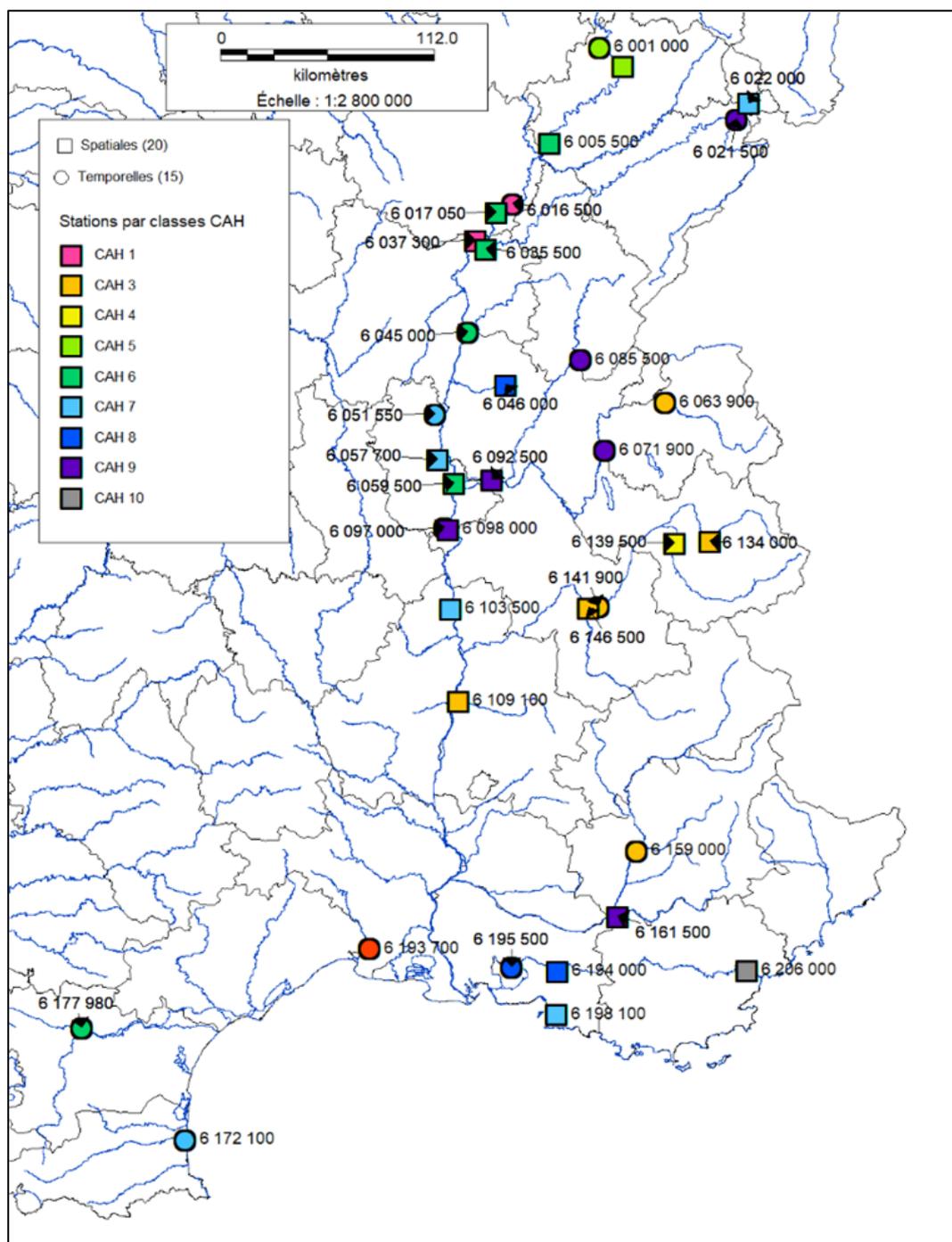


Figure 3 Carte des stations de surveillance de la qualité des cours d'eaux du bassin Rhône Méditerranée (avec leur code station) sélectionnées pour l'étude de validation initiale en fonction de leur appartenance aux 10 classes de la classification hiérarchique ascendante (spatiales : carré, temporelle : rond).

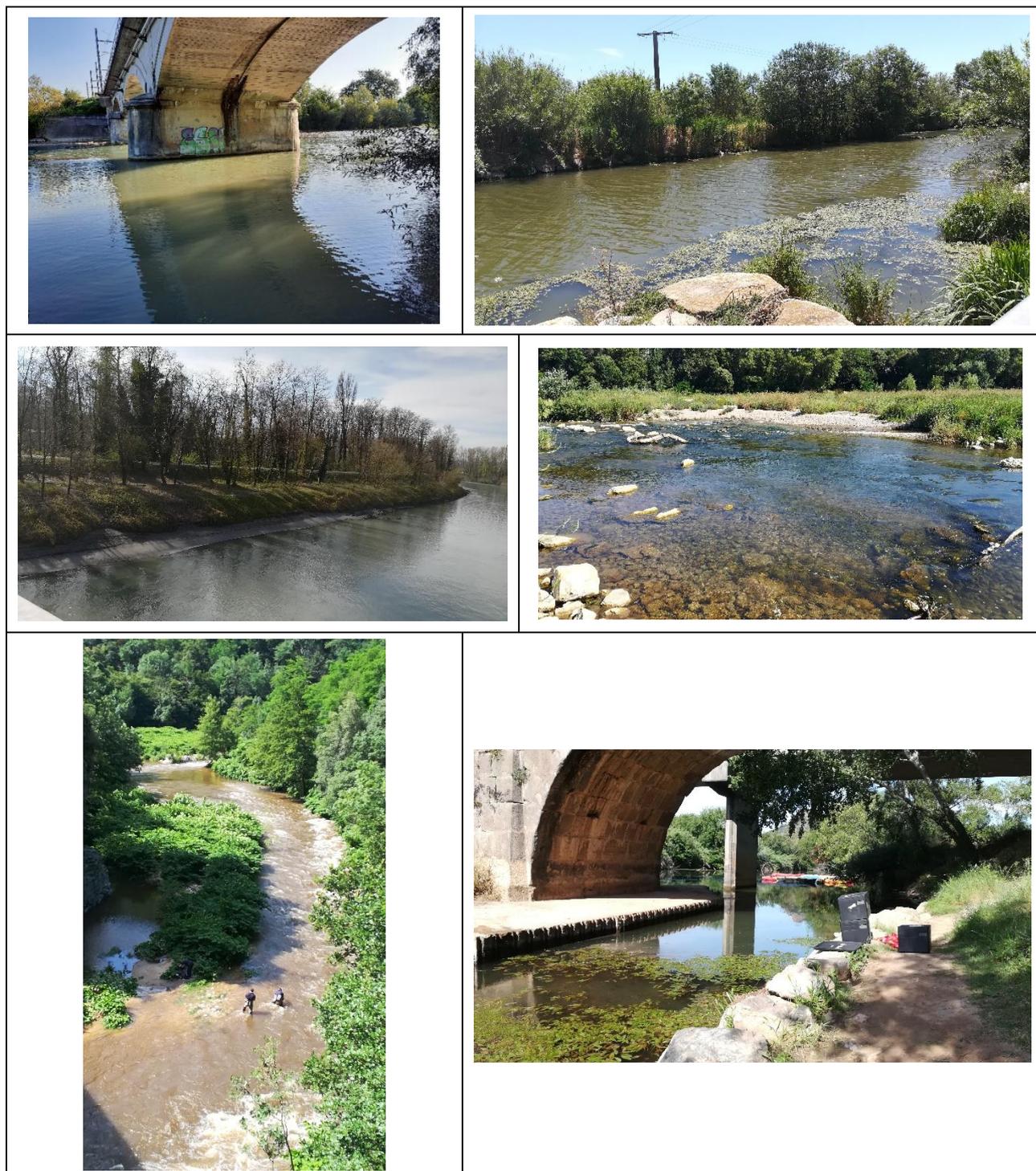


Figure 4 : Exemple de la diversité des stations sélectionnées pour l'étude de validation initiale

Par ailleurs, la répartition des types de prélèvement, pour les 35 stations temporelles retenues est d'environ :

- 60 % d'échantillons ponctuels réalisés à gué ;
- 20 % d'échantillons ponctuels réalisés du pont ou de la berge ;
- 20 % d'échantillons ponctuels composites réalisés du pont (particularité du bassin RMC).

Enfin, la répartition des 35 stations sélectionnées en fonction des types de cours d'eau est représentative de la répartition sur le bassin Rhône Méditerranée, avec cependant une proportion plus importante d'échantillonnage composite (6 contre 3 en théorie).

2.3.6 Quel(s) prestataire(s) ?

Pour cette étude, les opérations d'échantillonnage et d'analyses ont été réalisées avec les prestataires de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, à savoir par le laboratoire CARSO. 9 équipes de préleveurs ont ainsi été impliquées sur les 35 stations sélectionnées.

Les analyses ont été réalisées par le même prestataire, en conditions de répétabilité, ou du moins le même jour, conformément au cahier des charges de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse.

Afin de faciliter l'exploitation des données, les codes a et b (plan A) ou b1 et b2 (plan B) ont été renseignés dans le champ « commentaire prélèvement » (voir Tableau 1).

3 RESULTATS DE LA VALIDATION INITIALE (ETAPE 4 DE LA METHODE EURACHEM)

L'étape 4 de la méthode EURACHEM vise à estimer de l'incertitude de mesure et de la contribution de l'échantillonnage à cette incertitude.

3.1 METHODOLOGIE DE TRAITEMENT DES DONNEES

L'échantillonnage et l'analyse contribuent à la variance de la mesure (s^2_{mesure}). La variance liée à la préparation physique de l'échantillon, à la conservation et au transport peut, soit faire partie de l'incertitude de prélèvement ($s^2_{\text{échantillonnage}}$), soit faire partie de la variabilité liée à l'analyse (s^2_{analyse}). Le choix a été fait, pour l'étude sur le bassin Rhône Méditerranée, de les inclure dans l'échantillonnage.

Les équations suivantes (s^2 étant la variance) permettent de comparer l'importance de la variance de mesure par rapport à la variabilité du milieu (s^2_{milieu}), ainsi que la part de la variance liée à l'échantillonnage ($s^2_{\text{échantillonnage}}$) dans l'incertitude de mesure :

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

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

Les données issues des plans A (résultats a et b) et des plans B en considérant un seul résultat analytique (résultats b1 et a) ont été utilisées pour estimer la variance du milieu et la variance de la mesure.

Les données issues des plans B (résultats a, b1 et b2) ont été utilisées pour estimer la variance liée à l'échantillonnage et la variance liée à la fidélité des méthodes analytiques.

Les plans d'expérience mis en œuvre sur le bassin Rhône Méditerranée et décrits dans le Tableau 1 permettent d'estimer uniquement la composante aléatoire de l'incertitude de mesure, c'est-à-dire la fidélité intermédiaire.

3.1.1 Prétraitement des données

La première étape a consisté à identifier les données manquantes. Les données du mois de décembre 2021 pour la station du Vistre à Saint Laurent d'Aigouze étaient manquantes. Par ailleurs, pour la chlorophylle et les phéopigments les données étaient très incomplètes (194 données sur 539 données) avec seulement des données disponibles pour les prélèvements A et B en juin, juillet et août 2021.

La deuxième étape a été d'estimer le taux de quantification de chaque substance, pour les deux types de campagne (spatial et temporel).

Le critère retenu pour sélectionner les substances faisant l'objet d'un traitement statistique est un taux de quantification supérieur à 40 % (Annexe 2).

A l'échelle du bassin (compilation des données des 15 stations ou des 35 stations) les taux de quantification ont été les suivants :

- Paramètres physico-chimiques majeurs : entre 81 % et 100 %
- Métaux : entre 53 % et 100 %
- Micropolluants organiques : entre 3 % et 100 %. Seule la carbendazine n'a pas été détectée.

Pour les substances ayant des taux de quantification compris entre 40 et 100 %, les données inférieures à la limite de quantification (LQ) ont été remplacées par LQ/2 (Annexe 2).

La troisième étape a consisté à réaliser une analyse descriptive, notamment au travers de l'établissement d'histogrammes de distribution afin de mettre en évidence le type de distribution des données et les valeurs aberrantes entre les données a, b1 et b2. Pour 7 substances, le pourcentage de données aberrantes est supérieur à 5% (Tableau 2).

Tableau 2 : Nombre et pourcentage de couples de données aberrantes éliminées pour l'analyse statistique pour la campagne temporelle (le nombre théorique de couples de données est 179)

Substances	Nombre de données éliminées	% de données éliminées
Nicotine	47	26%
Turbidité	23	13%
nButyl Phtalate	20	11%
Caféine	17	9.5%
Fer	13	7.3%
Cotinine	10	5.6%
EDTA	10	5.6%

3.1.2 Analyse statistique des données

Selon la distribution des données et les dispersions observées, le traitement des données a été réalisé au moyen d'une analyse de variance, de trois manières différentes :

- Classique (ANOVA) sur le facteur cible avec test d'homogénéité des variances (ex. Test de Cochran ou de Levene) et élimination des valeurs aberrantes (ex. Test de Grubbs) ;
- Robuste (RANOVA) qui ne nécessite aucun test statistique et pré-traitement préalable. En effet, l'homogénéité des variances n'est pas indispensable et les données aberrantes sont incluses mais pondérées ;
- Alternative pour des incertitudes élevées : ANOVA classique sur les données log-transformées et estimation d'un facteur d'incertitude (FU).

Le logiciel RANOVA 3, développé par l'Analytical Method Committee de la Royal Society of Chemistry, pour estimer spécifiquement les contributions de l'échantillonnage et de l'analyse à l'incertitude de mesure a été utilisé.

