



Projet de Master SIE

Evaluation des incertitudes dans la mesure des micropolluants

Juin 2011

Etudiant :
Professeur responsable :

Sylvain Gorgerat
Luca Rossi

Abstract

La présence des micropolluants dans les eaux est une préoccupation environnementale qui gagne de l'importance. Pour mettre en place des actions appropriées, il est essentiel de disposer de données fiables. Pour ce faire, il est fondamental d'évaluer les incertitudes liées aux différentes étapes de la chaîne analytique.

Pour y parvenir, la théorie de l'échantillonnage de Pierre Gy est appliquée aux micropolluants dans les eaux de surface à trois échelles différentes, à savoir un fleuve (Rhône, débit moyen de 182.5 m³/s), une station d'épuration de capacité importante (STEP, débit moyen de 0.5 m³/s pendant la période étudiée) et un réseau d'assainissement de petite dimension en milieu hospitalier (CHUV, débit moyen de 0.006 m³/s). Les micropolluants étudiés sont l'atrazine, le benzotriazole, la carbamazépine, le diclofénac, le mécoprop, la mepivacaïne, le paracétamol, la pymétrozine et le sulfaméthoxazole.

Pour les micropolluants dissouts, l'incertitude globale d'échantillonnage est de l'ordre de 45% pour le Rhône et de 35% pour la STEP et le CHUV. Cette différence s'explique par les concentrations plus faibles dans le Rhône ce qui provoque une augmentation des incertitudes analytiques. La fréquence et le volume d'échantillonnage ont peu d'effets sur l'incertitude globale. Les contributions majeures viennent de la mesure du débit (erreur de pondération), des erreurs propagées par les instruments, des manipulations (erreur de matérialisation) et de l'erreur analytique.

Pour les micropolluants adsorbés, elle vaut environ 2'000% pour le Rhône, 140 % pour la STEP et 160% pour le CHUV. L'incertitude est causée presque en totalité par les volumes de prélèvement trop faibles. Il est possible de la réduire fortement en augmentant ces volumes.

Le débit (ordre de grandeur) peut jouer un rôle sur l'incertitude lorsqu'il a un effet sur la concentration des micropolluants.

Dans certains cas, les concentrations mesurées ne sont pas représentatives de concentrations réelles ce qui peut mener à des conclusions erronées ou fausses. Pour corriger cela, il faudrait soit revoir le système d'échantillonnage soit considérer les polluants adsorbés et dissouts différemment et les échantillonner séparément.

Abstract (english)

Occurrence and fate of micropollutants in surface water are of growing concern. To take adequate actions, it is essential to rely on representative data. Therefore, it is necessary to assess uncertainties related to the different steps of the analytical procedure.

In this work, Pierre Gy's theory of sampling is applied to micropollutants concentrations in surface water for three case studies. These cases are: a large river (Rhône River, discharge of 182.5 m³/s), a large wastewater treatment plant (WWTP, discharge of 0.5 m³/s) and a small hospital sewage network (CHUV, discharge of 0.006 m³/s).

Micropollutants studied are atrazine, benzotriazol, carbamazepine, diclofenac, mecoprop, mepivacaïne, paracetamol, pymetrozin and sulfamethoxazol.

For dissolved micropollutants the global sampling uncertainty is about 45% for the Rhône River and about 35% for the WWTP and the CHUV. The difference is explained by lower concentration in the river leading to greater analytical uncertainties. Sampling frequency and sampling volume have little effects on these uncertainties. They are rather related to discharge measurement (weighting error), instruments and their use (materialization error) and analytical error.

For sorbed micropollutants, uncertainties of 2'000%, 140% and 160 % were calculated for the Rhône River, the WWTP and the CHUV respectively. These uncertainties are related to sampling volumes not large enough. They are easily reduced by increasing these volumes.

Discharge is expected to affect uncertainties mainly if it affects micropollutant concentrations.

In some cases, measured concentrations are not representative of the true concentration and can lead to misleading conclusions. To improve data reliability, sampling system could be enhanced. Moreover, sampling dissolved and sorbed pollutants separately could be beneficial.

Remerciements

Plusieurs personnes m'ont aidé pour ce travail et je tiens à les remercier ici. Tout d'abord, Luca Rossi m'a guidé tout au long de ce projet. Ses conseils et sa disponibilité ont été de précieux alliés. Htet Khi Wynn m'a patiemment expliqué les procédures analytiques pour mesurer les micropolluants. Il m'a aussi transmis de nombreuses données et s'est occupé des analyses des échantillons. Marc Bernard m'a fourni les mesures de micropolluants sur le Rhône et m'a permis de visiter la station de mesure de la Porte de Scex. Il a également accepté d'être expert pour ce travail. Jonas Margot m'a fait partager sa connaissance des micropolluants et de la STEP de Vidy. Aurélie Mindel m'a fourni des échantillons d'eau usée. Michèle Oberhänsli et Edith Oosenbrug de l'OFEV m'ont transmis rapidement de nombreuses données sur le Rhône. Je remercie encore Sandra Gorgerat et Chloé de Boer pour la relecture de ce document et leur soutien. Enfin, j'adresse toute ma sympathie à l'équipe du laboratoire ECOL qui a rendu mon séjour parmi eux très agréable.

Table des matières

Abstract	I
Abstract (english)	I
Remerciements	II
Table des matières	III
Table des illustrations	V
Table des tableaux	VI
Abréviations	VII
Symboles utilisés	VIII
1 Introduction	1
1.1 Problématique et objectifs	1
1.2 Les trois cas d'études	2
a) Descriptifs	2
b) Lieu de prélèvement et système d'échantillonnage	3
c) Analyse des échantillons	4
1.3 Les micropolluants et leurs propriétés	4
a) Substances indicatrices choisies	4
b) Description et propriétés chimiques des substances choisies	5
c) Propriétés statistiques des substances choisies	10
2 Théorie	12
2.1 Statistiques, erreurs et incertitudes	12
a) Notions statistiques importantes	12
b) La notion d'erreur	13
c) La notion d'incertitude	13
d) Propagation d'erreur	15
2.2 Echantillonnage et mesures	16
a) But de l'échantillonnage et hétérogénéité	16
b) Type de sélection	17
c) Etapes de l'échantillonnage et erreurs associées	19
i. Erreur de sélection ponctuelle (ESP) : fréquence d'échantillonnage	20
ii. Erreur fondamentale (EF) : volume d'échantillonnage	23
iii. Erreur de matérialisation (EM) : erreurs des préleveurs	28
iv. Erreur de pondération (EPond) : erreur de mesures des débits	30
v. Erreur totale d'analyse (EA) : erreur des appareils de mesures	32
vi. Erreur globale d'échantillonnage (EG)	33
2.3 Types d'échantillonnage	34
a) Echantillonnage continu	34
b) Echantillonnage discret	34
c) Choix d'un mode d'échantillonnage	35
2.4 Réduction des incertitudes	36
a) Erreur de sélection ponctuelle	36
b) Erreur fondamentale	36

c)	Erreur de matérialisation et erreur totale d'analyse	36
d)	Erreur de pondération	36
e)	Erreur globale d'échantillonnage	37
3	Résultats et discussion	38
3.1	Erreur de sélection ponctuelle (ESP) : fréquence d'échantillonnage	38
a)	Exemples de résultats pour la carbamazépine	39
b)	Comparaison des méthodes utilisées	45
c)	Résultat final sélectionné pour l'erreur globale d'échantillonnage	48
3.2	Erreur fondamentale (EF) : volume d'échantillonnage	50
3.3	Erreur de matérialisation (EM) : erreurs des préleveurs	52
3.4	Erreur de pondération (EPond) : erreur de mesures des débits	54
a)	Rhône	54
b)	STEP	55
c)	CHUV	55
3.5	Erreur totale d'analyse (EA) : erreur des appareils de mesures	56
a)	Revue littéraire	56
b)	Incertitudes appliquées au trois cas d'étude	57
c)	Influence du nombre de mesures	57
3.6	Erreur globale d'échantillonnage (EG)	59
a)	Synthèse des erreurs et erreur globale d'échantillonnage	59
b)	Contribution relative des diverses erreurs	61
c)	Comparaison des résultats	64
3.7	Propagation de l'incertitude: incertitudes sur les charges en polluants	65
3.8	Réduction des incertitudes	66
a)	Diminution de l'erreur de sélection ponctuelle (ESP): augmenter de la fréquence d'analyse	66
b)	Diminution de l'erreur fondamentale (EF): augmenter le volume de prélèvement	66
i.	Coûts de la préparation de l'échantillon en laboratoire	66
ii.	Conditions pour minimiser l'incertitude	67
iii.	Potentiel de réduction sans changer de système	68
iv.	Suppression d'une étape de réduction	69
v.	Optimisation des volumes d'échantillonnage pour la STEP et le CHUV	70
c)	Optimisation du couple volume de prélèvement et fréquence d'échantillonnage pour le Rhône	73
3.9	Influences des paramètres environnementaux	74
a)	Concentration et débit	74
b)	Diamètre	75
c)	Type de rejets	75
3.10	Travaux futurs	76
4	Conclusion	77
5	Bibliographie	78
6	Annexes	82
6.1	A1: Tableau des coefficients t de Student	82
6.2	A2: Distance de prélèvement	83
6.3	A3 : Revue littéraire des incertitudes analytiques pour les micropolluants étudiés	92
6.4	A4: Prix des consommables utilisés au laboratoire ECOS	95
6.5	A5: Réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé	96

Table des illustrations

Figure 1: Photo de l'échantillonneur des eaux du Rhône à la Porte de Scex (Photos: S. Gorgerat).	3
Figure 2: Photo de l'échantillonneur ISCO 6712 F utilisé pour les prélèvements de la STEP et du CHUV	3
Figure 3: Erreur de sélection ponctuelle - reconstitution des données à un pas de temps plus fin.	21
Figure 4: paramètre de forme des molécules	25
Figure 5: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour le Rhône.	39
Figure 6: Erreur de sélection ponctuelle - fréquence de prélèvements pour la carbamazépine dans le Rhône.	39
Figure 7: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour le Rhône.	40
Figure 8: Erreur de sélection ponctuelle - incertitudes associées à la fréquence de prélèvements hebdomadaires pour la carbamazépine dans le Rhône. Basée sur la conductivité.	40
Figure 9: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour la STEP	41
Figure 10: Erreur de sélection ponctuelle - fréquence de prélèvements pour la carbamazépine à la STEP.	41
Figure 11: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour la STEP	42
Figure 12: Erreur de sélection ponctuelle - fréquence de prélèvements pour la carbamazépine à la STEP.	42
Figure 13: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour le CHUV.	43
Figure 14: Erreur de sélection ponctuelle - fréquence de prélèvements pour la carbamazépine au CHUV.	43
Figure 15: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour le CHUV.	44
Figure 16: Erreur de sélection ponctuelle - fréquence de prélèvements pour la carbamazépine au CHUV.	44
Figure 17: exemple de variation journalière du débit et de la conductivité dans le Rhône.	45
Figure 18: exemple de variation journalière du débit et de la concentration en sulfaméthoxazole à la STEP.	46
Figure 19: exemple de variation journalière du débit et de la concentration en sulfaméthoxazole au CHUV.	46
Figure 20: Erreur de sélection ponctuelle - comparaison des méthodes pour le Rhône.	47
Figure 21: Erreur de sélection ponctuelle - comparaison des méthodes pour la STEP et le CHUV	47
Figure 22: Erreur de sélection ponctuelle - évaluation en se basant sur les débits horaires.	48
Figure 23: Erreur de sélection ponctuelle - relation entre ESP et l'écart-type relatif des concentrations	49
Figure 24: Erreur fondamentale, incertitudes pour les micropolluants adsorbés pour le Rhône	50
Figure 25: Erreur fondamentale, incertitudes pour les micropolluants adsorbés, STEP et CHUV	51
Figure 26: Erreur de matérialisation - distance de mélange transversal pour le Rhône.	52
Figure 27: Erreur de matérialisation - distance de mélange transversal pour la STEP	53
Figure 28: Erreur de pondération - incertitudes associées à une variation aléatoire de la section.	54
Figure 29: Erreur de pondération - intervalle de confiance à 95%	55
Figure 30: Erreur analytique - effet de la concentration (mesurée) pour la carbamazépine.	56
Figure 31: Erreur analytique - influence du nombre de mesures sur la concentration moyenne.	57
Figure 32: Erreur analytique - influence du nombre de mesures sur l'incertitude élargie	58
Figure 33: Erreur globale d'échantillonnage - micropolluants dissouts.	60
Figure 34: Erreur globale d'échantillonnage - micropolluants adsorbés.	60
Figure 35: Erreur globale d'échantillonnage - proportions relatives des diverses erreurs pour le Rhône.	61
Figure 36; Erreur globale d'échantillonnage - proportions relatives des diverses erreurs pour la STEP.	62
Figure 37: Erreur globale d'échantillonnage - proportions relatives des diverses erreurs pour le CHUV.	63
Figure 38: Incertitudes sur les charges en polluants.	65
Figure 39: Erreur fondamentale - coût théorique de l'incertitude minimale.	67
Figure 40: Erreur fondamentale - effet de la suppression d'une étape de réduction du volume	69
Figure 41: Erreur fondamentale - incertitudes en fonction du volume de prise et du volume d'échantillon	70
Figure 42: Erreur fondamentale - optimum entre le volume de prise et le volume de l'échantillon	71
Figure 43: réduction de l'incertitude de l'erreur fondamentale pour un polluant dont IHL = 600 [ml].	72
Figure 44: Erreur globale d'échantillonnage - effet de l'augmentation du volume de prélèvement	73
Figure 45: distance de mélange transversal.	84
Figure 46: distance de mélange vertical.	86
Figure 47: distance de mélange pour écoulements stratifiés	87
Figure 48: paramètre d'injection c, en fonction de la position de rejet.	89
Figure 49: pollution diffuse traitée comme pollution ponctuelle.	91
Figure 50: réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé.	96
Figure 51: réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé.	96
Figure 52: réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé	97
Figure 53: réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé.	97

Table des tableaux

Tableau 1: débits du Rhône, de la STEP et du CHUV.....	2
Tableau 2: propriétés chimiques de l'atrazine.....	5
Tableau 3: propriétés chimiques du benzotriazole.....	5
Tableau 4: propriétés chimiques de la carbamazépine.....	6
Tableau 5: propriétés chimiques du diclofénac.....	6
Tableau 6: propriétés chimiques du mécoprop.....	7
Tableau 7: propriétés chimiques de la mépivacaïne.....	7
Tableau 8: propriétés chimiques du paracétamol.....	8
Tableau 9: propriétés chimiques de la pymétozine.....	8
Tableau 10: propriétés chimiques du sulfaméthoxazole.....	9
Tableau 11: paramètres statistiques pour les trois cas d'études.....	10
Tableau 12: Ecart-type d'une population.....	12
Tableau 13: quelques facteurs d'accroissement pour un intervalle de confiance à 95%.....	14
Tableau 14: sélection et conditions d'échantillonnage.....	17
Tableau 15: Sélection et résultats d'échantillonnage.....	17
Tableau 16: matrice de corrélation entre les concentrations en micropolluant et les débits.....	22
Tableau 17: paramètre de libération des composants β	24
Tableau 18: facteur de forme f des micropolluants.....	26
Tableau 19: paramètre de resserrement granulométrique g	26
Tableau 20: diamètre effectif d des molécules solubles.....	27
Tableau 21: diamètre effectif d des particules susceptibles d'adsorber les micropolluants.....	27
Tableau 22: réduction de l'incertitude globale.....	37
Tableau 23: Erreur de sélection ponctuelle - synthèse.....	46
Tableau 24: Erreur fondamentale: incertitudes pour les micropolluants adsorbés.....	51
Tableau 25: Erreur analytique - incertitudes analytiques pour les trois cas d'étude.....	57
Tableau 26: erreur globale d'échantillonnage et synthèse des différentes erreurs.....	59
Tableau 27: coûts de préparation des échantillons.....	66
Tableau 28: coûts de préparation des échantillons. Coefficients linéaires.....	67
Tableau 29: Erreur fondamentale - potentiel de réduction de l'incertitude sans changer de système.....	68
Tableau 30: coefficient t de la loi de Student.....	82
Tableau 31: coefficient de mélange transversal adimensionnel.....	85
Tableau 32: coefficient de stratification a et b [-].....	86
Tableau 33: rapport largeur hauteur d'eau (w/h) qui permet de négliger le transport vertical.....	90
Tableau 34: Erreur analytique - revue littéraire.....	94
Tableau 35: Prix des consommables utilisés au laboratoire ECOS en 2011.....	95