3.2 ADEQUATION DES PROTOCOLES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSES AU REGARD DU CRITERE FIXE - VARIANCE MESURE VERSUS VARIANCE GLOBALE

Les exigences sur la mesure (prélèvement + analyse) ont été fixées de façon à ce que la variabilité de la mesure n'excède pas 20 % de la variabilité globale (voir § 2.1).

Afin de faciliter la lecture des tableaux, un code couleur a été défini pour les différents rapports entre la variance mesure et la variance totale (Tableau 3).

Tableau 3 : Code couleur attribué en fonction de la valeur du rapport entre la variance mesure et la variance totale

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

Les résultats sont présentés d'abord à l'échelle du bassin, puis à l'échelle de la station.

3.2.1 A l'échelle du bassin

Les résultats obtenus à l'échelle du bassin en considérant (1) la campagne spatiale réalisée en juin 2021 et incluant 35 stations de mesure et (2) les 12 campagnes temporelles réalisées en 2021 pour 15 stations, sont présentés dans le Tableau 4 pour les composés majeurs et dans le Tableau 5, pour quelques métaux et substances organiques.

Le critère de 20 % est respecté pour l'ensemble des paramètres présentés démontrant un impact de la variance mesure négligeable par rapport à la variance globale (mesure + milieu), sauf pour la nicotine et la cotinine lors des campagnes temporelles. Cependant, le rapport entre la « variance mesure » et la « variance totale » est plus important (entre 10 et 15 %) pour cinq paramètres selon les campagnes considérées : le sélénium, l'EDTA, la nicotine, la metformine et l'acébutolol, montrant un impact potentiel plus important, soit du fait de la dispersion forte de la mesure (nicotine, metformine, EDTA) ou des niveaux proches de la limite de quantification (sélénium) ou présentant peu de variations du milieu (sélénium, acébutolol)

Tableau 4 : Rapport entre la variance mesure et la variance totale, variances estimées à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3, pour les paramètres majeurs

Paramètre	unité	Campagne spatiale (35 stations)				Campagne temporelle (15 stations)			
		min	Moyenne robuste	max	S ² mesure/s ² total	min	Moyenne robuste	max	S ² mesure/s ² total
Turbidité	NFU	1.3	10	224	0.1%	0.27	9.2	1100	0.5%
MES	mg/L	1.6	19	402	0.8%	0.5	13	1200	2.1%
NH4	mg(NH4)/L	0.005	0.1	0.37	0.6%	0.005	0.045	0.59	1.7%
Cl	mg(Cl)/L	2.4	59	950	0.0%	1.4	21	950	0.3%
SO4	mg(SO4)/L	3.8	57	300	0.1%	2.1	48	210	0.1%
NO2	mg(NO2)/L	0.005	0.1	0.28	0.2%	0.005	0.058	0.55	1.9%
NO3	mg(NO3)/L	0.92	6.5	19	0.1%	1.2	8.1	26	0.2%
SiO2	mg(SiO2)/L	1.4	6.0	18	0.1%	0.2	6.0	19.1	1.3%
Ptot	mg(P)/L	0.0025	0.1	0.64	0.1%	0.0025	0.096	0.84	1.8%
K	mg(K)/L	0.6	2.6	27	0.4%	0.4	2.6	27	0.7%
Mg	mg(Mg)/L	2	7.6	69	0.1%	1.9	8.1	69	0.3%
Ca	mg(Ca)/L	12	67	160	0.1%	11	68	146	0.2%
Na	mg(Na)/L	1.8	14	519	0.3%	1.5	13	536	0.5%
PO4	mg(PO4)/L	0.005	0.3	1.7	0.2%	0.005	0.22	1.7	0.8%
COT	mg(C)/L	0.32	2.3	6.1	2.8%	0.28	2.3	8.5	2.2%

Tableau 5 : Rapport entre la variance mesure et la variance totale, variances estimées à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA, pour quelques métaux et composés organiques

Paramètre	unité	Campagne spatiale (35 stations)				Campagne temporelle (15 stations)			
		min	Moyenne robuste	max	S ² mesure/s ² total	min	Moyenne robuste	max	S ² mesure/s ² total
U	µg(U)/L	0.13	0.68	1.9	0.2%	0.13	0.66	3.0	4.5%
B	µg(B)/L	5	16	181	0.7%	5	16	181	0.5%
Li	µg(Li)/L	0.25	5.4	23	0.4%	0.25	4.6	30	0.4%
As	µg(As)/L	0.16	1.4	12	0.1%	0.12	1.3	18	0.1%
Al	µg(Al)/L	1	13	127	0.9%	1	11	376	2.5%
Ti	µg(Ti)/L	0.25	0.93	8.4	4.1%	0.25	0.94	201	3.6%
Co	µg(Co)/L	0.025	0.11	0.57	1.1%	0.025	0.13	0.48	2.2%
Zn	µg(Zn)/L	0.5	1.9	13	2.5%	0.5	1.9	16.7	8.0%
V	µg(V)/L	0.05	0.67	2.66	0.4%	0.05	0.51	2.75	0.8%
Se	µg(Se)/L	0.05	0.13	0.51	12%	0.05	0.16	0.81	9.6%
Ni	µg(Ni)/L	0.25	0.89	2.1	1.5%	0.25	0.90	3	1.8%
Cu	µg(Cu)/L	0.12	1.1	4.4	0.4%	0.05	0.91	14	1.1%
Fe	µg(Fe)/L	4.3	31	209	0.6%	0.5	30	368	2.1%
Mn	µg(Mn)/L	0.25	6.4	52	1.1%	0.25	6.6	86	1.0%
Ba	µg(Ba)/L	4.2	30	192	0.5%	2.9	25	192	1.0%
EDTA	µg/L	2.5	5.9	213	13%	2.5	6.7	65	1.5%
Glyphosate	µg/L	0.015	0.049	0.553	0.7%	0.015	0.049	4.4	4.5%
Diflufenicanil	µg/L	0.0005	0.001	0.008	4.9%	0.0005	0.001	0.068	3.0%
AMPA	µg/L	0.01	0.23	6.3	1.1%	0.01	0.315	14	1.9%
Carbamazepine	µg/L	0.0025	0.024	0.44	0.4%	0.0025	0.026	0.45	0.2%
Paracetamol	µg/L	0.02	0.053	1.2	1.4%	0.02	0.046	3.1	5.4%
Sulfamethoxazole	µg/L	0.002	0.008	0.11	2.5%	0.002	0.010	0.15	1.2%
Oxazepam	µg/L	0.002	0.047	0.53	1.4%	0.002	0.055	0.64	0.3%
Sotalol	µg/L	0.002	0.019	0.28	0.5%	0.002	0.027	0.33	0.4%
Nicotine	µg/L	0.01	0.054	0.87	11%	0.01	0.060	1.6	52%
PFHxA	µg/L	0.001	0.003	0.081	3.3%				
Acebutolol	µg/L	0.0025	0.006	0.11	1.4%	0.0025	0.009	0.27	11%
Caféine	µg/L	0.011	0.077	1.2	0.7%	0.005	0.069	40	0.1%
Cotinine	µg/L	0.0025	0.014	0.13	2.1%	0.0025	0.012	0.49	32%
Irbesartan	µg/L	0.0025	0.086	1.6	1.3%	0.0025	0.136	2.6	1.1%
Tramadol	µg/L	0.0025	0.040	0.46	0.7%	0.0025	0.045	0.50	1.1%
Hydrochlorthiazide	µg/L	0.0025	0.024	1.3	7.6%	0.0025	0.035	0.57	1.3%
metformine	µg/L	0.0025	0.27	3.6	4.3%	0.0025	0.21	4.5	13%
O-demethyl tramadol	µg/L	0.0025	0.017	0.43	0.8%	0.0025	0.032	0.49	1.1%
metolachlor ESA	µg/L	0.01	0.033	0.39	0.2%	0.01	0.029	0.54	3.5%
Gabapentine	µg/L	0.005	0.061	0.84	0.1%	0.005	0.080	0.96	1.3%

3.2.2 A l'échelle de la station

Les résultats obtenus à l'échelle de la station sont présentés sous forme de boîte à moustaches afin de visualiser la dispersion des rapports de variances entre les 15 stations considérées (5). Le critère de 20% est matérialisé sur la Figure 5 par une ligne verte.

Pour les ions constitutifs, les rapports entre la « variance mesure » et la « variance totale » sont généralement inférieurs à 20 %, sauf pour :

- Le potassium : la station de la Bienne est caractérisée par un rapport de 53%, probablement du fait du niveau de concentration très faible par rapport aux autres stations. Un effort pour diminuer la contribution de la mesure (l'incertitude de mesure) devrait être envisagé pour des stations similaires (faiblement minéralisées) ;
- Le calcium : le rapport pour la station de l'Isère à Meylan est légèrement supérieur à 20% (23%).

Pour les autres composés majeurs, les rapports entre la « variance mesure » et la « variance totale » sont généralement inférieurs à 20 %, sauf pour :

- Les nitrates : 1 seule station présente un rapport supérieur à 20% (la Durance à Les Mees avec 48%) ;
- Le COT : 1 seule station présente un rapport supérieur à 20% (l'Isère à Meylan avec 43%), caractérisée par des teneurs très faibles en COT (moyenne robuste de 0,5 mg (C)/L) ;
- Les MES : seules 2 stations présentent un rapport supérieur à 20% (le Gland à Audincourt et le Vistre à Saint Laurent d'Aigouze). Dans le cas de la station du Gland à Audincourt, les teneurs en MES sont proches de la LQ ;
- La turbidité : une station a un rapport largement supérieur à 20%, le Vistre à Saint Laurent d'Aigouze et une autre présente un rapport proche de 20 % (la Seille à La Truchère avec 21%).

Pour les métaux, les rapports entre la « variance mesure » et la « variance totale » sont généralement inférieurs à 20 %, sauf pour :

- Le zinc : 7 stations sur 14 présentent des rapports supérieurs à 20%, principalement pour des concentrations inférieures à 2 µg/L ;
- Le sélénium : 7 stations sur 14 présentent des rapports supérieurs à 20%, avec cependant un rapport généralement inférieur à 30% ;
- Le titane : 5 stations sur 14 présentent des rapports supérieurs à 20%, indépendamment du niveau de concentration moyenne ;
- Le cuivre, le nickel le fer et l'aluminium : 2 stations sont caractérisées par des rapports supérieurs à 20%.

Pour les substances organiques, les rapports entre la « variance mesure » et la « variance totale » sont généralement inférieurs à 5-10 %, sauf pour :

- La nicotine et la cotinine : 10 stations sur 15 sont caractérisées par des rapports supérieurs à 20%, indépendamment du niveau de concentration mesurée ;
- La caféine : 6 stations sont caractérisées par des rapports supérieurs à 20%, indépendamment du niveau de concentration mesurée ;
- Le diflufénicanil : seules 7 stations ont un taux de quantification > 50 % et la concentration moyenne est faible (0,002 - 0,004 µg/L). Pour 2 stations, le rapport est supérieur à 20% ;
- L'AMPA, le paracétamol, le sotalol et le nButyl Phtalate : entre 1 ou 2 stations sont caractérisées par des rapports supérieurs à 20%.

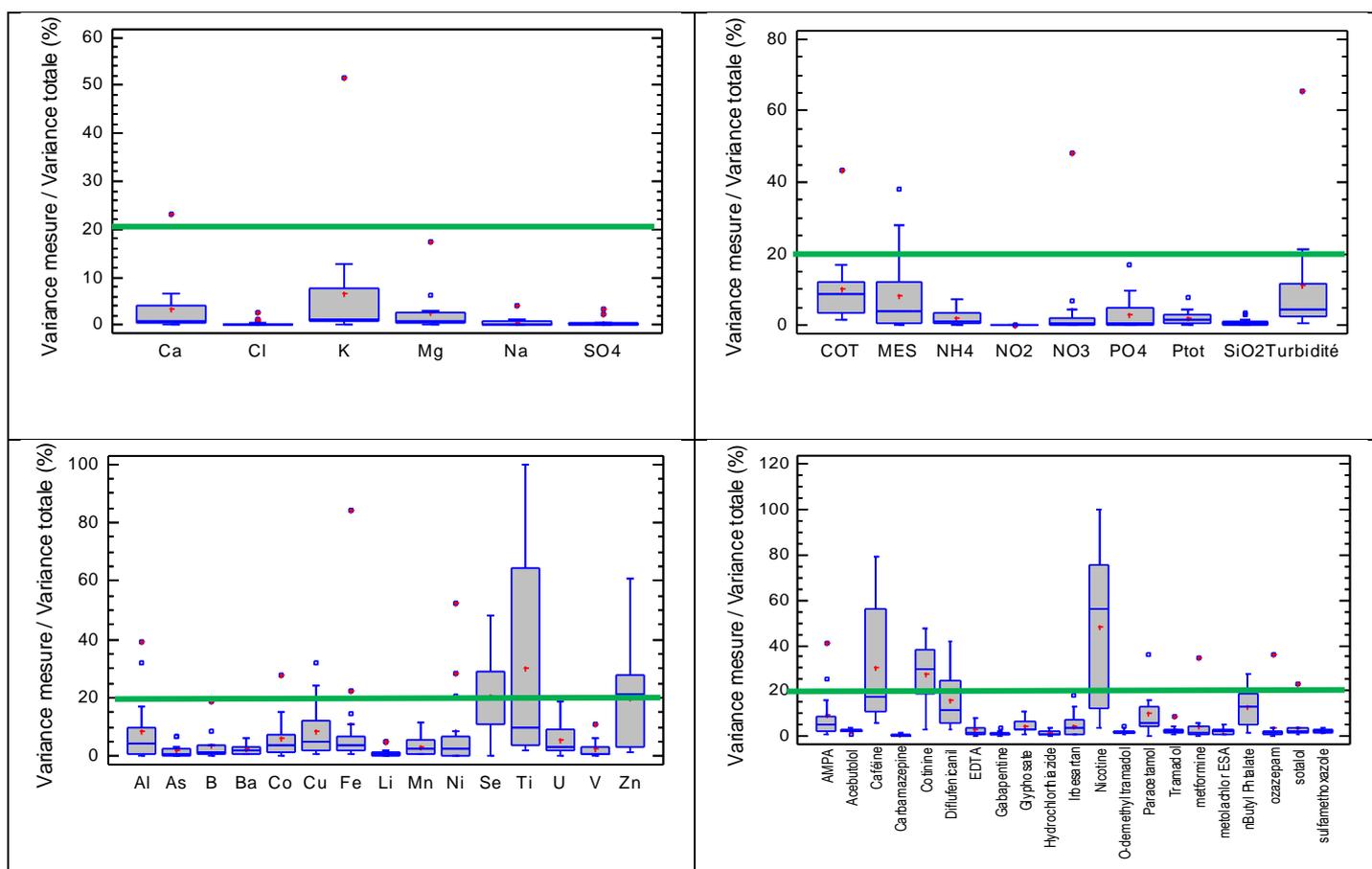


Figure 5 : Rapports entre la « variance mesure » et la « variance totale » à l'échelle de la station et pour les 15 stations étudiées. Le trait vert représente le critère de 20 %. (La boîte s'étend du premier quartile au troisième quartile. La ligne horizontale correspond à la médiane, et le signe + en rouge correspond à la moyenne. Les moustaches sont tracées à partir des bords de la boîte pour rejoindre la plus grande valeur des données et la plus petite valeur des données, à moins que des valeurs inhabituelles très éloignées de la boîte ne soient présentes: carré bleu correspond à plus de 1,5 fois la distance inter-quartiles, et carré bleu avec une croix rouge correspond à tout point à plus de 3 fois la distance interquartiles)

Une optimisation pour réduire l'impact de la mesure devrait être mise en œuvre pour les substances dont le nombre de stations présentant des dépassements du critère de 20% est supérieur à 30% : titane, zinc, sélénium, nicotine, cotinine, caféine, diflufénicanil.

Pour les autres paramètres identifiés, il faut avoir à l'esprit les limites liées à l'impact de la variance de la mesure pour les quelques stations concernées (ainsi que les stations appartenant à un groupe de stations de la classification, cf § 2.3.5) lors d'interprétation des données de suivi.

3.3 INCERTITUDE DE MESURE

3.3.1 Stratégie développée pour estimer l'incertitude de mesure et l'intervalle de confiance autour de la moyenne

FACTEUR D'INCERTITUDE : PRINCIPE ET CONSEQUENCES

L'ANOVA classique suppose que la distribution des données suit approximativement une loi normale (c'est-à-dire gaussienne).

Dans certains cas (pour des incertitudes de mesure généralement supérieures à 20%), la distribution des données peut suivre une loi approximativement log-normale (Figure 6). Dans de tels cas, l'ANOVA peut être alors effectuée sur les valeurs transformées en log. Comme les résultats de l'ANOVA sur les données log-transformées ne sont pas exprimées dans les unités d'origine (concentration de la substance), un facteur d'incertitude standard (Fu) et le facteur d'incertitude élargi (FU) sont alors calculés.

L'intervalle de confiance autour de la concentration mesurée est défini par :

- Pour la borne supérieure : la concentration x est multipliée par FU ;
- Pour la borne inférieure : la concentration x est divisée par FU.

Cet intervalle de confiance permet ainsi de rendre compte de la distribution asymétrique des données (Figure 6).

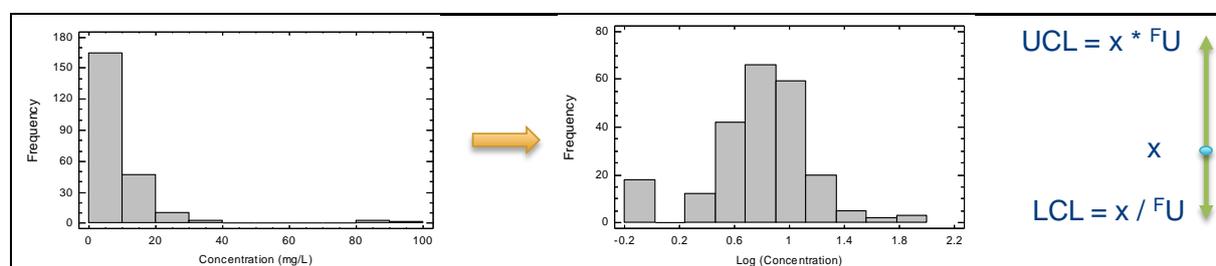


Figure 6 : Histogrammes de distribution des concentrations (à gauche) et des concentration log-transformée (à droite), avec l'illustration de l'intervalle de confiance calculé à partir du facteur d'incertitude FU

STRATEGIE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE

Les 3 approches disponibles (ANOVA Classique, ANOVA Robuste et Facteur d'incertitude FU (voir aussi Figure 7)) ont été systématiquement mises en œuvre. Le choix définitif entre ces 3 approches a été fait en considérant notamment la relation entre U et FU (Figure 7) :

- Pour des incertitudes de mesure élargie (k=2) supérieure à 20 % par l'approche ANOVA Classique ou Robuste, c'est le facteur d'incertitude (FU) qui a été retenu
- Pour des incertitudes de mesure élargie (k=2) inférieure à 20 %, l'approche par ANOVA classique ou robuste a été retenue.

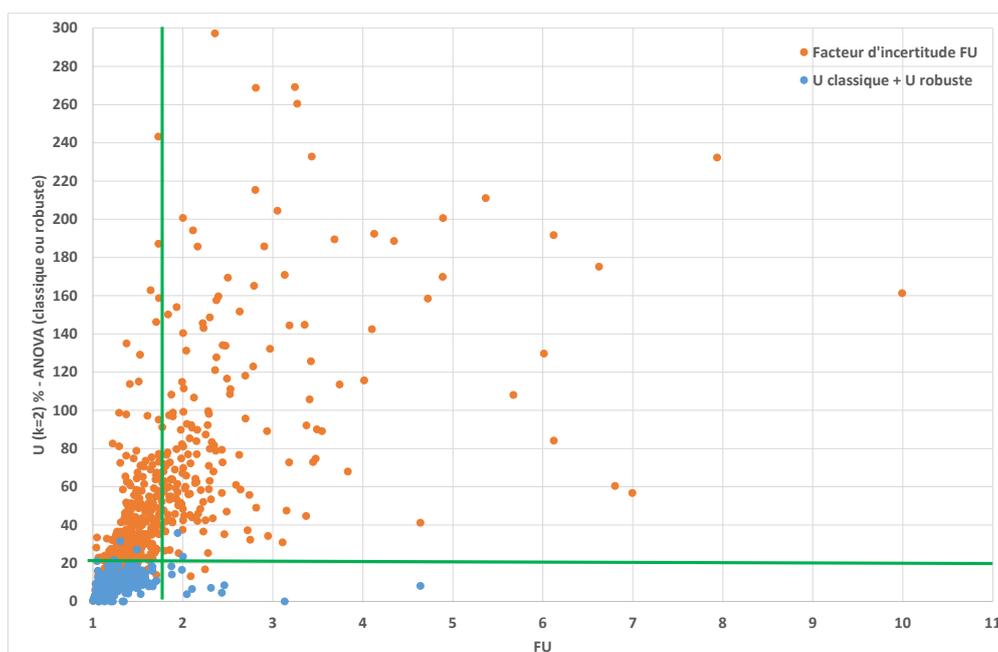


Figure 7 : relation entre l'incertitude de mesure élargie (k=2) estimées par ANOVA classique ou robuste et le facteur d'incertitude FU. Les données en bleu correspondent aux substances qui sont caractérisées par une incertitude de mesure majoritairement inférieure à 20% pour lesquelles l'ANOVA classique ou robuste a été retenue.

Ainsi, pour les ions constitutifs :

- Chlorures, sulfates, calcium et magnésium : l'approche par ANOVA classique a été retenue ;
- Sodium : une approche par ANOVA classique, avec pour une seule station, une ANOVA robuste (Le Vistre à Saint Laurent d'Aigouze) a été retenue ;
- Potassium : une approche par ANOVA Robuste a été retenue, du fait des incertitudes plus élevées que pour les autres ions par ANOVA classique (entre 5 % et 44%)

Pour les macropolluants et paramètres physico-chimiques :

- L'ANOVA Robuste a été retenue pour COT, Ptot, SiO₂ ;
- L'approche FU a été choisie pour : NH₄, NO₂, MES, turbidité ;
- Une approche mixte pour Nitrates (ANOVA Classique et Robuste) et PO₄ (ANOVA robuste et FU) a été mise en œuvre.

Pour les métaux :

- Une approche par ANOVA Robuste pour la majorité des métaux (As, B, Ba, Co, Li, Ni, V, U) ;
- Une approche mixte (ANOVA Robuste et FU) selon les stations : Cu, Fe, Mn ;
- Une approche par FU pour Al, Se, Ti, Zn qui présentent une forte incertitude de mesure (jusqu'à 130%).

Pour les substances organiques :

L'approche par le facteur d'incertitude (FU) a été retenue pour la grande majorité des substances organiques à l'exception de :

- La carbamazepine et le métolachlore OXA pour lesquelles une ANOVA Robuste a été choisie ;
- L'Irbesartan et l'oxazepam pour lesquelles une approche mixte (FU et ANOVA Robuste) selon la station a été mise en œuvre.

Afin de faciliter la lecture des tableaux, un code couleur a été défini pour l'incertitude de mesure élargie U (k=2) et le facteur d'incertitude FU (Tableau 6).

Tableau 6 : Code couleur attribué en fonction de la valeur de l'incertitude de mesure élargie U (k=2) et le facteur d'incertitude FU

Incertitude de mesure élargie U (k=2)	FU
< 5 %	< 1,1
Entre 5% et 10 %	Entre 1,1 et 1,5
Entre 10% et 20%	Entre 1,5 et 2,0
Entre 20% et 50%	Entre 2,0 et 3
> 50%	> 3

Les résultats sont présentés d'abord à l'échelle du bassin, puis à l'échelle de la station.

3.3.2 A l'échelle du bassin

A l'échelle du bassin, les incertitudes de mesure élargies U (k=2) et le facteur d'incertitude FU, intégrant la contribution de l'échantillonnage, ont été évaluées avec les données (1) de la campagne spatiale (35 stations) puis avec les données (2) des 12 campagnes temporelles (15 stations) et sont reportées dans le Tableau 7 pour les composés majeurs et le Tableau 8 pour les métaux et les substances organiques.

Les incertitudes de mesure élargies U (k=2) sont généralement faibles pour les cations constitutifs comme le calcium ou le sodium et la silice dissoute (< 5%) et comprises entre 5 et 10 % pour les autres paramètres majeurs (Tableau 7). Pour les 4 éléments dont l'approche choisie est le facteur d'incertitude (FU) (turbidité, MES, NH₄ et NO₂), ce facteur FU est généralement modéré (< 1,8) démontrant une distribution des concentrations mesurées sur l'ensemble des stations légèrement asymétrique.

Tableau 7 : Incertitude de mesure élargie U (k=2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3, et facteur d'incertitude FU, pour les paramètres majeurs

Paramètre	unité	Campagne spatiale (35 stations)			Campagne temporelle (15 stations)		
		Moyenne robuste	U (k=2)	FU	Moyenne robuste	U (k=2)	FU
Turbidité	NFU	10,1		1,34	9,2		1,75
MES	mg/L	19,0		1,25	12,6		1,73
NH4	mg(NH4)/L	0,06		1,64	0,045		1,81
Cl	mg(Cl)/L	59	9,2		21,0	9,1	
SO4	mg(SO4)/L	57	6,0		48	6,1	
NO2	mg(NO2)/L	0,07		1,19	0,058		1,38
NO3	mg(NO3)/L	6,5	5,3		8,1	6,7	
SiO2	mg(SiO2)/L	6,0	2,1		6,0	2,7	
Ptot	mg(P)/L	0,11	3,1		0,096	7,8	
K	mg(K)/L	2,6	5,0		2,6	5,8	
Mg	mg(Mg)/L	7,6	4,4		8,1	9,0	
Ca	mg(Ca)/L	67	3,4		68,4	4,2	
Na	mg(Na)/L	14	2,6		12,6	2,6	
PO4	mg(PO4)/L	0,27	-		0,215	7,1	
COT	mg(C)/L	2,3	16		2,3	11	

En ce qui concerne les métaux, l'incertitude de mesure élargie U (k=2) est généralement

- Inférieur à 7% pour l'uranium, le baryum, le lithium, le vanadium, l'arsenic et le bore ;
- Voisine de 10 % pour le cobalt, le cuivre, le nickel, le manganèse et le fer.

Le facteur d'incertitude pour les métaux comme l'aluminium, le titane, le sélénium et le zinc sont généralement compris entre 1,4 et 2, démontrant une distribution des concentrations mesurées sur l'ensemble des stations, légèrement à moyennement asymétrique (Tableau 8).