Abréviations

CEAEQ: centre d'expertise et d'analyse environnementale du Québec

CHUV: Centre Hospitaliers Universitaire Vaudois

E: échantillon

ECOL: Laboratoire de technologie écologique

EPA: Environment Protection Agency (USA), Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis

EPFL: Ecole polytechnique fédérale de Lausanne

ISO: International Standards Organization

L: lot ou population

OEau: ordonnance sur la protection des eaux

OFEV: Office fédéral de l'environnement

STEP: station d'épuration

TOS: theory of sampling, théorie de l'échantillonnage

Erreurs d'échantillonnage

EA: erreur totale d'analyse (appareil de mesures)

ED : erreur de délimitation

EF: erreur fondamentale (volume d'échantillonnage)

EG: erreur globale d'échantillonnage

EI: erreur d'intégration

EM: erreur de matérialisation (instruments, préparation de l'échantillon)

EP : erreur de prise

EPond: erreur de pondération (mesure des débits)

ESP: erreur de sélection ponctuelle (fréquence d'échantillonnage)

ET: erreur totale d'échantillonnage

ET1: erreur totale d'échantillonnage primaire

ET2: erreur totale d'échantillonnage secondaire

EZ : erreur de préparation

Analyse chimique

DAD: diode array detection, détecteur à barrettes de diodes

ETMS: electrospray tandem mass spectrometry, spectrométrie de masse en tandem avec ionisation électrospray

GC: gas chromatography, chromatographie en phase gazeuse

HPLC : high-performance liquid chromatography, chromatographie en phase liquide haute performance

Inter: expérience interlaboratoire

LC: liquid chromatography, chromatographie en phase liquide

MS: mass spectrometry, spectrométrie de masse

SPE: solid phase extraction, extraction sur phase solide

Symboles utilisés

Lettres latines

A = aire
 a_L = teneur du lot L en analyte A (proportion massique)
 a_m = teneur de l'unité U_m en analyte A (proportion massique)
 C, c = concentration en [mg/L]
 d le diamètre effectif des molécules en [cm]
 e = erreur
 e_a = erreur aléatoire
 e_r = erreur relative d'échantillonnage
 e_{sys} = erreur systématique
 F = matrice des dérivées partielles de la fonction f
 f = paramètre de forme des molécules en [-]
 Δf = incertitude propagée par la fonction f (propagation de l'erreur maximale)
 g = paramètre de resserrement granulométrique en [-]
 h_m = apport d'hétérogénéité de l'unité U_m au lot L
 l = incertitude
 IE = incertitude élargie
 IHL = invariant d'hétérogénéité en [ml]
 IR = incertitude relative
 IT = incertitude type
 j = pas de temps (spatial ou temporel)
 k = facteur d'élargissement
 K_{ij} = matrice de covariance de la fonction f
 L = charge en [kg]
 $m(e)$ = erreur moyenne, biais
 M_L = masse du lot L
 M_m = masse de l'unité U_m
 M_{m^*} = masse de l'unité moyenne
 \overline{M}_m = masse moyenne des unités U_m
 m_o = biais maximal admissible
 n = nombre de mesures effectuées
 N_u = nombre d'unité U_m dans le lot L
 Q = débit en [m³/s]
 q = indice de prélèvement ($q = 1$ pour le premier prélèvement)
 Q = nombre de prélèvements effectués
 Q_C = débit du CHUV en [m³/s]
 Q_S = débit de la STEP en [m³/s]

R_e = nombre de Reynolds en [-]
 $r^2(e)$ = carré-moyen de l'erreur
 r_o^2 = carré-moyen maximal toléré
 s = écart-type estimé d'une population ou d'un lot à partir d'un échantillon
 s^2 = variance estimée d'une population ou d'un lot à partir d'un échantillon
 $s^2(e)$ = variance de l'erreur
 s_o^2 = variance maximale tolérée
 s_m = écart-type d'une moyenne de plusieurs mesures
 S_m = section mouillée
 V, V_p = volume de prélèvement par l'échantillonneur en [ml]
 V_a = volume préparer pour l'analyse en [ml]
 V_{EC} = volume de l'échantillon composite en [ml]
 x = variable x
 \bar{x} = moyenne de x
 x_R = valeur réelle de x
 $\overrightarrow{|\Delta y|}$ = vecteur des incertitudes des n variables y_1, y_2, \dots, y_n
 z = niveau d'eau

Lettres grec

β = paramètre de libération en [-]
 σ = écart-type d'une population ou d'un lot
 σ^2 = variance d'une population ou d'un lot
 σ_f^2 = variance de la fonction f (propagation de la variance)

1 Introduction

1.1 Problématique et objectifs

Les préoccupations environnementales deviennent de plus en plus importantes dans notre société. Quel que soit le domaine étudié, qu'il s'agisse de la compréhension d'un phénomène ou de la mise en place d'un réseau de monitoring, il est indispensable de mesurer différents paramètres et de récolter des données représentatives.

La prise de mesures passe par différentes étapes. Une fois les objectifs d'une étude définis, on commence par réaliser un plan d'échantillonnage qui indique quand, comment, où et à quelle fréquence les échantillons seront pris. Les échantillons sont ensuite extraits, stockés, conservés et analysés en laboratoire (Rossi, 1998). Parfois, il faut mesurer plusieurs variables pour calculer un paramètre d'intérêt. Par exemple, pour calculer les charges de polluants dans les eaux, il faut également mesurer les débits d'eau (la charge étant égale au produit du débit et de la concentration du polluant). Or, chacune de ces étapes génère des erreurs qu'il est souhaitable, sinon nécessaire de maîtriser et de quantifier. Dans le cas contraire, les données récoltées peuvent être fortement biaisées et même inexploitable (Gy, 1996). Cela peut aboutir à des interprétations incomplètes ou totalement fausses (Ort and Gujer, 2006).

En pratique, les professionnels se réfèrent généralement à des normes qui définissent de quelle manière les polluants doivent être prélevés, stockés et analysés (ISO, 2006, EPA, 1982). Malheureusement, ces normes n'ont pas toujours des bases scientifiques (Gy, 1996), notamment en ce qui concerne la partie de l'échantillonnage proprement dite (volume d'échantillon, fréquence, etc.). Pierre Gy a proposé une théorie de l'échantillonnage basée sur des concepts mathématiques et la notion d'hétérogénéité (Gy, 1988, Pitard, 1989a, Pitard, 1989b). Il y expose les différentes erreurs qui sont commises lors d'un relevé et propose des outils qui permettent de choisir une stratégie appropriée.

Ce travail se focalise sur une problématique environnementale d'actualité : les micropolluants. Les micropolluants ont plusieurs particularités qui font qu'ils sont difficiles à mesurer correctement et précisément. Tout d'abord, ces composés sont développés afin d'agir à de très faible dose (Chèvre and Rossi, 2007). Ainsi, de très faibles concentrations sont susceptibles de causer des impacts environnementaux importants (effets endocriniens, bioaccumulation, perte de biodiversité). On les rencontre donc dans les eaux à des concentrations très faibles, de l'ordre du nano ou microgramme par litre (Gälli et al., 2009). Pour les analyser, il faut donc disposer de méthodes pointues qui sont relativement onéreuses. Dans certains cas, les méthodes analytiques ne sont pas opérationnelles (Li and Migliaccio, 2010).

Les micropolluants sont diversifiés et nombreux, de sorte que leurs propriétés sont très différentes. Certains éléments ont une affinité particulière pour la phase solide et ils s'adsorbent très bien à la surface de particules plus grandes. D'autres composés sont très solubles et sont complètement dissous dans l'eau. Certains sont très persistants alors que d'autres sont dégradés rapidement.

Les usages que l'on fait de ces composés sont très variés (Chèvre and Rossi, 2007). Ils peuvent être utilisés dans la fabrication de produits pharmaceutiques et d'hygiène, de pesticides ou d'agents chimiques. Pour cette raison, ils ne sont pas transmis à l'environnement de manière similaire (Comoretto and Chiron, 2005) et les apports peuvent être uniformes et continus (pollution provenant des ménages, loin de la source), cycliques (traitement agricole) ou ponctuels (nettoyage, accident).

A l'aide d'un groupe réduit de substances aux propriétés variées, cette étude propose d'évaluer les incertitudes engendrées par les différentes phases qui aboutissent à la mesure des micropolluants dans l'eau. Ce travail se focalisera sur les écoulements unidimensionnels (rivière, canalisation, etc.).

Les différents outils et théories proposés seront appliqués à trois échelles différentes, à savoir un fleuve (le Rhône à la Porte de Scex), une station d'épuration de capacité importante (STEP de Vidy) et un réseau d'assainissement de petite dimension en milieu hospitalier (CHUV). Les débits moyens sur les périodes étudiées sont de 182.5, 0.5 et 0.006 [m³/s] respectivement. Les substances sélectionnées sont, pour la plupart, communes au trois cas d'étude. Elles ont des propriétés très différentes les une des autres (solubilité, biodégradabilité, provenance, adsorption, variabilité des concentrations dans l'eau, etc.), de manière à fournir un aperçu complet qui puisse être réutilisé pour d'autres micropolluants. Il s'agit de cinq substances

indicatrices proposées par l'Office Fédéral de l'Environnement (Götz et al., 2010) : le benzotriazole, la carbamazépine, le mécoprop, le diclofénac et le sulfaméthoxazole auxquelles s'ajoutent l'atrazine, le paracétamol, la pymétozine et la mépivacaïne.

Lorsque c'est possible, il s'agira de quantifier les incertitudes dans le but de donner des recommandations. Différents outils pourront être utilisés tel que Sampling Helper (site web d'aide à la décision pour sélectionner une stratégie d'échantillonnage, basé entre autres sur la théorie de l'échantillonnage) et le calcul classique de propagation d'erreurs. Quand les erreurs commises ne peuvent pas être calculées (par exemple les erreurs relatives à la contamination), des conseils seront présentés.

Les coûts engendrés par des mesures de réduction des incertitudes seront évalués afin de voir quelle précision est envisageable en fonction d'un budget et de voir où les efforts fournis sont les plus bénéfiques.

1.2 Les trois cas d'études

a) Descriptifs

Le Rhône est un fleuve de 812 kilomètres de long qui prend sa source en Valais (glacier du Rhône) et se jette dans le lac Léman avant de reprendre sa course vers la Méditerranée. Pendant longtemps, il était influencé presque exclusivement par les précipitations et la fonte des neiges. En Valais, l'ère de la force hydromotrice a passablement perturbé cette dynamique. Le Rhône peut être le véhicule principal de certains micropolluants retrouvés dans le Léman. C'est notamment le cas pour certains pesticides utilisés en agriculture et des substances synthétisées par les industries valaisannes (Edder et al., 2006).

La Station d'épuration (STEP) de Vidy est la plus grosse installation de traitement des eaux usées du canton de Vaud. Elle traite les eaux de la ville de Lausanne et de 15 communes environnantes, soit environ 220'000 habitants ce qui correspond à plus de 40 millions de mètres cubes d'eau par an (Margot et al., 2011). L'eau traitée est rejetée dans le lac Léman.

Le Centre Hospitalier Universitaire Vaudois (CHUV) est le complexe hospitalier le plus important du canton de Vaud. Il dispose d'environ 1'400 lits (Blanc, 2010). C'est une source importante de produits pharmaceutiques dans les eaux usées lausannoises (Bonnetin, 2010). Les eaux usées du CHUV sont traitées en totalité par la STEP de Vidy, sauf par forte pluie où une partie des eaux est déversée directement dans le lac Léman par le biais de déversoirs d'orage.

Le tableau suivant présente les débits des trois cas qui seront étudiés.

Paramètres statistiques	Débit [m ³ /s]		
	Rhône	STEP	CHUV
Moyenne horaire	182.5	0.48	0.006
Min	55.5	0.32	0.002
Max	712.9	0.71	0.014
Ecart-type	94.6	0.10	0.003
Ecart-type (%)	51.8%	21.1%	49.7%

Tableau 1: débits du Rhône, de la STEP et du CHUV. Les débits du Rhône sont calculés sur une année. Les débits de la STEP et du CHUV sont calculés sur la semaine du 31 octobre au 6 novembre 2010 soit la période de l'étude.

Le paramètre très intéressant est l'ordre de grandeur de ces débits. Pour le Rhône, il est de quelques centaines de mètres cube par seconde, pour la STEP d'un demi-mètre cube par seconde et pour le CHUV de seulement quelques litres par seconde.

b) Lieu de prélèvement et système d'échantillonnage

Pour le Rhône, les échantillons sont prélevés à la Porte de Scex, légèrement en amont de son embouchure dans le Léman. Un système d'échantillonnage a été développé spécialement. L'échantillonnage se fait en deux parties. En effet, une partie du courant est pompée en continu depuis le Rhône jusque dans la station (quelques litres par secondes), puis un bras mécanique muni de tubes prélève un échantillon de 2 ml toutes les 20 minutes (Figure 1). De cette manière, une bouteille de 2 litres est remplie et analysée toutes les deux semaines. L'échantillon est conservé au frais (4°C) avant d'être analysé.



Figure 1: Photo de l'échantillonneur des eaux du Rhône à la Porte de Scex (Photos: S. Gorgerat).

Pour la STEP et le CHUV, l'échantillonnage se fait à l'aide d'un échantillonneur ISCO (ISCO 6712F) qui contient 24 bouteilles de 1 litre. Le volume d'échantillonnage qui est généralement prélevé n'est pas inférieur à 250 ml. Les échantillons sont conservés dans une enceinte réfrigérée à 4°C. Les différentes bouteilles sont ensuite utilisées pour réaliser un échantillon composite proportionnel au débit de 1 litre. A la STEP, l'échantillonnage se fait en entrée, alors qu'au CHUV, il se fait en sortie.



Figure 2: Photo de l'échantillonneur ISCO 6712 F utilisé pour les prélèvements de la STEP et du CHUV. Source: www.isco.com/products/products3.asp?PL=201202010 (accédé le 19 juin 2011)

c) Analyse des échantillons

Une fois apportés en laboratoire, les échantillons sont utilisés pour créer un échantillon composite proportionnel au débit (pour la STEP et le CHUV, pour le Rhône l'échantillon composite est proportionnel au temps et est effectué sur place). L'échantillon composite est dilué, acidifié et filtré. Lorsque la matrice est suffisamment claire, la dilution n'est pas forcément nécessaire. Enfin, l'échantillon est placé dans des vials d'analyse pour être mesuré.

Les micropolluants sont extraits par extraction en phase solide (SPE) puis ils sont mesurés en utilisant un chromatographe en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (HPLC/MS-MS). Pour le Rhône, il arrive également qu'un chromatographe en phase gazeuse soit utilisé (GC).

Ces analyses se font au laboratoire ECOL de l'EPFL pour la STEP et le CHUV et au laboratoire SITEC de Lausanne pour le Rhône.

1.3 Les micropolluants et leurs propriétés

a) Substances indicatrices choisies

Les micropolluants sont choisis en tenant compte de leurs caractéristiques (persistance, capacité d'adsorption, biodégradabilité), de leur domaine d'utilisation (industrielle, agricole, ménagère), de l'abondance et de la continuité des données fournies (beaucoup de données sur une longue période, période commune entre les différents polluants), du risque potentiel (concentration élevée, substances indicatrices de l'OFEV), de leur tendance (variation temporelle importante ou non) et du fait qu'elles soient communes entre les différentes échelles spatiales (Rhône, STEP, CHUV).

De cette manière, on retiendra les substances suivantes :

Pour le Rhône : les trois substances indicatrices de l'OFEV (sur cinq) qui ont été mesurées (benzotriazole, carbamazépine, mécoprop), l'atrazine (variation faible, beaucoup de données), la mépivacaïne (moyenne supérieures à 0.1 µg/l) et la pymétrozine (substance fortement adsorbée).