Tableau 8 : Incertitude de mesure élargie U (k=2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3, et facteur d'incertitude FU pour quelques métaux et composés organiques

Paramètre	unité	Campagne spatiale (35 stations)			Campagne temporelle (15 stations)		
		Moyenne robuste	U (k=2)	FU	Moyenne robuste	U (k=2)	FU
U	µg(U)/L	0,68	4,2		0,66	5,3	
B	µg(B)/L	16,0	6,4		16	7,0	
Li	µg(Li)/L	5,4	4,1		4,6	4,8	
As	µg(As)/L	1,4	6,2		1,3	5,3	
Al	µg(Al)/L	13,4		1,39	11		1,75
Ti	µg(Ti)/L	0,93		1,65	0,94		1,68
Co	µg(Co)/L	0,11	11		0,13	9,4	
Zn	µg(Zn)/L	1,9		2,00	1,9		1,99
V	µg(V)/L	0,67	6,9		0,51	6,7	
Se	µg(Se)/L	0,13		1,87	0,16		1,75
Ni	µg(Ni)/L	0,89	12		0,90	6,1	
Cu	µg(Cu)/L	1,1	11		0,91	11	
Fe	µg(Fe)/L	30,9	15		30	13	
Mn	µg(Mn)/L	6,4	10		6,6	10	
Ba	µg(Ba)/L	29,6	4,3		25,2	4,4	
nButyl Phtalate	µg/L	0,043		1,70	0,051		1,74
EDTA	µg/L	5,9		2,97	6,7		1,46
Glyphosate	µg/L	0,049		1,38	0,049		1,38
Diflufenicanil	µg/L	0,001		1,39	0,001		1,77
AMPA	µg/L	0,227		1,46	0,315		1,79
Carbamazepine	µg/L	0,024	7,9		0,026	5,8	
Paracetamol	µg/L	0,053		1,95	0,046		1,73
Sulfamethoxazole	µg/L	0,008		1,97	0,010		1,54
Oxazepam	µg/L	0,047	10		0,055	7,5	
Sotalol	µg/L	0,019		1,95	0,027		1,37
Nicotine	µg/L	0,054		2,32	0,060		4,13
PFHxA	µg/L	0,003		1,29			
Acebutolol	µg/L	0,006		1,43	0,009		1,41
Caféine	µg/L	0,077		1,66	0,069		2,33
Cotinine	µg/L	0,014		1,69	0,012		2,36
Irbesartan	µg/L	0,086	13		0,136	8,8	
Tramadol	µg/L	0,040		1,36	0,045		1,36
Hydrochlorthiazide	µg/L	0,024		1,64	0,035		1,43
metformine	µg/L	0,270		1,36	0,210		2,12
O-demethyl tramadol	µg/L	0,017		1,51	0,032		1,37
metolachlor ESA	µg/L	0,033		1,32	0,029		1,50
Gabapentine	µg/L	0,061		1,46	0,080		1,40

Pour les substances organiques, les incertitudes de mesure élargies U (k=2) estimées par ANOVA robuste sont comprises entre 5% et 13% pour les 3 composés concernés (carbamazépine, oxazepam, irbesartan) (Tableau 8). Pour 9 composés organiques (EDTA, glyphosate, sotalol, acebutolol, tramadol, O-demethyl tramadol, Hydrochlorthiazide, metolachlor ESA, gabapentine), le facteur d'incertitude FU estimé lors des campagnes temporelles est modéré (< 1,5), alors que pour 4 composés (nicotine, caféine, cotinine et metformine) ce facteur d'influence est important (> 2) montrant que la distribution des concentrations mesurées est particulièrement asymétrique.

3.3.3 A l'échelle de la station

Les résultats obtenus à l'échelle de la station sont présentés sous forme de boîte à moustaches afin de visualiser la dispersion des incertitudes de mesure ou du facteur d'incertitude entre les 15 stations sélectionnées (Figure 8).

L'incertitude de mesure élargie U (k=2) évaluée pour chacune des 15 stations temporelles est faiblement dispersée pour les ions constitutifs, la silice dissoute (SiO₂), quelques métaux (As, Ba, Li, Mn, U, V) et quelques composés organiques (irbesartan, oxazepam), démontrant ainsi une robustesse de l'évaluation de cette incertitude de mesure à l'échelle du bassin.

A l'inverse, des dispersions importantes de l'incertitude de mesure élargie U (k=2) sont observées pour quelques nutriments (P_{tot}, PO₄, NO₃) et quelques métaux (Cu, Fe, Ni), illustrant l'influence de la composition chimique ainsi que les amplitudes de variation en concentration entre les 15 stations temporelles pour ces paramètres.

Les mêmes observations peuvent être faites pour le facteur d'incertitude FU :

- Faible dispersion pour NO₂, Fe, Se, glyphosate, irbesartan, tramadol, metformine, oxazepam, hydrochlorthiazide, O-demethyl tramadol ;
- Dispersion importante pour la nicotine, la cotinine le zinc, la turbidité, NH₄.

Les différentes incertitudes de mesures élargies U (k=2) sont comparées dans le Tableau 9 :

- U Aquaref : Incertitude de mesure élargie estimée dans le cadre de cette étude en conditions de fidélité intermédiaire et incluant l'échantillonnage ;
- U labo : Incertitude analytique déclarée par le laboratoire, incluant la justesse et la fidélité intermédiaire.

Une surestimation de l'incertitude analytique déclarée par le laboratoire a été observée pour la majorité des composés majeurs, à l'exception du COT, ainsi que l'uranium et le lithium (Tableau 9).

La contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure U (k=2) est généralement entre 17% et 40%, sauf pour Mn, Ni, carbamazépine et oxazepam.

La contribution de l'échantillonnage estimée à partir des facteurs d'incertitudes est plus importantes pour les paramètres comme les nitrites (91%), les MES (72%), le sélénium (65%), le zinc (53%) et les composés organiques (entre 63% et 89%). Ces résultats montrent que pour les paramètres ayant une distribution modérément à fortement asymétrique, l'échantillonnage a une part non négligeable. Par ailleurs,

il serait pertinent d'identifier si cela relève de l'échantillonnage ou de la phase de conservation / transport, qui dans cette étude est incluse dans l'échantillonnage (notamment pour les nitrites).

Tableau 9 : Incertitude de mesure élargie (k=2) estimée dans le cadre de cette étude Aquaref et déclarée par le laboratoire CARSO. La contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure est aussi incluse

Paramètre	U Aquaref (k=2) Moyenne	U Aquaref (k=2) Max	U Labo Analyse (k=2)	Contribution échantillonnage moyenne (U Aquaref)
Cl	4,8%	13%	20%	30%
SO4	3,7%	6,9%	15%	18%
K	8,1%	13% (32%)	15%	37%
Mg	5,7%	16%	15%	17%
Ca	4,2%	8,6%	15%	32%
Na	4,2%	7,7%	15%	22%
NO3	8,6%	19%	25%	29%
SiO2	3,1%	5,2%	30%	21%
Ptot	9,0%	15%	36%	38%
PO4	7,2%	18%	35%	39%
COT	13%	22%	10%	21%
U	6,2%	9,0%	20%	28%
B	11%	36%	8%	28%
Li	5,3%	8,5%	20%	29%
As	6,7%	11%	9%	29%
Co	12%	27%	6%	32%
V	8,7%	16%	11%	30%
Ni	11%	19%	6%	58%
Cu	11%	19%	5%	28%
Fe	14%	18%	14%	23%
Mn	10%	19%	20%	45%
Ba	4,8%	6,5%	5%	33%
Carbamazepine	6,3%	16%	12%	47%
ozazepam	13%	19%	18%	44%
Irbesartan	14%	19%	14%	40%

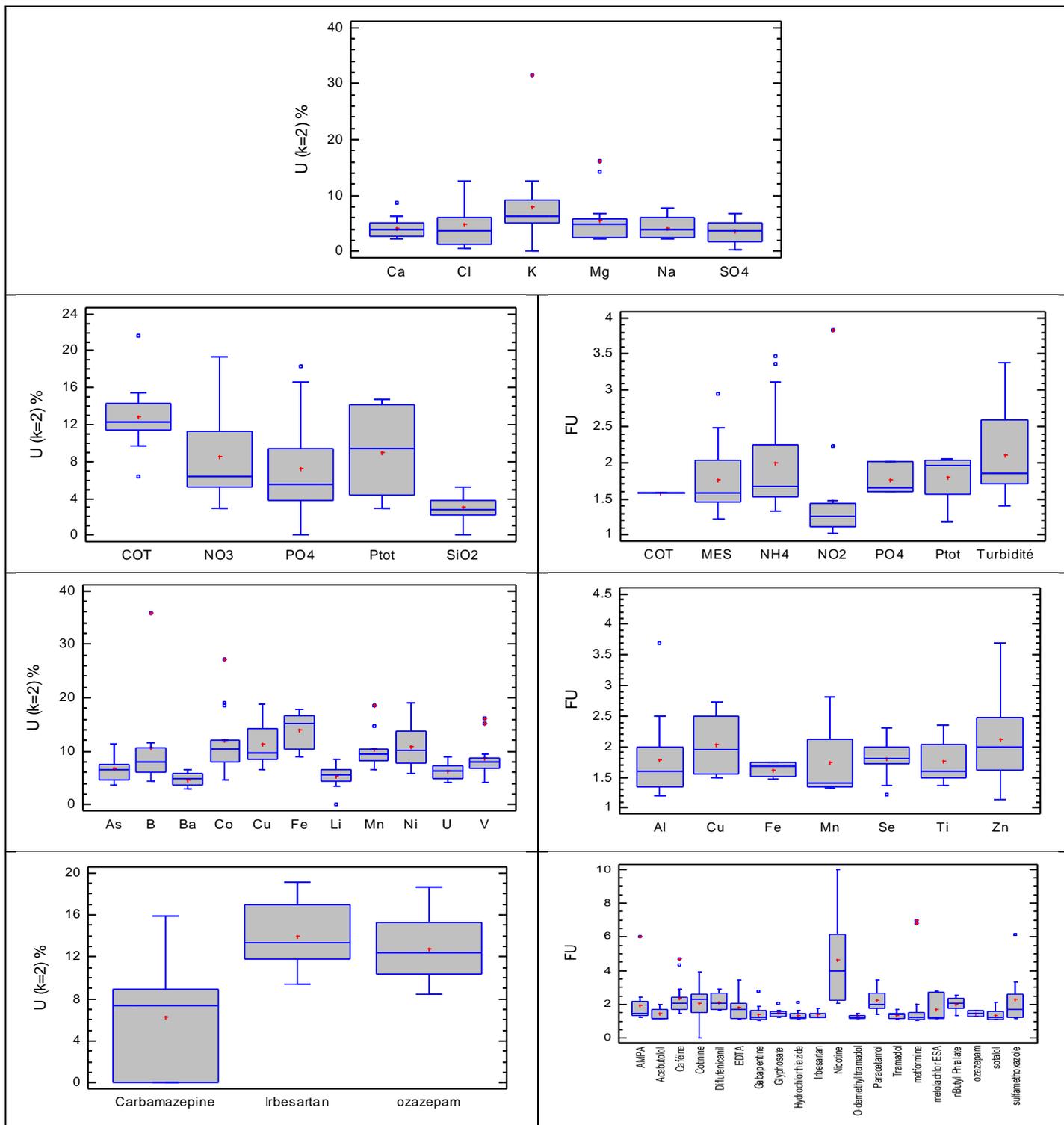


Figure 8 : Incertitude de mesure élargie $U(k = 2)$ et le facteur d'influence FU à l'échelle de la station et pour les 15 stations étudiées, estimés à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3

4 DESCRIPTION DE L'ETUDE POUR L'EVALUATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU DELAI DE TRANSPORT SUR LES INCERTITUDES DE MESURE

Les essais ont été réalisés en conditions réelles, c'est-à-dire sur le terrain avec le prestataire d'échantillonnage et d'analyse de l'agence de l'eau RMC, durant la période estivale (juin-octobre 2021), période où les températures (température ambiante, température de l'eau des rivières) sont les plus fortes.

4.1 PARAMETRES ETUDIES

Les paramètres sont les mêmes que ceux étudiés lors de l'étude de la validation initiale hormis les 5 paramètres in situ. Au total, 72 paramètres seront concernés par cette étude sur la température et le délai de conservation (§ 2.3.4).

4.2 STATIONS CONCERNEES

D'un point de vue statistique, un nombre supérieur ou égal à 10 est nécessaire pour avoir une vision représentative du bassin Rhône Méditerranée. Cette étude a été réalisée sur 12 stations parmi les stations sélectionnées pour l'étude « estimation des incertitudes incluant l'échantillonnage ». La sélection a consisté à retenir des stations contrastées, de compositions chimiques variables et situées sur la région la plus chaude du bassin, à savoir des stations présentes sur le sud du bassin. Aucune station de Corse n'a été sélectionnée pour des raisons économiques. La liste des 12 stations et la date de réalisation du prélèvement est présentée en Tableau 10.

Tableau 10 : Liste des stations retenues pour l'étude « influence de la température » et date de prélèvement

Code station	Station de mesure	Date de prélèvement
06016500	OUCHE A ECHENON	25/08/2021
06103500	CANCE A SARRAS 1	07/07/2021
06109100	DROME A LIVRON-SUR-DROME	26/08/2021
06159000	DURANCE A LES-MEES	27/08/2021
06161500	VERDON A VINON-SUR-VERDON 2	24/06/2021
06172100	TET A STE-MARIE 2	01/09/2021
06177980	FRESQUEL A VILLEMOSTAUSSOU	07/07/2021
06193700	VISTRE A ST-LAURENT-D'AIGOUZE	22/06/2021
06194000	RUISSEAU DE LUYNES A AIX-EN-PROVENCE	06/07/2021
06195500	ARC A BERRE-L'ETANG	09/07/2021
06198100	HUVEAUNE A MARSEILLE 2	31/08/2021
06206000	ARGENS A ROQUEBRUNE-SUR-ARGENS 2	23/06/2021

4.3 METHODOLOGIE

Sur chaque station retenue, le prestataire de l'agence de l'eau RMC a réalisé un triple échantillonnage (A, C, D), au même endroit et le même jour (quelques dizaines de minutes de différence) selon la méthodologie présentée en Figure 9.