Pour le CHUV et la STEP de Vidy : les cinq substances indicatrices de l'OFEV (benzotriazole, carbamazépine, mécoprop, diclofénac et sulfaméthoxazole), l'atrazine, le paracétamol (facilement biodégradable).

b) Description et propriétés chimiques des substances choisies

Sauf mention contraire, les données présentées proviennent de *The Pesticide Properties Database* pour les pesticides (PPDB, 2009) et de la base de donnée réalisée par Laura Blanc lors de son travail de master pour les substances pharmaceutiques (Blanc, 2010). Les descriptifs des produits pharmaceutiques sont ceux donnés par la *DrugBank* (Wishart et al., 2008). Enfin, les illustrations des formules planes viennent de la base de données *PubChem* (Bolton et al., 2008).

i. Atrazine

L'atrazine est un herbicide de la famille des triazines. Elle est utilisée pour la lutte contre les graminées et les dicotylédones dans les cultures de maïs, de sorgho, de canne à sucre et, dans une moindre mesure, pour d'autres cultures et pour l'entretien du paysage, des routes et des voies de chemin de fer (Solomon et al., 1996). Elle agit par inhibition de la photosynthèse et peut porter atteinte aux végétaux, à la faune et à la flore aquatique (phytoplancton, algues, etc.) (Denoyelles et al., 1982). Elle a également des effets endocriniens sur les batraciens à des concentrations faibles, de l'ordre de celles rencontrées dans l'environnement (Hayes et al., 2002). Bien qu'elle soit interdite dans les pays de l'Union Européenne, l'atrazine est un des polluants organiques persistant polaire les plus présents dans les eaux en Europe (Loos et al., 2009). En Suisse, elle est interdite à la vente mais peut être utilisée jusqu'en 2011 (OFEV, 2009).

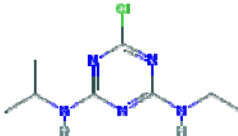
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	triazine	
N° CAS	-	1912-24-9	
Formule brute	-	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	
Poids moléculaire	[g/mol]	215.68	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	35	
Point de fusion	[°C]	175.8	
log(K _{ow}) [-]	[-]	2.7	
pKa (à 25°C)	[-]	1.7	
K _{oc}	[ml/g]	100	

Tableau 2: propriétés chimiques de l'atrazine.

ii. Benzotriazole

Le benzotriazole est un agent anticorrosif principalement utilisé dans les mélanges chimiques industriels (fluide de coupe, liquide de refroidissement, fluide hydraulique, revêtement de surface), les antigels, les liquides de dégivrage (automobile et aviation) et les détergents lave-vaisselle (Hart et al., 2004). Cette substance n'est que partiellement éliminée dans les stations d'épuration classiques car elle est peu biodégradable et s'adsorbe mal (Giger et al., 2006). Tout comme l'atrazine, le benzotriazole est omniprésent et fait partie des polluants organiques les plus abondants dans les eaux en Europe (Loos et al., 2009). Le benzotriazole est une des cinq substances indicatrices de l'OFEV.

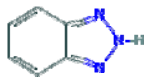
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	benzotriazole	
N° CAS	-	95-14-7	
Formule brute	-	C ₆ H ₅ N ₃	
Poids moléculaire	[g/mol]	119.13	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	19'800	
Point de fusion	[°C]	100	
log(K _{ow}) [-]	[-]	1.44	
pKa (à 25°C)	[-]	8.37	
K _{oc}	[ml/g]	145	

Tableau 3: propriétés chimiques du benzotriazole.

iii. Carbamazépine

La carbamazépine est un antiépileptique utilisé pour traiter les crises d'épilepsie. Elle est mal dégradée dans les stations d'épuration traditionnelles et est persistante dans l'environnement (Zhang et al., 2010, Bendz et al., 2005). De par sa persistance, elle peut être utilisée comme indication de pollution anthropogénique dans les milieux aquatiques (Clara et al., 2004). Bien qu'elle semble peu toxique, des tests écotoxicologiques ont montré que des faibles concentrations de carbamazépine nuisent au développement de certaines espèces de moules (Martin-Diaz et al., 2009). Elle fait partie des cinq substances indicatrices de l'OFEV.

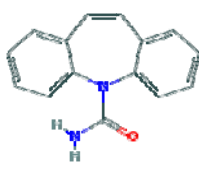
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	dibenzazépine	
N° CAS	-	298-46-4	
Formule brute	-	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	
Poids moléculaire	[g/mol]	236.269	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	17.7	
Point de fusion	[°C]	190.2	
log(K _{ow}) [-]	[-]	2.5	
pKa (à 25°C)	[-]	13.9	
K _{oc}	[ml/g]	510 (NLM, 2001)	

Tableau 4: propriétés chimiques de la carbamazépine.

iv. Diclofénac

Le diclofénac est un agent anti-inflammatoire non-stéroïdien. C'est un des composés actifs du Voltaren[®]. Dans le milieu aquatique, il subit de nombreuses transformations et peut facilement s'adsorber aux sédiments (Bendz et al., 2005). Le diclofénac est aussi utilisé dans le milieu vétérinaire, notamment afin d'augmenter la productivité du bétail. En Asie du Sud, trois espèces endémiques de vautours ont pratiquement disparue à cause de la présence trop importante de ce médicament dans les carcasses de troupeau dont ils se nourrissent (Swan et al., 2006). Le diclofénac est une des cinq substances indicatrices de l'OFEV.

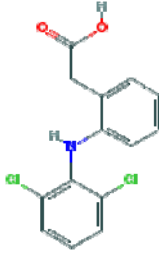
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	aminobenzoates	
N° CAS	-	15307.86.5	
Formule brute	-	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	
Poids moléculaire	[g/mol]	296.149	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	2.37	
Point de fusion	[°C]	283 - 285	
log(K _{ow}) [-]	[-]	4.5	
pKa (à 25°C)	[-]	4.15	
K _{oc}	[ml/g]	830 (NLM, 2001)	

Tableau 5: propriétés chimiques du diclofénac.

v. *Mécoprop*

Le mécoprop est un herbicide acide qui est utilisé contre les dicotylédones (trèfles, plantains, etc.) en agriculture, en horticulture ou pour une utilisation domestique (PPDB, 2009). C'est une substance qui est souvent utilisée comme indicateur de pollution provenant des décharges municipales (déchets solides) car il se retrouve fréquemment dans les lixiviats (Buss et al., 2006). Le mécoprop est une des cinq substances indicatrices de l'OFEV.

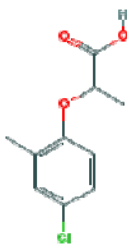
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	acide aryloxyalkanoïque	
N° CAS	-	7085-19-0	
Formule brute	-	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	
Poids moléculaire	[g/mol]	214.65	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	250'000	
Point de fusion	[°C]	94	
log(K _{ow}) [-]	[-]	-0.19	
pKa (à 25°C)	[-]	3.11	
K _{oc}	[ml/g]	31	

Tableau 6: propriétés chimiques du mécoprop.

vi. *Mépipvacaine*

La mépipvacaine est un anesthésiant utilisé lors d'anesthésie au cours de diverses opérations chirurgicales. Il existe peu, voire pas d'articles scientifiques qui évaluent ses effets sur l'environnement.

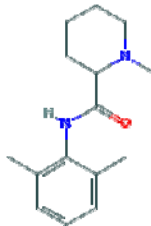
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	acétanilides	
N° CAS	-	96-88-8	
Formule brute	-	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O	
Poids moléculaire	[g/mol]	246.348	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	7'000	
Point de fusion	[°C]	150.5	
log(K _{ow}) [-]	[-]	2.2	
pKa (à 25°C)	[-]	7.7	
K _{oc}	[ml/g]	270 (NLM, 2001)	

Tableau 7: propriétés chimiques de la mépipvacaine.

Paracétamol

Le paracétamol, aussi connu sous le nom d'acétaminophène est un analgésique et un antipyrétique très utilisé. C'est une substance qui se dégrade très vite et ne pose, de ce fait, que peu de danger pour l'environnement. Il a toutefois été démontré qu'une exposition chronique au paracétamol inhibe la croissance du blé (An et al., 2009).

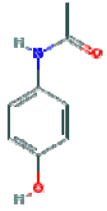
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	acétaminophène	
N° CAS	-	103-90-2	
Formule brute	-	C ₈ H ₉ NO ₂	
Poids moléculaire	[g/mol]	151.063	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	4150	
Point de fusion	[°C]	169	
log(K _{ow}) [-]	[-]	0.4 - 0.9	
pKa (à 25°C)	[-]	16.65	
K _{oc}	[ml/g]	42 (NLM, 2001)	

Tableau 8: propriétés chimiques du paracétamol.

vii. Pymétrozine

La pymétrozine est un insecticide récent (1999) de la famille des pyridines qui interfère avec le système nerveux des insectes (surtout utilisé sur les pucerons). Ils sont victime d'un trouble du comportement alimentaire et meurent de faim (Harrewijn and Kayser, 1997). La pymétrozine est une substance qui s'adsorbe facilement.

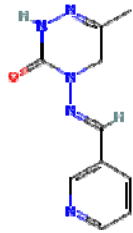
Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	pyridine	
N° CAS	-	123312-89-0	
Formule brute	-	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	
Poids moléculaire	[g/mol]	217.23	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	270	
Point de fusion	[°C]	se décompose avant la fusion	
log(K _{ow}) [-]	[-]	-0.19	
pKa (à 25°C)	[-]	4.06	
K _{oc}	[ml/g]	1'510	

Tableau 9: propriétés chimiques de la pymétrozine.

viii. Sulfaméthoxazole

Le sulfaméthoxazole est un antibiotique couramment utilisé dans le traitement de diverses maladies. Il est très persistant et pourrait avoir des impacts importants sur l'environnement et la santé humaine (Bendz et al., 2005). Une des causes de sa persistance est qu'il peut être synthétisé par des bactéries à partir de ses métabolites (Dirany et al., 2011). Il fait partie des cinq substances indicatrices de l'OFEV

Propriétés	Unité	Valeurs	Formule plane
Famille	-	sulfamétamides	
N° CAS	-	723-46-6	
Formule brute	-	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	
Poids moléculaire	[g/mol]	253.278	
Solubilité dans l'eau	[mg/l]	610	
Point de fusion	[°C]	167	
log(K _{ow}) [-]	[-]	0.79	
pKa (à 25°C)	[-]	1.6 - 5.7	
K _{oc}	[ml/g]	72	

Tableau 10: propriétés chimiques du sulfaméthoxazole.

c) Propriétés statistiques des substances choisies

Le tableau suivant présente différents paramètres statistiques des concentrations mesurées et des charges calculés pour les trois cas d'étude.

	Paramètres statistiques	Concentration [ng/l]								
		Atrazine	Benzotriazole	Carbamazepine	Diclofenac	Mecoprop	Mepivacaïne	Paracétamol	Pymetrozine	Sulfamethoxazol
Rhône	Moyenne	1.3	55.5	70.7	NA	4.0	164.9	NA	43.4	NA
	Moyenne pondérée	1.6	44.9	49.8	NA	3.5	126.1	NA	37.5	NA
	Min	1.0	9.0	1.0	NA	1.0	1.0	NA	1.0	NA
	Max	27.0	446.0	1100.0	NA	75.0	2250.0	NA	1200.0	NA
	Std	2.8	72.5	191.1	NA	10.7	408.8	NA	149.5	NA
	Std relatif (%)	219.8%	130.6%	270.1%	NA	264.4%	247.9%	NA	344.8%	NA
STEP	Moyenne	5.0	295.8	191.6	432.1	21.4	NA	5654.5	NA	80.7
	Moyenne pondérée	5.0	295.4	191.4	432.0	21.9	NA	5654.1	NA	80.3
	Min	4.8	224.3	182.8	396.0	7.1	NA	5602.6	NA	35.3
	Max	5.3	367.4	207.6	458.7	75.0	NA	5706.3	NA	139.4
	Std	0.4	101.2	10.3	28.4	30.0	NA	73.3	NA	52.0
	Std relatif (%)	7.7%	34.2%	5.4%	6.6%	140.5%	NA	1.3%	NA	64.4%
CHUV	Moyenne	0.9	1894.4	606.6	82.3	3.8	NA	12663.4	NA	485.7
	Moyenne pondérée	0.9	1893.7	636.5	65.1	3.9	NA	12676.2	NA	484.9
	Min	0.9	1721.2	78.3	1.0	2.2	NA	9446.4	NA	303.7
	Max	0.9	2067.6	2227.0	209.6	10.1	NA	15880.5	NA	845.3
	Std	0.0	244.9	909.9	90.8	3.5	NA	4549.6	NA	211.7
	Std relatif (%)	0.0%	12.9%	150.0%	110.4%	93.5%	NA	35.9%	NA	43.6%

	Paramètres statistiques	Charge horaire [mg/h]								
		Atrazine	Benzotriazole	Carbamazepine	Diclofenac	Mecoprop	Mepivacaïne	Paracétamol	Pymetrozine	Sulfamethoxazol
Rhône	Moyenne	1061.4	30262.8	32303.1	NA	2322.3	81734.0	NA	24669.3	NA
	Min	0	0	0	NA	0	0	NA	0	NA
	Max	49875.9	352229.6	590669.6	NA	46124.6	1129950.0	NA	881583.1	NA
	Std	3060.7	40542.4	80992.1	NA	5986.2	185780.5	NA	81655.0	NA
	Std relatif (%)	288.4%	134.0%	250.7%	NA	257.8%	227.3%	NA	331.0%	NA
STEP	Moyenne	8.8	515.3	325.3	734.1	37.3	NA	9864.5	NA	136.5
	Min	5.5	265.2	213.6	467.9	8.1	NA	6591.5	NA	40.5
	Max	13.5	911.3	477.4	1130.1	192.4	NA	14278.1	NA	327.6
	Std	1.9	166.3	68.4	158.6	50.1	NA	2092.2	NA	84.4
	Std relatif (%)	22.1%	32.3%	21.0%	21.6%	134.4%	NA	21.2%	NA	61.8%
CHUV	Moyenne	0.022	46.5	13.6	1.4	0.1	NA	311.2	NA	10.4
	Min	0.007	15.8	0.7	0.0	0.0	NA	73.9	NA	2.8
	Max	0.039	89.5	97.5	4.9	0.4	NA	668.6	NA	37.0
	Std	0.011	24.0	22.9	1.3	0.1	NA	176.5	NA	7.2
	Std relatif (%)	50.1%	51.6%	168.0%	93.4%	113.7%	NA	56.7%	NA	69.4%

Tableau 11: paramètres statistiques de la concentration et de la charge en micropolluants pour les trois cas d'études.

De manière générale, on observe que les concentrations sont plus importantes quand elles sont proches de la source de rejet. Ainsi pour les micropolluants provenant de produits médicaux, on observe des concentrations très importantes dans les effluents du CHUV (plus fortes que pour la STEP et le Rhône). Le diclofénac fait par contre exception puisque sa concentration est plus forte à la STEP qu'au CHUV.

La concentration de benzotriazole est aussi plus importante qu'ailleurs. Cela provient probablement des produits de nettoyage.

Les pesticides sont peu présents dans les effluents du CHUV. Les traces qui sont décelées peuvent provenir de revêtements traités avec ces produits (peintures, etc.), de contamination des échantillons ou d'erreurs analytiques.

Les concentrations dans le Rhône sont toujours plus faibles que celles rencontrées à la STEP. Cette différence peut s'expliquer de deux manières.

D'une part, le Rhône draine un bassin versant beaucoup plus important et une grande partie de ce bassin est naturel. Il y a donc un effet de dilution important.

On voit aussi que les écarts-types relatifs sont plus importants pour le Rhône que pour la STEP et le CHUV. Cela vient de deux phénomènes. Tout d'abord, la série de données est beaucoup plus longue pour le Rhône (plusieurs années). Il y a donc une variation saisonnière qu'on ne retrouve pas pour la STEP et le CHUV (données sur quelques jours). Ensuite, les concentrations sont plus faibles, ce qui induit une incertitude plus importante lors des mesures (voir à ce sujet le chapitre sur l'erreur analytique page 32).

En comparant les écarts-types entre la STEP et le CHUV, on voit que leur ordre de grandeur est similaire, sauf pour la carbamazépine et le diclofénac où ils sont plus importants au CHUV. Cela vient probablement du fait qu'on se trouve plus proche de la source, de sorte que les variations journalières dépendent énormément des événements qui se passent dans les locaux hospitaliers, alors que les pics sont plus atténués dans le réseau d'assainissement lausannois.

Les concentrations moyennes, pondérées moyennes et maximales permettent d'identifier les substances problématiques, tels que les micropolluants au-dessus des seuils limites de l'OEau (0.1 µg/l).

Les charges les plus importantes sont déversées par le Rhône, suivi de la STEP et du CHUV. Ceci est valable quelles que soient les substances. Cela vient du fait que plus les surfaces d'apports sont étendues, plus il y a de produits utilisés.