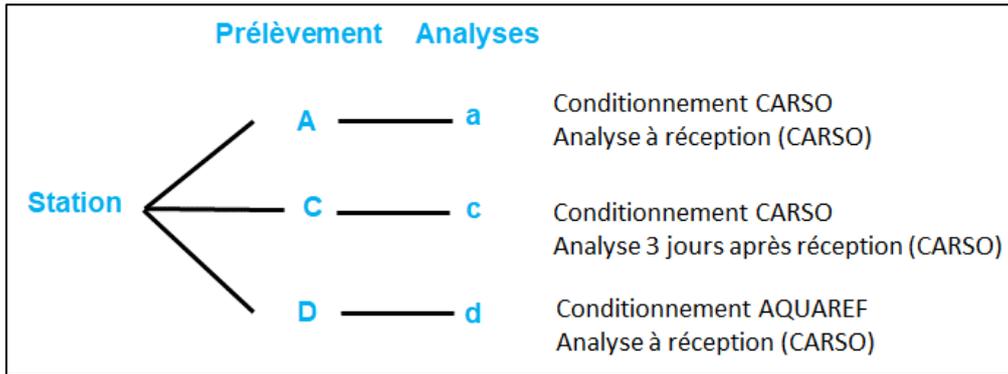


Figure 9 : Méthodologie du triple échantillonnage à réaliser sur chaque station

Les échantillonnages A et C ont été réalisés selon les protocoles de routine mis en œuvre par le prestataire (CARSO) dans le cadre du programme de surveillance RCS, c'est-à-dire avec le matériel et le protocole de conditionnement de CARSO. L'échantillonnage D a été réalisé également par le prestataire (CARSO) mais celui-ci a utilisé le matériel de conditionnement fourni par Aquaref (Figure 10).

Aquaref-INERIS a fourni :

- Le 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) ;
- Un thermo-bouton par glacière ;
- Le protocole de confection d'une glacière type.

Le conditionnement Aquaref est considéré comme « point de référence » pour la température de conservation pendant le transport.

Aquaref a assuré un appui technique auprès de chaque équipe impliquée lors de leur première mise en œuvre de ce protocole, afin notamment de répondre à d'éventuelles questions et préciser les protocoles de confection des glacières Aquaref.

Les échantillons A et D ont été expédiés le jour du prélèvement et analysés à réception par le laboratoire CARSO, si possible en conditions de répétabilité, ou du moins le même jour. Quant à l'échantillon C, il a été conservé dans les glacières par les préleveurs et envoyé au laboratoire au bout de 3 jours environ.

Afin de faciliter l'exploitation des données, les codes A (AERMC), C (CARSO 3j) et D (Aquaref) ont été renseignés dans le champ « commentaires prélèvement ».



Figure 10 : Glacières Aquaref (gauche) et Carso (droite)

5 RESULTATS DE L'ETUDE SUR L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU DELAI DE TRANSPORT SUR LES INCERTITUDES DE MESURE

5.1 BILAN DES DELAIS DE TRANSPORT

Le délai entre l'échantillonnage et la réception au laboratoire de l'échantillon C était pour 7 stations entre 2 et 3 jours, pour 2 stations entre 3 et 4 jours et enfin 3 stations entre 4 jours et 5 jours (Tableau 11). Les consignes ont donc bien été respectées par les préleveurs, la cible étant 3 jours environ. Les stations pour lesquelles le délai est supérieur à 4 jours concernent des stations échantillonnées le jeudi.

Tableau 11 : Délai de transport en jour pour l'échantillon C pour les 12 stations sélectionnées

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

5.2 BILAN DES TEMPERATURES MESUREES A RECEPTION

Les températures ambiantes lors du conditionnement étaient généralement comprises entre 19°C et 33°C. La Figure 11 fait une synthèse de ces températures ainsi que celles mesurées à réception pour les différents échantillons.

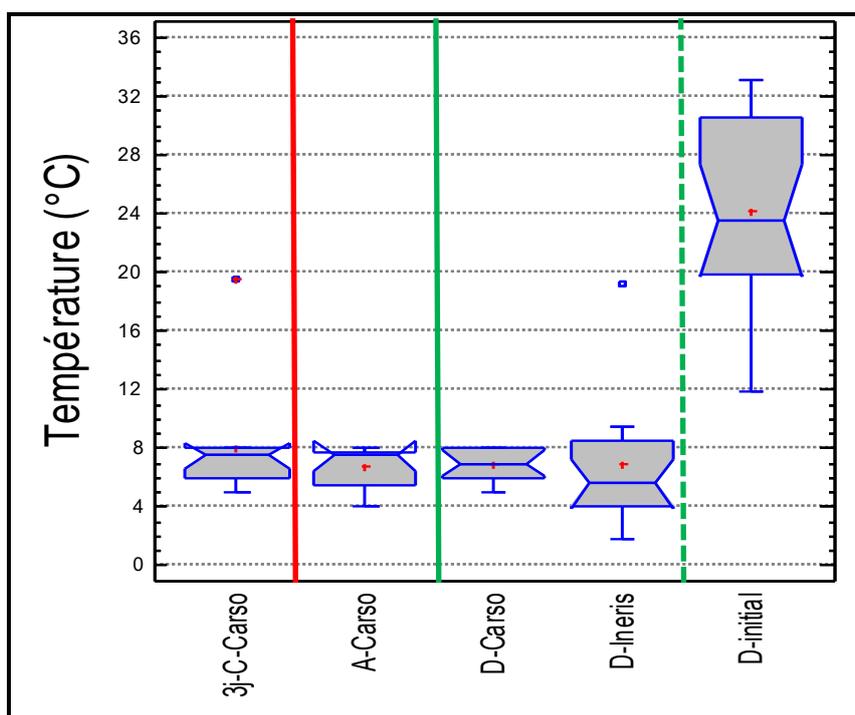


Figure 11 : Amplitude des températures mesurées dans les échantillons A, C, D à réception par CARSO et pour les échantillons D par AQUAREF, ainsi que les températures de l'eau au moment du prélèvement (D-initial)

Des différences notables ont été observées entre les températures à réception des deux glaciers de l'échantillon D (conditionnement fait par Aquaref), mesurées d'un côté par CARSO et de l'autre par le thermo-bouton fourni par AQUAREF (Figure 11). En effet, les températures à réception mesurées par CARSO (D-CARSO) sont quasi-systématiquement comprises entre 5°C et 8°C alors que celles du thermo-bouton

fourni par Aquaref (D-Ineris) sont comprises entre 1,8°C et 19,3°C. Aucune explication n'a été identifiée pour ces différences.

Les profils des enregistrements de température, depuis le conditionnement des glacières D jusqu'à la réception chez CARSO, sont présentés en Annexe 3. La station HUVEAUNE A MARSEILLE 2 de référence 06198100 n'a pas fait l'objet d'un suivi de la température du fait que les glacières Aquaref et les enregistreurs de température n'ont pas été réceptionnés par l'équipe de préleveurs CARSO. Le conditionnement D a donc été effectué avec le matériel de CARSO. De même, les enregistreurs de température concernant la station DROME A LIVRON-SUR-DROME de référence 06109100 ont été égarés et non restitués à Aquaref pour exploitation.

Pour les échantillons C (3j-C-CARSO, Figure 11), après 2,5 à presque 5 jours de délai entre l'échantillonnage et la réception au laboratoire, les températures mesurées par CARSO dans les glacières C sont majoritairement inférieures à 8 °C sauf pour un échantillon à 19,5 °C (la Drôme à Livron sur Drôme).

Le délai de transport plus important ne semble pas affecter significativement la température de l'échantillon mesurée à réception. Les protocoles mis en place sont efficaces pour assurer l'intégrité de l'échantillon pendant le transport.

5.3 IMPACT DU DELAI DE TRANSPORT SUR LES INCERTITUDES DE MESURE

5.3.1 Méthodologie

Les incertitudes de mesure ont été évaluées en utilisant le logiciel RANOVA3 en considérant :

- 1) Les données des prélèvements A et D (conditionnement différent (A conditionnement CARSO, D conditionnement Aquaref), mais transporté dans le même délai et analysé à réception par CARSO) (Figure 9) ;
- 2) Les données des prélèvements A, D et C afin d'évaluer l'impact du délai de transport sur l'incertitude de mesure

La stratégie d'estimation des incertitudes définie au § 3.3.1 pour les différents paramètres (ANOVA classique, ANOVA robuste et facteur d'incertitude FU) a été mise en œuvre.

Les rapports R entre l'incertitude (ou FU) estimée à partir des données A, D et C et l'incertitude (ou FU) estimée à partir des données A et D ont été calculés :

$$R = U_{ADC} / U_{AD}$$

$$\text{Ou } R = FU_{ADC} / FU_{AD}$$

Les substances ayant un rapport R supérieur ou égal à 1,5 ou inférieur à 0,6 ont été identifiées. Les incertitudes de mesure (ou FU) pour ces substances ont été

comparées à celles obtenues pour les campagnes spatiales et temporelles, ainsi qu'à l'échelle de la station. Cette première approche permet d'identifier les substances (l'étude portait au total sur 72 paramètres) pour lesquelles dans le cadre de cette étude, le délai de transport semble avoir un impact sur les résultats.

Afin de vérifier l'impact « réel » du délai de transport sur ces substances identifiées (rapport R supérieur ou égal à 1,5 ou inférieur à 0,6), les concentrations obtenues pour chaque substance, pour chaque station et pour chaque condition (A-Conditionnement CARSO, analyse dès réception et C-Conditionnement CARSO, analyse 3 Jours) ont été normalisées par rapport à la condition de Référence (D-conditionnement Aquaref - analyse dès réception). L'incertitude de mesure autour de la condition de Référence D correspond à l'incertitude de mesure (ou FU) estimé à l'échelle du bassin pour les campagnes temporelles (Tableau 7, Tableau 8).

5.3.2 Bilan de l'impact du délai de transport

La première approche a permis d'identifier une liste de substances présentant un rapport supérieur ou égal à 1,5 ou inférieur à 0,6. Les substances identifiées sont les suivantes (Tableau 12 et Tableau 13) :

- Les chlorures, le sodium et le magnésium qui présentent un rapport R assez élevé, compris entre 2,5 et 4 ;
- Les nitrites et les nitrates qui sont caractérisés par un rapport R de 3,3 et 1,9 respectivement ;
- Quelques métaux, comme le vanadium, le titane, l'uranium, le bore et le lithium qui sont caractérisés par des rapports R entre 1,6 et 2,2 ;
- Les composés organiques comme l'AMPA, le diclofénac, la caféine et le PFHxA ont des rapports R entre 1,8 et 2,4 et la gabapentine dont le rapport est de 0,5.