Pour les mêmes raisons évoquées pour les concentrations, les écarts-types des charges sont maximum pour le Rhône. Ceux du CHUV sont supérieurs à ceux de la STEP car les apports y sont moins stables (ils dépendent énormément des traitements fournis dans la journée). De plus, les apports à la STEP dépendent d'une plus grande population et d'un réseau d'assainissement plus étendu. De ce fait, la consommation des produits doit être plus constante.

2 Théorie

2.1 Statistiques, erreurs et incertitudes

a) Notions statistiques importantes

Avant de définir les concepts d'erreurs et d'incertitudes, il est important de rappeler quelques notions de statistiques.

Soit x_R , la valeur réelle de la variable x d'une population ou d'un lot. Lorsqu'on cherche à évaluer cette valeur, il est fréquent qu'il ne soit pas possible de mesurer la variable x sur la population entière. Un sous-ensemble de la population (échantillon) est sélectionné, à partir duquel la variable x est mesurée. A partir de ces mesures, un certain nombre d'estimateurs sont calculés. Ces estimateurs sont présentés dans les lignes qui suivent.

La **moyenne des mesures** \bar{x} sert d'estimateur de la valeur réelle x_R , elle est définie de la manière suivante:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Où x_i est la i -ème mesure de x et n le nombre de mesures.

L'**écart-type des mesures** caractérise la dispersion des mesures autour de leur moyenne. Il sert également à quantifier l'incertitude de ces mesures (voir la section suivante). Selon si la valeur x_R est estimée à partir de la population entière ou d'un échantillon, ils s'écrivent de la manière suivante:

Ecart-type d'une population (ou d'un lot)	
Calculé à partir de la population entière	Estimé à partir d'un échantillon
$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$	$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$

Tableau 12: Ecart-type d'une population.

Dans le contexte de l'échantillonnage, la formule de droite est utilisée.

Par définition, la **variance** s^2 est le carré de l'écart-type soit

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Si une mesure est répétée n fois et qu'on calcule sa moyenne, alors l'**écart-type** s_m de la moyenne d'une série de n mesures est donné par:

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Ce qui veut implicitement dire que l'incertitude diminue si le nombre de mesures augmente.

b) La notion d'erreur

Une **erreur e** correspond à la différence entre la valeur réelle x_R d'une variable x et sa valeur mesurée x_i .

$$e = x_i - x_R$$

L'erreur e est généralement composée d'une **composante systématique e_{sys}** et d'une **composante aléatoire e_a** . On distingue donc deux types d'erreurs: l'erreur systématique et l'erreur aléatoire.

$$e = e_{sys} + e_a$$

Une erreur systématique e_{sys} est une erreur qui se répète de manière systématique sur plusieurs mesures. Il peut s'agir par exemple du mauvais calibrage d'un appareil. Les erreurs systématiques sont souvent difficiles à déceler car on ne connaît pas la valeur réelle de la variable observée. En général, elles ne sont pas considérées car elles sont soit inconnues, soit corrigées.

Une erreur aléatoire e_a correspond à une erreur différente (mais non nulle) pour chaque mesure. Elle est due à des variations aléatoires des phénomènes physiques.

En pratique, la valeur réelle de la variable est souvent inconnue, si bien qu'il n'est pas possible de connaître l'erreur d'une mesure. A la place, on utilise la notion d'incertitude pour caractériser la précision d'une mesure.

c) La notion d'incertitude

Une **incertitude I** correspond à un intervalle dans lequel la valeur réelle d'une variable doit se trouver avec un certain niveau de confiance. Elle est estimée à partir des propriétés statistiques d'une série de mesures (moyenne et écart-type de plusieurs mesures). Elle s'exprime sous la forme:

$$\bar{x} \pm I \text{ [unités]}$$

Avec

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Où \bar{x} est la mesure moyenne de la variable x , I l'incertitude, n les nombre de mesures et x_i la i -ème mesure de x .

Il existe trois types d'incertitudes: l'incertitude type, l'incertitude relative et l'incertitude étendue.

L'incertitude type (IT) est évaluée sur la base de la dispersion des mesures autour de leur moyenne. La dispersion est estimée en utilisant l'écart-type s_m de plusieurs mesures. Si les mesures ont une distribution normale, elle correspond à l'intervalle de confiance à 68%. Elle est exprimée dans l'unité de la variable mesurée.

$$I = IT = s_m$$

Les résultats sont donnés sous la forme:

$$\bar{x} \pm s_m \text{ [unités]}$$

L'incertitude relative (IR) correspond au quotient de l'incertitude type par la valeur moyenne de la variable x . Elle est exprimée en pourcent, ce qui permet de comparer différentes incertitudes entre elles et, éventuellement, de les réutiliser pour d'autres mesures moyennes. Elle est donnée par:

$$I = IR = 100 \cdot \frac{S_m}{\bar{x}} [\%]$$

Les résultats sont donnés sous la forme

$$\bar{x}[\text{unité}] \pm 100 \cdot \frac{S_m}{\bar{x}} [\%]$$

L'incertitude élargie (IE) correspond à l'incertitude type ou l'incertitude relative, élargie à un niveau de confiance plus élevé (en général, à l'intervalle de confiance de 95%). A ce titre, un facteur d'accroissement k est utilisé et:

$$I = IE = k \cdot IT [\text{unités}]$$

$$I = IE = k \cdot IR [\%]$$

Le facteur d'accroissement k dépend du nombre de mesures qui ont été effectuées sur l'échantillon pour la variable x .

Si moins de 30 mesures sont effectuées ($n < 30$) les coefficients de Student à $n-1$ degrés de liberté sont utilisés (2 mesures correspondent à 1 degré de liberté). Quelques-uns de ces coefficients sont présentés dans le Tableau 13. Un tableau détaillé pour différents intervalle de confiance est présenté en annexe (Annexe 6.1).

Nombre de mesures	Facteur d'accroissement k (intervalle de confiance à 95%)
2	12.7
3	4.3
4	3.2
5	2.8
6	2.6
8	2.4
10	2.3
> 30	2 (distribution normale)

Tableau 13: quelques facteurs d'accroissement pour un intervalle de confiance à 95%, adapté de (Meyer and Majors, 2002).

Si plus de 30 mesures sont effectuées, alors les erreurs peuvent être considérées comme distribuées normalement et les coefficients d'accroissement de la loi normale sont utilisés, à savoir $k = 1, 2$ ou 3 pour un intervalle de confiance à 68%, 95% et 99.9% respectivement.

Les résultats de l'incertitude élargie se donnent sous la forme:

$$\bar{x} \pm k \cdot IT [\text{unité}] \quad (k = \text{valeur})$$

$$\bar{x}[\text{unité}] \pm k \cdot IR [\%] \quad (k = \text{valeur})$$

d) Propagation d'erreur

Lorsque des valeurs dont l'incertitude est connue sont utilisées lors de calculs, il est important de savoir quelle est l'incertitude du résultat. Pour ce faire, des méthodes de propagation d'erreur sont utilisées.

Deux méthodes existent, à savoir la propagation de l'erreur maximale (couramment utilisée en physique) et la propagation de la variance. La première méthode est pessimiste (propagation des erreurs maximales) alors que la seconde est plus réaliste car l'approche est statistique (Merminod, 2005).

i. Propagation de l'erreur maximale

Soit f une fonction de n variables y_1, y_2, \dots, y_n . L'incertitude Δf associée à la fonction f , calculée selon la propagation de l'erreur maximale, se calcule de la manière suivante:

$$|\Delta f| = \left[\left| \frac{\partial f(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial y_1} \right| \dots \left| \frac{\partial f(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial y_n} \right| \right] \cdot \begin{bmatrix} |\Delta y_1| \\ \vdots \\ |\Delta y_n| \end{bmatrix}$$

Soit de manière plus concise:

$$|\Delta f| = F \cdot |\vec{\Delta y}|$$

Avec Δf l'incertitude de la fonction f , $\left| \frac{\partial f(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial y_n} \right|$ la dérivée partielle de f selon y_n , Δy_n l'incertitude de la variable y_n , F la matrice des dérivées partielles de f et $\vec{\Delta y}$ le vecteur des incertitudes des n variables y_1, y_2, \dots, y_n .

ii. Propagation de la variance

Soit la même fonction f qu'au paragraphe précédent. L'incertitude σ_f associée à cette fonction, calculée selon la propagation de la variance, se calcule de la manière suivante

$$\sigma_f^2 = F \cdot K_{ll} \cdot F^T$$

Avec

$$K_{ll} = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & \dots & \sigma_{y_1 y_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{y_1 y_n} & \dots & \sigma_{y_n}^2 \end{bmatrix}$$