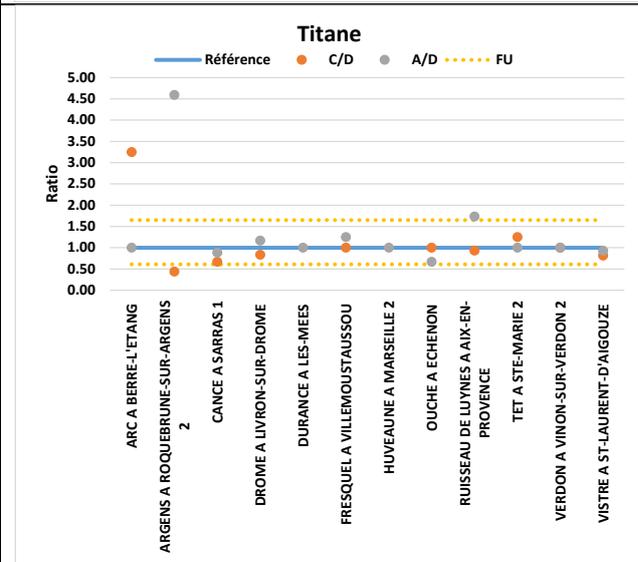
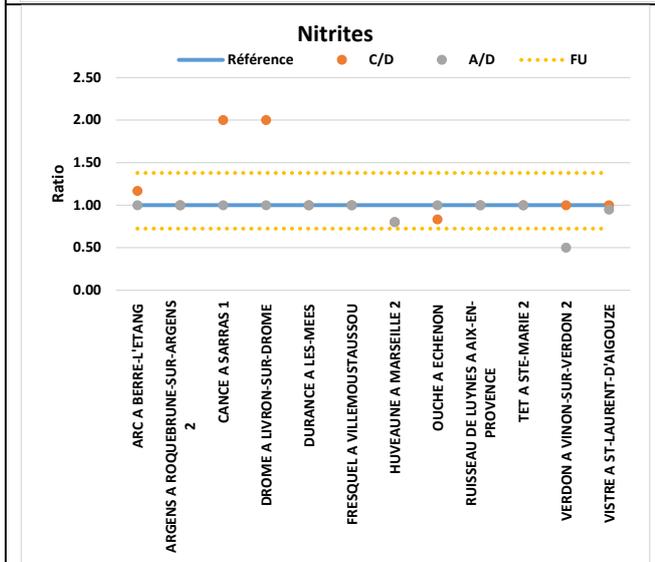
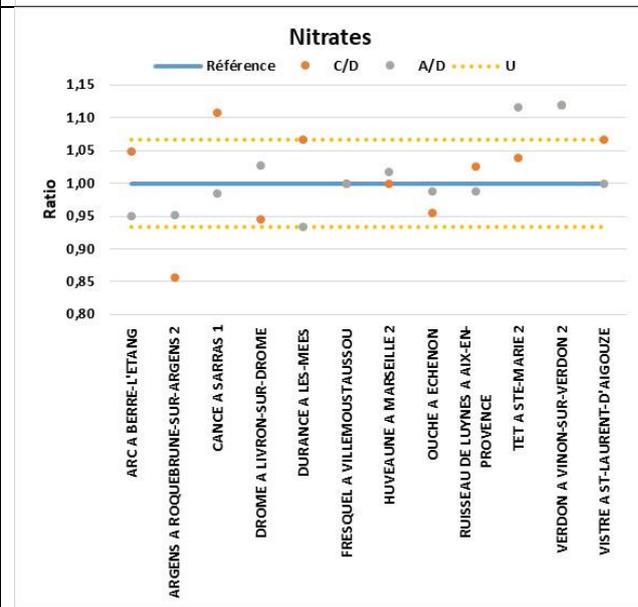
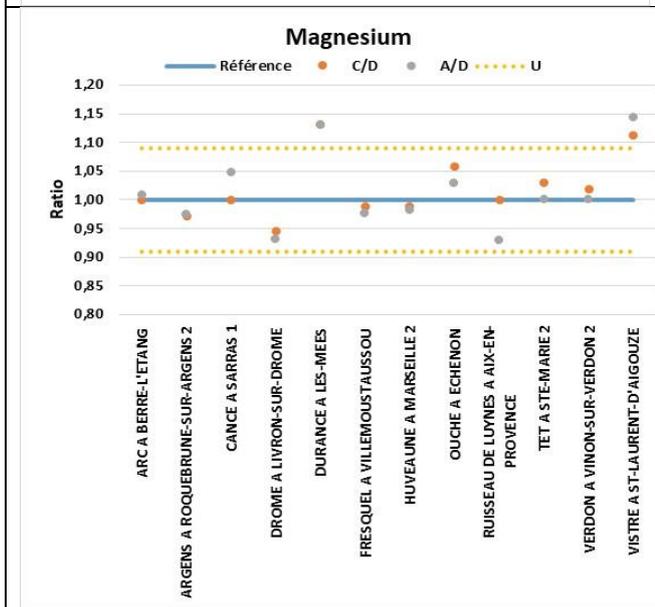
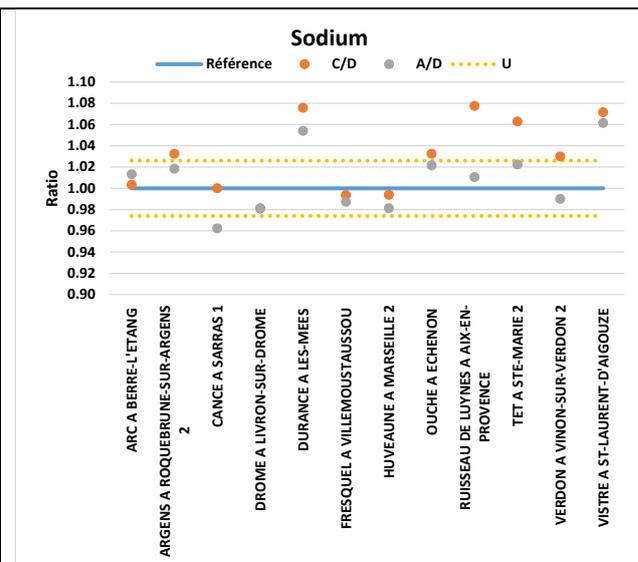
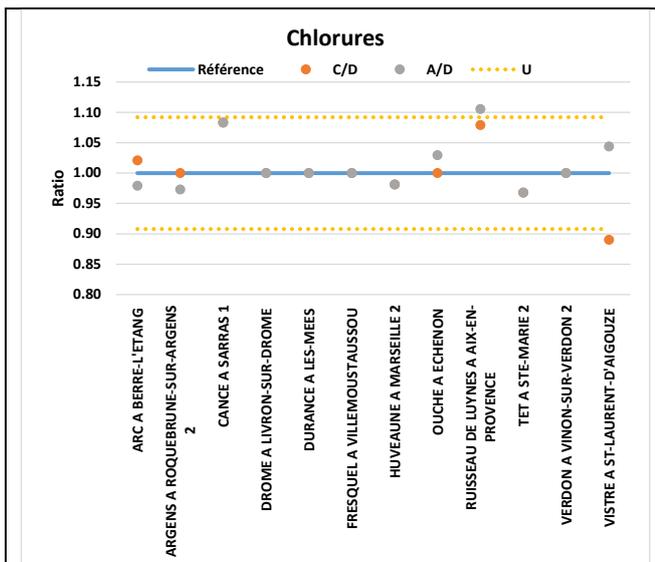
Tableau 12 : Incertitudes de mesure élargies U (k=2) estimées en considérant les échantillons A et D, les échantillons A, C et D, et calcul du rapport R

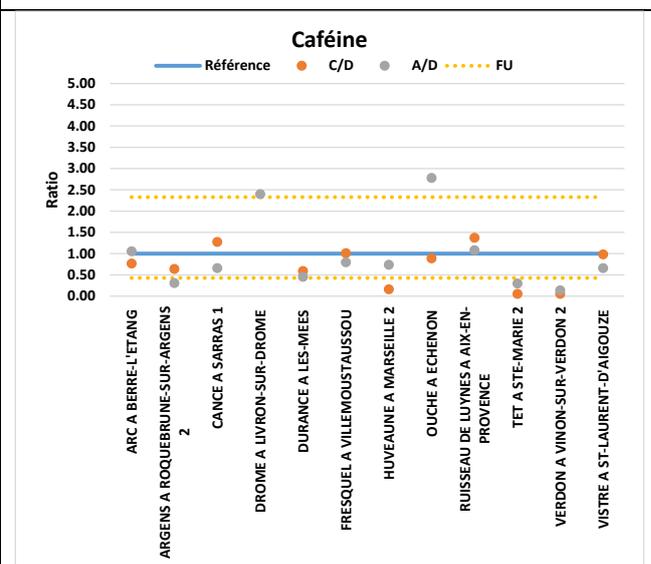
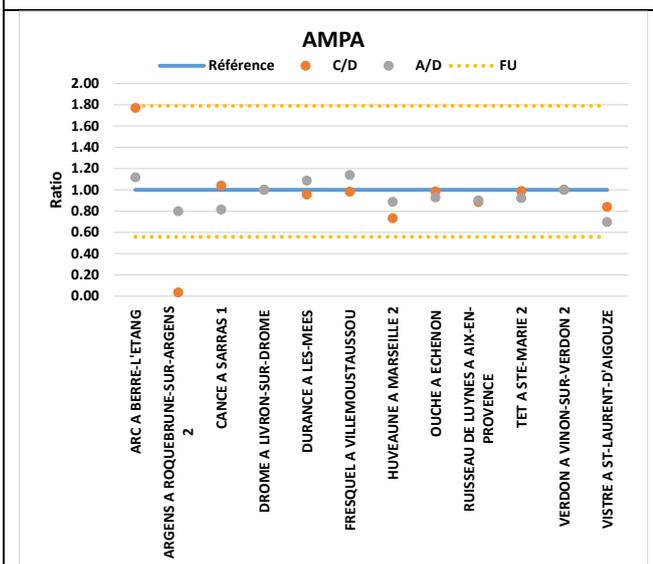
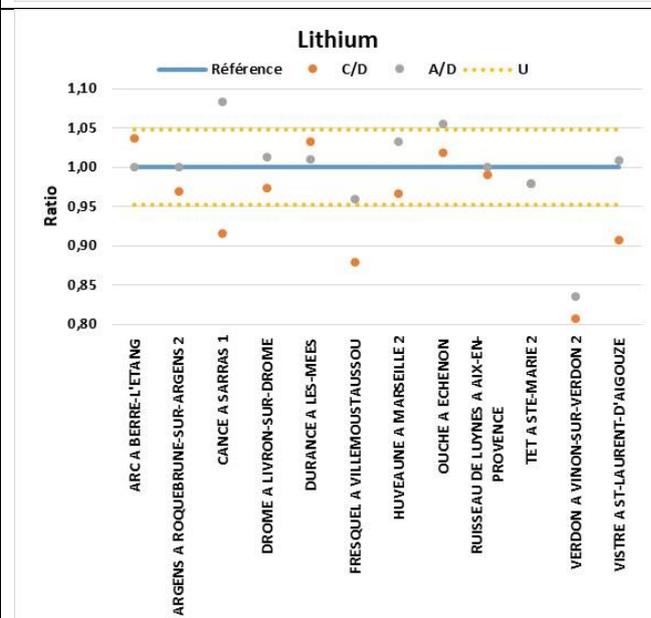
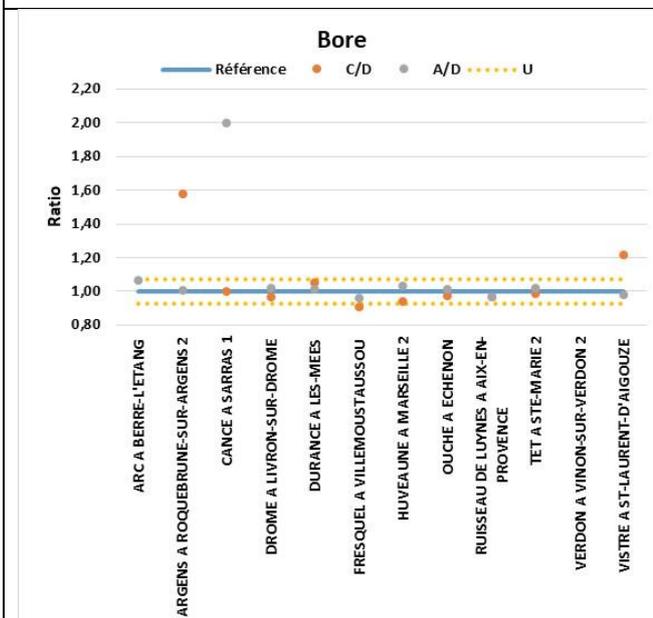
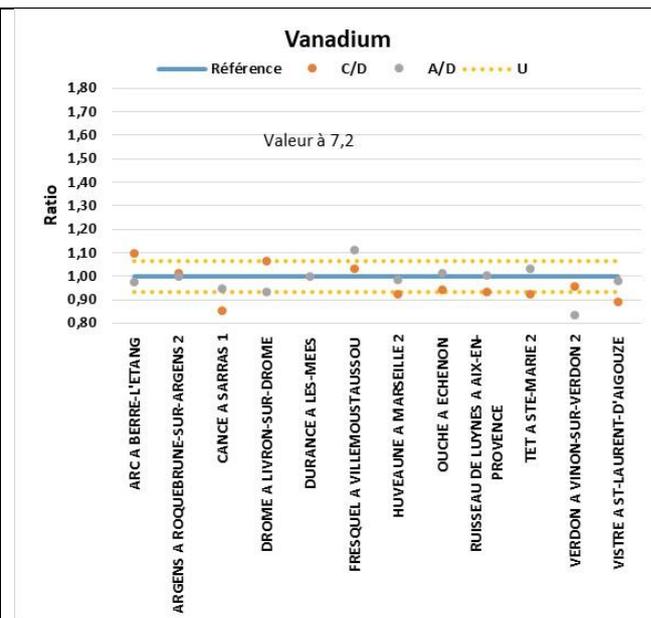
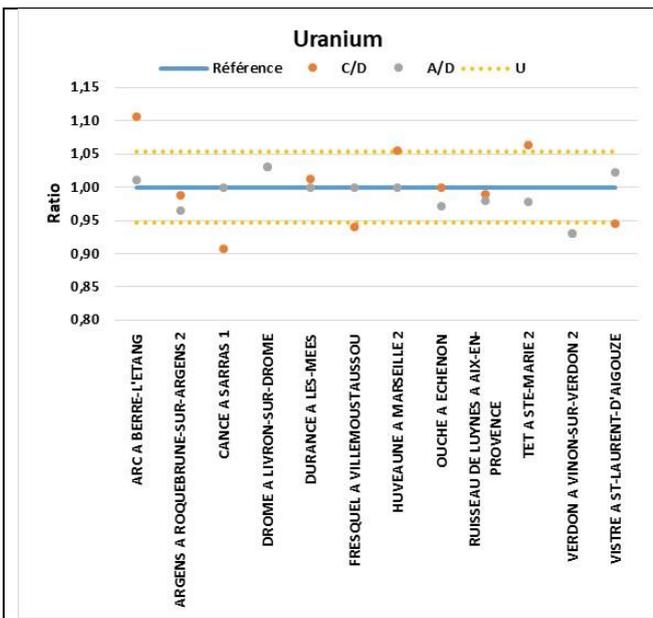
Paramètres	U (k=2)		R
	Campagne A+D	Campagne A+D +C	
Cl	13%	31%	2.5
SO4	6.5%	6.5%	1.0
NO2	13%	43%	3.3
NO3	4.3%	7.9%	1.9
SiO2	2.2%	2.5%	1.1
Ptot	8.4%	6.4%	0.8
K	8.2%	5.5%	0.7
Mg	5.4%	17%	3.2
Ca	3.8%	5.1%	1.3
Na	3.5%	14%	3.9
PO4	5.1%	4.9%	1.0
COT	11%	10%	0.9
U	2.7%	4.6%	1.7
B	4.3%	6.8%	1.6
Li	2.8%	5.0%	1.8
As	6.7%	8.8%	1.3
Co	11%	14%	1.3
V	4.6%	10%	2.2
Ni	11%	10%	0.9
Cu	26%	19%	0.7
Fe	24%	31%	1.3
Mn	36%	46%	1.3
Ba	4.1%	6.0%	1.5
Glyphosate	19%	15%	0.8
Carbamazepine	4.9%	3.1%	0.6
Oxazepam	5.5%	3.1%	0.6
PFHxA	21%	0.0%	2.4
Irbesartan	10%	7.2%	0.7
Gabapentine	15%	7.2%	0.5

Tableau 13 : Facteurs d'incertitude FU estimés en considérant les échantillons A et D, les échantillons A, C et D, et calcul du rapport R

Paramètres	FU Campagne A+D	FU Campagne A+D +C	R
Turbidité	1.73	2.07	1.2
MES	1.32	1.96	1.5
NH4	1.58	1.73	1.1
Al	4.27	4.35	1.0
Ti	2.00	3.63	1.8
Zn	1.40	1.57	1.1
Se	1.31	1.63	1.2
EDTA	3.43	2.78	0.8
AMPA	1.25	2.43	1.9
Diclofénac	1.37	2.45	1.8
Sulfamethoxazole	1.32	1.26	1.0
Sotalol	1.36	1.39	1.0
Nicotine	8.36	12.6	1.5
Acebutolol	1.39	1.33	1.0
Caféine	2.52	4.52	1.8
Cotinine	1.46	2.03	1.4
Tramadol	1.36	1.36	1.0
Hydrochlorthiazide	1.30	1.36	1.0
Metformine	1.16	1.29	1.1
O-Demethyltramadol	1.40	1.35	1.0
2-(3-trifluoromethyl phenoxy)nicotinamide)	1.16	1.30	1.1

Dans un second temps, l'objectif est de vérifier si le potentiel impact de délai de conservation/transport observé statistiquement par la première approche est bien réel et ne se limite pas à une seule station. La Figure 12 présente pour chaque substance pré-identifiée statistiquement, les concentrations normalisées, pour chaque station et pour chaque condition (A-Conditionnement CARSO, analyse dès réception et C-Conditionnement CARSO, analyse 3 Jours).





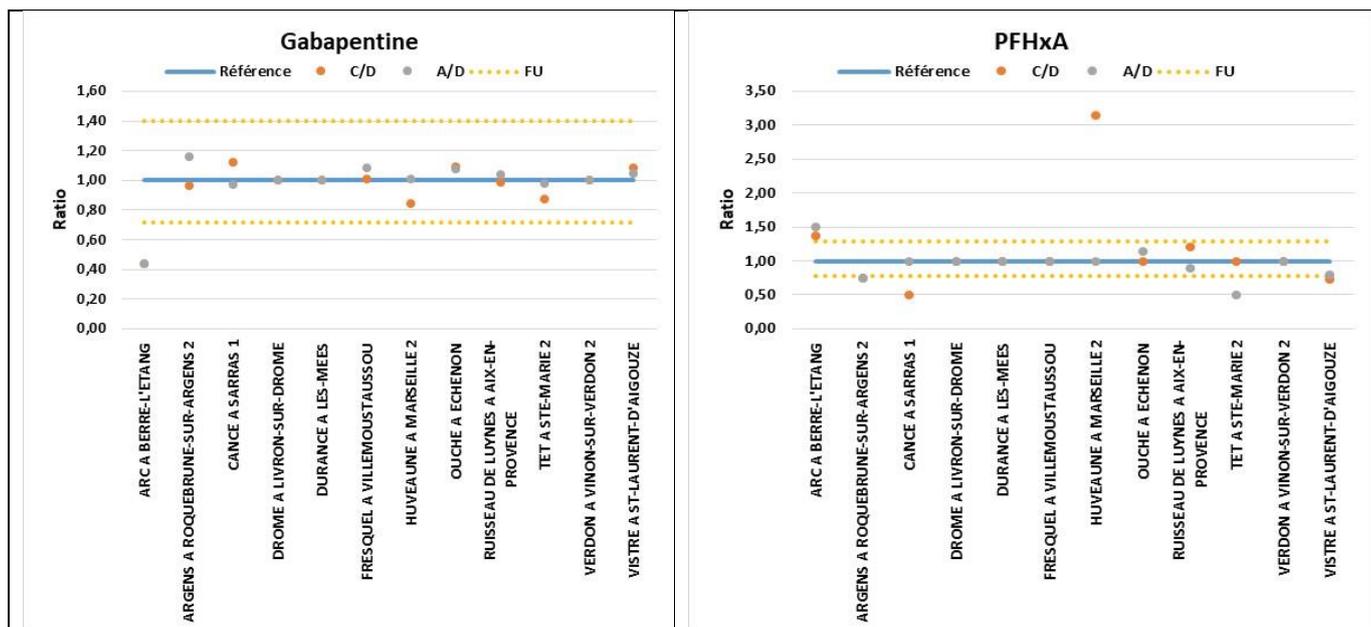


Figure 12 : Evolution des concentrations en fonction du conditionnement (température – échantillon A) et du délai de transport (Echantillon C), normalisées par rapport à l'échantillon D (Référence) pour les 12 stations. Les bornes U et FU correspondent aux incertitudes ou facteurs d'incertitudes estimées à l'échelle du bassin pour les campagnes temporelles.

La Figure 12 met en évidence, pour certaines substances, que 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 étudiées 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, uranium, vanadium et lithium). Le Tableau 14 présente par ordre décroissant les substances pour lesquelles le nombre de stations sur les 12 étudiées sont hors des limites définies.

Tableau 14 : Nombre de stations sur les 12 étudiées pour lesquelles le rapport C/D (3 jours) est en dehors des limites U et FU estimées dans l'étude

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%)
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%)
Vanadium	6	Incertitude de mesure U évaluée à l'échelle du bassin pour les campagnes temporelles faible (U=6,7%)
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%)
PFHxA	4	2 stations pour lesquelles les concentrations A et C sont quasi-identiques mais différentes de D
Nitrates	3	1 station pour laquelle les concentrations A et C sont identiques mais différentes de D
Bore	3	
Caféine	3	FU = 2,33, élevé ce qui explique le faible nombre de stations concernées
Nitrites	2	2 stations pour lesquelles les concentrations C et A sont < LQ Pas d'identification d'influence du délai et de la température
Titane	2	Concentrations quantifiées en C (3j) alors que les concentrations A et D sont = LQ → Contamination ?
Chlorures	1	
Magnésium	1	Référence, valeur plus faible que A et C
AMPA	1	FU = 1,79 élevé ce qui explique le faible nombre de stations concernées
Cabapentine	0	

Dans le cadre de cette étude et au regard des incertitudes de mesures élargies U ($k=2$) ou les facteurs d'incertitude FU estimés lors de la campagne temporelle, il apparaît que l'influence de la température et du délai de transport sur l'échantillon est faible. Le nombre de stations sur les 12 étudiées pour lesquelles le rapport C/D (3 jours) est en dehors des limites est important pour le sodium, l'uranium, le vanadium et le lithium qui sont caractérisés par des incertitudes de mesures estimées basses (<7%).

6 CONCLUSION

L'objectif de l'étude était de disposer d'informations objectives permettant de garantir et d'évaluer la qualité des données intégrant la totalité de la chaîne d'acquisition depuis l'échantillonnage jusqu'à la restitution de la donnée issue du résultat d'analyse pour la surveillance de la qualité des cours d'eau sur le bassin Rhône Méditerranée.

Une étude spécifique de validation initiale (Eurachem, 2019), a été conçue et mise en œuvre sur le bassin Rhône Méditerranée afin d'estimer les incertitudes de mesure,

incluant la contribution liée à l'échantillonnage et, ainsi de démontrer que les protocoles mis en place répondent aux objectifs fixés de surveillance.

Cette étude est la troisième réalisée à l'échelle d'un bassin hydrographique (la première ayant été effectuée en 2013-2015 sur le bassin Artois Picardie, la deuxième ayant été effectuée en 2016-2018 sur le bassin Loire Bretagne). Elle a permis d'estimer l'incertitude de mesure sur un bassin présentant des variations importantes en termes de concentrations mesurées dans le temps et l'espace. Elle a été complétée par une évaluation de l'influence de la température et du délai de transport sur l'incertitude de mesure.

Cette étude a été réalisée dans des conditions de routine avec les prestataires retenus dans le cadre du programme de surveillance en 2021. Une très bonne implication des équipes de préleveurs et des échanges fructueux et constructifs ont fait de cette étude une réussite.

A l'échelle du bassin, cette étude a montré que les protocoles de prélèvement et d'analyses, mis en place pour les paramètres étudiés par les prestataires opérant pour la surveillance des cours d'eau en Rhône Méditerranée, sont adaptés sauf pour quelques paramètres comme la nicotine, la cotinine et la caféine. La très forte dispersion des données observées pour ces paramètres montre une mauvaise maîtrise du processus de mesure, probablement en lien avec des risques de contamination élevés.

Les incertitudes de mesure élargies ($k=2$) estimées au moyen d'une analyse de variance classique et robuste sont généralement faibles pour les ions constitutifs (< 5%) et les autres composés majeurs (5 - 10%). Pour certains éléments comme la turbidité, les MES, l'ammonium, les nitrates, certains métaux (Aluminium, titane, sélénium, zinc) et la grande majorité des substances organiques, la dispersion étant assez importante et la distribution des données très asymétrique, une approche par facteur d'incertitude a été choisie (facteur décrivant, par multiplication ou division, un intervalle d'incertitude non symétrique autour du résultat). A noter que pour 4 substances (nicotine, caféine, cotinine et metformine), ce facteur est assez élevé (> 2), démontrant une dispersion et une asymétrie forte des données.

Une surestimation de l'incertitude analytique déclarée par le laboratoire a été observée pour la majorité des composés majeurs, à l'exception du COT, ainsi que l'uranium et le lithium.

La contribution de l'échantillonnage estimée est plus importante pour les paramètres comme les nitrites (91%), les MES (72%), le sélénium (65%), le zinc (53%) et les composés organiques (entre 63% et 89%). La contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure est généralement inférieure à 40% sauf pour le manganèse, le nickel, la carbamazépine et l'oxazepam pour lesquels la contribution est de l'ordre de 50-60 %.

Dans le cadre de cette étude et au regard des incertitudes de mesures élargies U ($k=2$) ou les facteurs d'incertitude FU estimés lors de la campagne temporelle, il apparaît que l'influence de la température et du délai de transport sur l'échantillon est faible. Cependant, le nombre de stations sur les 12 étudiées pour lesquelles une évolution des concentrations après 3 jours en moyenne est hors de l'intervalle

de confiance calculé à partir de l'incertitude de mesure est observé pour le sodium, l'uranium, le vanadium et le lithium caractérisés par des incertitudes de mesures estimées basses (<7%).

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

FD T90-524 (2015) Contrôle qualité – Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux

EURACHEM/CITAC (2019) Measurement uncertainty arising from sampling.

Ghestem J.P. (2009a), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p

Ghestem J.P. (2009b) - Contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - Note de synthèse et propositions, BRGM-RP-58167-FR, 31 pages

Ghestem J.P. et Lachenal J. (2008) Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR, 58p.

Ghestem J.P, avec la collaboration de Lachenal J. (2008) L'assurance qualité pour les prélèvements dans les milieux aquatiques en vue d'analyses physico chimiques : état des lieux 2008, BRGM/RP-56859-FR, 63p

Guigues N., Lepot B., Ghestem J.P. (2011) - Propositions pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité pour la maîtrise des opérations de prélèvements dans le cadre des programmes de surveillance DCE - rapport Aquaref - 29 pages.

Guigues N., Lepot B. (2016) - Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE - note Aquaref - 44 pages.

Guigues N., Lepot B. (2018) Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage, sur le bassin Loire Bretagne - rapport Aquaref - 38 pages.

Lionard E., Dabrin A., Coquery M., Ghestem J-P., Botta F., Larrose A., Masson M. (2015) - Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière - Rapport Aquaref - 142 p.

NF S 99-700 (2007) Emballages isothermes et emballages réfrigérants pour produits de santé - Méthode de qualification des performances thermiques

Nordtest (2020) Uncertainty from sampling - A Nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation. Nordtest Report TR 604 (2nd)

Ramsey M.H., Thomson M., Hale M. (1992) Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. Journal of Geochemical Exploration, 44, 23-36.

Saporta G. (2006) Probabilités, analyse des données et statistiques. Edition Technip, 622 p.

Schiavone S., Ghestem J.-P., Coquery M. (2011). Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemple d'estimation pour la mesure des micropolluants dans les sédiments. Cemagref, 88 p

Volle M. (1997) Analyse des données. Edition Economica, 324 p.

Annexe 1 : Sélection et caractéristiques des stations sélectionnées

Une étape préparatoire a été indispensable avant de réaliser l'analyse statistique exploratoire des données, car la principale contrainte de ces méthodes réside dans la nécessité de disposer de séries de données complètes.

Ainsi, le remplacement des valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ) a été nécessaire afin d'harmoniser les différentes LQ réelles pour chaque paramètre physico-chimique et chaque substance retenus. Pour cela, une analyse a été réalisée pour chaque paramètre physico-chimique et substance en considérant le nombre de données inférieures à LQ pour chaque LQ différente bancarisée. Les valeurs inférieures à la LQ ont été ensuite remplacées par une fraction de la LQ (généralement LQ/2) en considérant la LQ du plus grand nombre de données non quantifiées comme référence.

Des exemples pour deux paramètres sont présentés dans le tableau suivant. Dans le cas de l'ammonium (code sandre 1335), une seule LQ est bancarisée, alors que pour le phosphore total (code sandre 1350), plusieurs LQ sont bancarisées. Le nombre de données bancarisées avec une LQ de 0.005 mg(P)/L pour le phosphore total est très largement dominant par rapport aux nombres de données pour la LQ 0.01 mg(P)/L ou pour la LQ non renseignée. Ainsi pour ce paramètre, le choix de considérer une LQ de remplacement de 0.003 est un bon compromis.

Exemple pour deux paramètres illustrant la méthode mise en œuvre pour remplacer les données inférieures à la limite de quantification

Code Paramètre	Paramètre	Unite Mesure	LQ bancarisée	Code Remarque	Nombre de résultats	LQ remplacement
1335	Ammonium	mg(NH4)/L	0.01	1	9175	
			0.01	10	2923	0.005
1350	Phosphore total	mg(P)/L	0.005	1	10331	
			0.005	10	1714	0.003
			0.01	1	2	
			0.01	10	41	0.003
			(vide)	10	9	0.003

La valeur médiane de chaque paramètre physico-chimique et substance a été calculée pour chaque station à partir des données de la période 2016-2018.

Comme tous les paramètres ou substances ne sont pas suivis sur toutes les stations du réseau RCS du bassin Rhône Méditerranée, le choix a été fait de réaliser deux traitements statistiques en considérant :

- les paramètres physico-chimiques et les substances analysés sur les 400 stations du RCS, soit 66 paramètres ;
- les paramètres physico-chimiques et les substances analysés sur 159 stations, soit les 77 paramètres sélectionnés.

Les résultats de l'ACP et de la CAH (mises en œuvre avec le logiciel Statgraphics) pour les 159 stations ont été retenus pour sélectionner les stations.

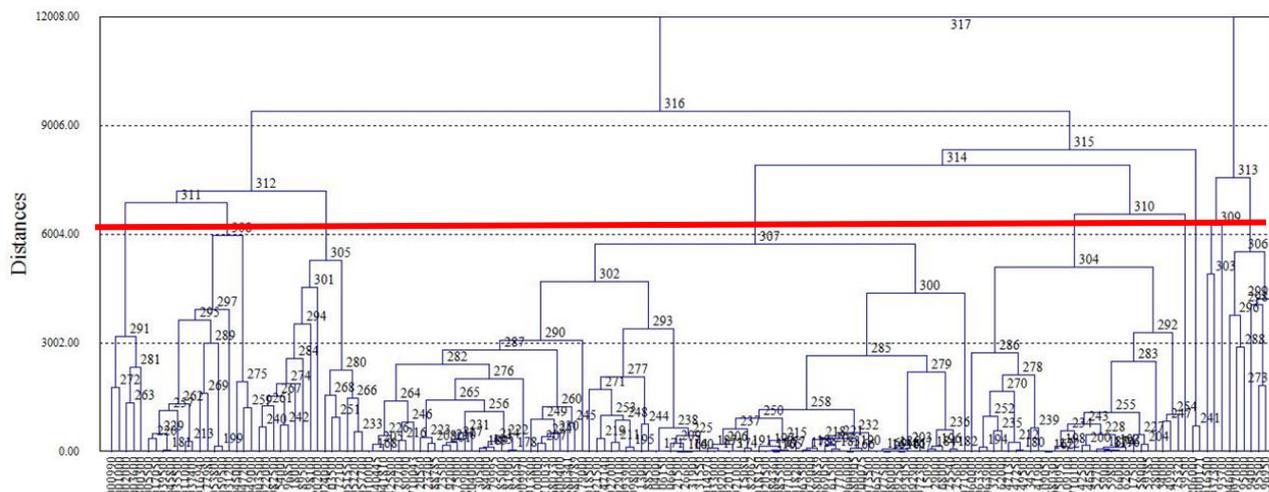
ACP - cercle factoriel des paramètres physico-chimiques et substances sélectionnés – 159 stations du réseau RCS

La CAH des paramètres physico-chimiques a permis de définir 10 classes dont les caractéristiques, ainsi que l'effectif sont décrits dans le tableau suivant.

Caractéristiques, effectif et nombre de stations sélectionnées pour l'étude de validation pour les 9 classes secondaires obtenues par CAH sur les 265 stations et intégrant les paramètres physico-chimiques et quelques substances (métaux et pesticides)

Classe	Effectif	Nombre de stations retenues	Nombre de stations temporelles	Caractéristiques
1	2	2	1	- très enrichies en difflufenicanil, - enrichies en HAP, Co, Glyphosate, sulfaméthoxate
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-déméthyltramadol
3	29	6	3	- enrichies en pH, SO ₄ , Mg, U, Se, Li, naphtalène, méthanal, paracétamol - 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 , phéopigments. - pauvre en pH Ca, HCO ₃ , O ₂
6	15	6	2	- très enrichies en T, carbendazime, métolachlore ESA/EXO, propizamide, butyl phtalate - enrichies en NO ₃ , COD, V - pauvre en O ₂ , PO ₄ , paracétamol, nicotine
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, carbamazépine, diclofénac, ibuprofène, oxazépam, sotalol, sulfaméthoxate 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 , paracétamol, naphtalène, Mn, Ba, Ti, Li
10	2	1	0	- très enrichies en conductivité, Cl, Na, Mg - enrichies en Ca, K, SO ₄

Arbre de Classification



Dendrogramme des 159 stations de surveillance – paramètres physico-chimiques et substances sélectionnés

Liste des stations retenues pour la validation initiale pour les paramètres physico-chimiques et les substances sélectionnées. Le type de campagne (spatial et temporel), ainsi que le

département sont renseignés. Les stations, sur lesquelles un échantillonnage composite est réalisé, sont identifiées en vert.

Classe CAH	Code station	nom station	Département	Temporelle	Spatiale
1	06016500	OUCHE A ECHENON	21	X	
1	06037300	DHEUNE A ST-MARTIN-EN-GATINOIS	71		X
2	06193700	VISTRE A ST-LAURENT-D'AIGOUZE	30	X	
3	06159000	DURANCE A LES-MEES	04	X	
3	06109100	DROME A LIVRON-SUR-DROME	26		X
3	06141900	ISERE A MEYLAN	38	X	
3	06146500	DRAC A FONTAINE	38		X
3	06134000	DORON DE BOZEL A MOUTIERS	73		X
3	06063900	ARVE A ARTHAZ-PONT-NOTRE-DAME 1	74	X	
4	06139500	ARC A ARGENTINE	73		X
5	06001000	SAONE A CENDRECOURT	70	X	
5	06002000	LANTERNE A AMONCOURT	70		X
6	06177980	FRESQUEL A VILLEMUSTAUSOU	11	X	
6	06017050	SAONE A CHARREY-SUR-SAONE	21		X
6	06059500	SAONE A LYON 1	69		X
6	06005500	SAONE A APREMONT 1	70		X
6	06035500	DOUBS A SAUNIERES	71		X
6	06045000	SEILLE A LA-TRUCHERE	71	X	
7	06103500	CANCE A SARRAS 1	07		X
7	06198100	HUVEAUNE A MARSEILLE 2	13		X
7	06172100	TET A STE-MARIE 2	66	X	
7	06051550	ARDIERES A ST-JEAN-D'ARDIERES 1	69	X	
7	06057700	AZERGUES A LUCENAY	69		X
7	06022000	ALLAINE A MORVILLARS 1	90		X
8	06046000	REYSSOUZE A VIRIAT 1	01		X
8	06194000	RUISSEAU DE LUYNES A AIX-EN-PROVENCE	13		X
8	06195500	ARC A BERRE-L'ETANG	13	X	
8	06097000	GIER A GIVORS	69	X	
9	06092500	RHONE A JONS	01		X
9	06021500	GLAND A AUDINCOURT 1	25	X	
9	06098000	RHONE A CHASSE-SUR-RHONE	38		X
9	06085500	BIENNE A JEURRE 1	39	X	
9	06071900	FIER A MOTZ	74	X	
9	06161500	VERDON A VINON-SUR-VERDON 2	83		X
10	06206000	ARGENS A ROQUEBRUNE-SUR-ARGENS 2	83		X

Annexe 2 : Règle de remplacement des données inférieures à la Limite de Quantification par paramètres suivi et taux de quantification par type de campagne

code sandre	Paramètre	unité	Type de paramètre	LQ	Valeur de remplacement pour < LQ	taux quantification Spatial	taux quantification Temporel
1301	Température	°C	IN SITU			100%	100%
1302	pH	unité pH	IN SITU			100%	100%
1303	Conductivité à 25°C	µS/cm	IN SITU			100%	100%
1311	Oxygène dissous	mg(O2)/L	IN SITU			100%	100%
1312	Oxygène dissous (saturation)	%	IN SITU			100%	100%
1295	Turbidité (Formazine Néphélométrique)	NFU	PHYSICO			100%	100%
1305	MeS	mg/L	PHYSICO	1	0.5	100%	96%
1313	DBO	mg(O2)/L	PHYSICO	0.5	0.25	84%	91%
1335	Ammonium	mg(NH4)/L	PHYSICO	0.01	0.005	90%	84%
1339	Nitrites	mg(NO2)/L	PHYSICO	0.01	0.005	81%	90%
1337	Chlorures	mg(Cl)/L	PHYSICO			100%	100%
1338	Sulfates	mg(SO4)/L	PHYSICO			100%	100%
1340	Nitrates	mg(NO3)/L	PHYSICO			100%	100%
1342	Silicates	mg(SiO2)/L	PHYSICO			100%	100%
1350	Phosphore total	mg(P)/L	PHYSICO	0.005	0.0025	97%	96%
1372	Magnésium	mg(Mg)/L	PHYSICO			100%	100%
1367	Potassium	mg(K)/L	PHYSICO			100%	100%
1374	Calcium	mg(Ca)/L	PHYSICO			100%	100%
1375	Sodium	mg(Na)/L	PHYSICO			100%	100%
1433	Phosphates	mg(PO4)/L	PHYSICO	0.01	0.005	97%	95%
1841	Carbone organique	mg(C)/L	PHYSICO			100%	100%
1436	Phéopigments	µg/L	PHYSICO	1	0.5	100%	81%
1439	Chlorophylle a	µg/L	PHYSICO	1	0.5	97%	95%
1361	Uranium	µg(U)/L	METAUX			100%	100%
1362	Bore	µg(B)/L	METAUX	10	5	66%	65%
1364	Lithium	µg(Li)/L	METAUX	0.5	0.25	94%	99%
1369	Arsenic	µg(As)/L	METAUX			100%	100%
1370	Aluminium	µg(Al)/L	METAUX	2	1	94%	96%
1373	Titane	µg(Ti)/L	METAUX	0.5	0.25	73%	70%
1379	Cobalt	µg(Co)/L	METAUX	0.05	0.025	97%	93%
1383	Zinc	µg(Zn)/L	METAUX	1	0.5	57%	68%
1384	Vanadium	µg(V)/L	METAUX	0.01	0.05	87%	85%
1385	Sélénium	µg(Se)/L	METAUX	0.01	0.05	53%	67%
1386	Nickel	µg(Ni)/L	METAUX	0.5	0.25	90%	89%
1392	Cuivre	µg(Cu)/L	METAUX	0.1	0.05	100%	99%
1393	Fer	µg(Fe)/L	METAUX	1	0.5	100%	100%
1394	Manganèse	µg(Mn)/L	METAUX	0.5	0.25	97%	93%
1396	Baryum	µg(Ba)/L	METAUX			100%	100%
1116	Benzo (b) Fluoranthène	µg/L	HAP	0.0005	0.00025	26%	23%
1117	Benzo (k) Fluoranthène	µg/L	HAP	0.0005	0.00025	13%	15%
1118	Benzo (ghi) Pérylène	µg/L	HAP	0.0005	0.00025	31%	27%

Dossier P218343 -Document DMSI/1 - page 56/61

code sandre	Paramètre	unité	Type de paramètre	LQ	Valeur de remplacement pour < LQ	taux quantification Spatial	taux quantification Temporel
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	µg/L	HAP	0.0005	0.00025	32%	25%
1517	Naphtalène	µg/L	HAP	0.005	0.0025	3%	31%
1129	Carbendazime	µg/L	PHARMA	0.005	0.0025	0%	0%
1221	Métolachlore	µg/L	PEST	0.005	0.0025	39%	29%
1414	Propyzamide	µg/L	PEST	0.005	0.0025	7%	13%
1462	n-Butyl Phtalate	µg/L	ORGA	0.05	0.025	40%	42%
1493	EDTA	µg/L	ORGA	5	2.5	41%	48%
1506	Glyphosate	µg/L	PEST	0.03	0.015	46%	49%
1702	Formaldéhyde	µg/L	ORGA	1	0.5	24%	17%
1814	Diflufénicanil	µg/L	PEST	0.001	0.0005	44%	43%
1847	Tributylphosphate	µg/L	ORGA	0.005	0.0025	17%	30%
1907	AMPA	µg/L	PEST	0.02	0.01	74%	81%
1975	Foséthyl aluminium	µg/L	ORGA	0.02	0.01	27%	4%
2766	Bisphénol-A	µg/L	ORGA	0.02	0.01	31%	20%
5296	Carbamazepine	µg/L	PHARMA	0.005	0.0025	70%	60%
5349	Diclofenac	µg/L	PHARMA	0.01	0.005	36%	45%
5350	Ibuprofene	µg/L	PHARMA	0.01	0.005	33%	26%
5354	Paracetamol	µg/L	PHARMA	0.04	0.02	54%	53%
5356	Sulfamethoxazole	µg/L	PHARMA	0.004	0.002	53%	50%
5375	Oxazepam	µg/L	PHARMA	0.004	0.002	83%	84%
5424	Sotalol	µg/L	PHARMA	0.004	0.002	63%	67%
5657	Nicotine	µg/L	PSYCHO	0.02	0.01	93%	86%
5978	Acide perfluoro-n-hexanoïque (PFHxA)	µg/L	ORGA	0.002	0.001	44%	31%
6456	Acebutolol	µg/L	PHARMA	0.005	0.0025	41%	43%
6519	Cafeine	µg/L	PSYCHO	0.01	0.005	100%	98%
6520	Cotinine	µg/L	PSYCHO	0.005	0.0025	77%	81%
6535	Irbesartan	µg/L	PHARMA	0.005	0.0025	90%	97%
6720	Tramadol	µg/L	PHARMA	0.005	0.0025	80%	75%
6746	Hydrochlorothiazide	µg/L	PHARMA	0.005	0.0025	66%	74%
6755	Metformine	µg/L	PHARMA	0.005	0.0025	99%	99%
6767	O-Demethyltramadol	µg/L	PHARMA	0.005	0.0025	61%	60%
6853	Metolachlor OXA	µg/L	PEST	0.02	0.01	26%	22%
6854	Metolachlor ESA	µg/L	PEST	0.02	0.01	43%	42%
6870	2-(3-trifluoromethylphenoxy)nicotinamide	µg/L	PSYCHO	0.005	0.0025	31%	35%
7602	Gabapentine	µg/L	PHARMA	0.01	0.005	70%	83%

Annexe 3 : Enregistrement des thermo-boutons dans les glaciers AQUAREF (D)

Pour chaque échantillon D, 2 glaciers Aquaref ont été utilisés afin de respecter les consignes de volume en L maximal par glacière.