Où σ_f^2 est la variance de la fonction f (carré de l'écart-type et donc de l'incertitude σ_f), K_{ll} la matrice de covariance des n variables y_1, y_2, \dots, y_n , $\sigma_{y_n}^2$ la variance de la variable y_n (carré de l'incertitude de y_n) et $\sigma_{y_1 y_n}$ la covariance des variables y_1 et y_n .

iii. Notation

La notation diffère entre l'incertitude à partir des mesures, la propagation de l'erreur maximale et la propagation de la variance pour bien différencier ces trois cas. En pratique, pour la variable y :

$$s_y \Leftrightarrow \Delta y \Leftrightarrow \sqrt{\sigma_y^2}$$

2.2 Echantillonnage et mesures

La théorie qui est présentée ici est une théorie de l'échantillonnage généralisée. Elle a été développée par Pierre Gy et a été validée dans le domaine de l'industrie minière (solides morcelés) (Gy, 1988, Pitard, 1989a, Pitard, 1989b). Elle est utilisée lors de l'échantillonnage de population d'objets n'ayant pas la même masse et donc pas le même poids statistique. Plus particulièrement, elle s'applique aux analyses chimiques et à la mesure des masses et des volumes par échantillonnage proportionnel (Gy, 1996). Elle a été synthétisée dans plusieurs articles scientifiques tels que (Petersen and Esbensen, 2005, Minkkinen, 2004).

Cette théorie a aussi été adaptée aux applications environnementales, notamment dans le cadre des eaux des ruissellement urbains (Rossi, 1998) et des eaux de surface (Rossi et al., 2010). C'est à partir de cette dernière adaptation que ce travail est réalisé en proposant des modifications pour le cas spécifique des micropolluants.

a) But de l'échantillonnage et hétérogénéité

On cherche à caractériser les propriétés d'une population ou d'un élément que l'on nomme le lot L. En général, il n'est pas possible d'analyser la totalité du lot car les méthodes d'analyse sont coûteuses et/ou destructives (Gy, 1996). Il n'est par exemple pas possible d'analyser toute l'eau d'une rivière. Il est donc indispensable de réduire la taille de ce lot.

Pour y parvenir, on a recourt à l'échantillonnage, soit au prélèvement d'un sous-ensemble E du lot L. Au sens strict, l'échantillonnage correspond donc à une réduction de masse (ou de volume), par la **sélection** d'un nombre réduit d'éléments constitutifs d'un lot. Le but du jeu est de déterminer les propriétés du lot sur la base de celles de l'échantillon. Pour cela, il faut que l'échantillon soit **représentatif**, c'est-à-dire qu'il faut que ses caractéristiques correspondent à celles du lot. Le concept de représentativité a été défini mathématiquement par Pierre Gy, voir entre autres (Gy, 1988). Il est présenté dans la section b de la page 17.

Or, dans la nature, toute matière est hétérogène. Par exemple, l'eau est constituée d'un mélange de molécules H_2O , d'ions H^+ et OH^- , de ions étrangers, etc.

On distingue deux types d'hétérogénéité. A l'échelle des éléments constitutifs (ions, molécules, fragments), on parle d'**hétérogénéité de constitution**. On peut citer, à titre d'exemple, la différence morphologique entre des sédiments en suspension dans une rivière. En effet, tous les sédiments n'ont pas la même forme, la même taille ou les mêmes propriétés (adsorbants ou non, etc.).

A l'échelle d'un groupe d'éléments constitutifs voisins, on parle d'**hétérogénéité de distribution**. Par exemple, dans les écoulements on observe une ségrégation gravitaire des sédiments (de manière simpliste, les sédiments légers sont en suspension alors que les sédiments lourds sont charriés sur le fond). Il y aura donc proportionnellement plus de sédiments fins en surface et plus de sédiments lourds près du fond.

Ces différentes formes d'hétérogénéité induisent des erreurs lors de la sélection de l'échantillon. Par exemple, si on s'intéresse à la concentration journalière d'un polluant et qu'une seule mesure est faite : plus la concentration varie au fil de la journée (hétérogénéité de distribution importante), plus il est probable que les caractéristiques de l'échantillon ne correspondent pas à celle du lot écoulé pendant la journée (erreur importante). Inversement, si la concentration est constante (hétérogénéité de distribution très faible), l'échantillon sera représentatif du lot (erreur faible).

b) Type de sélection

Comme mentionné à la section précédente, une opération d'échantillonnage implique la sélection d'un certain nombre d'éléments constitutifs du lot.

Il est possible de caractériser une sélection de deux manières. La première consiste à définir la sélection par rapport aux **conditions de l'échantillonnage**. La seconde manière est de s'intéresser aux **résultats de l'échantillonnage**, c'est-à-dire en caractérisant l'erreur inhérente à la sélection réalisée (Rossi, 1998).

i. Sélection et conditions d'échantillonnage

Lorsqu'on s'intéresse aux conditions de l'échantillonnage, une sélection est dite :

probabiliste	quand tous les éléments constitutifs du lot ont une probabilité P non-nulle d'être sélectionnés. Cette sélection peut être correcte ou incorrect
non-probabiliste	quand certains éléments constitutifs ont une probabilité P nulle d'être sélectionnés.
correct	quand tous les éléments constitutifs ont une même probabilité d'être sélectionnés et l'échantillon n'est pas altéré.
incorrecte	quand tous les éléments constitutifs n'ont pas une même probabilité d'être sélectionnés et/ou l'échantillon est altéré.

Tableau 14: sélection et conditions d'échantillonnage.

ii. Sélection et résultats d'échantillonnage

Lorsqu'on cherche à évaluer la sélection en fonction des résultats de l'échantillonnage, on doit d'abord définir l'erreur relative d'échantillonnage e_r . Elle est définie de la manière suivante :

$$e_r = \frac{a_E - a_L}{a_L}$$

Avec a_E et a_L , les proportions massiques réelles de l'échantillon E et du lot L respectivement.

L'erreur e_r est une variable aléatoire et peut, à ce titre, être caractérisée par sa loi de distribution (généralement normale) et à l'aide de ses moments (Gy, 1996).

Dans ces conditions, une sélection est :

Type de sélection	Propriété	
exacte	$a_E = a_L$	
strictement juste	$m(e_r) = 0$	$m(e)$: erreur moyenne, biais
juste (pratiquement)	$ m(e_r) \leq m_o$	m_o : biais maximal toléré
biaisée	$ m(e_r) > m_o$	
reproductible	$s^2(e_r) \leq s_o^2$	$s^2(e)$: variance de l'erreur s_o^2 : variance maximale tolérée
représentative	$r^2(e_r) \leq r_o^2$	$r^2(e)$: carré-moyen de l'erreur r_o^2 : carré-moyen maximal toléré $r_o^2 = m_o^2 + s_o^2$

Tableau 15: Sélection et résultats d'échantillonnage.

iii. Conclusions importantes concernant les sélections

Les considérations mathématiques des deux modes de sélection présentés se traduisent de la manière suivante : « un échantillon est représentatif quand il résulte d'une sélection à la fois juste et reproductible. Dans ce cas, il est caractérisé par une absence de biais et une variance tolérable » (Gy, 1996).

En métrologie classique, le biais $m(e)$ correspond aux erreurs systématiques et la variance de l'erreur $s^2(e)$ caractérise les erreurs aléatoires. Ainsi, un échantillon est représentatif quand il est dépourvu d'erreurs systématiques et que les erreurs aléatoires sont acceptables.

Les conclusions importantes que Gy tire de ces propriétés sont synthétisées par Rossi de la manière suivante (1998) : « [...], pour être représentatif un échantillon doit d'abord résulter d'une sélection correcte, ce qui assure sa justesse. Mais cette condition nécessaire n'est pas suffisante. La représentativité requiert en outre la reproductibilité qui assure une variance tolérable. Cette variance dépend des propriétés quantitatives de l'échantillon (masse, nombre de prélèvements, etc.) ». D'autre part, une sélection non-correcte ne peut pas fournir un échantillon représentatif.

Mais une sélection n'est correcte qu'à condition que la totalité du courant soit prélevée pendant une fraction de temps (Gy, 1996). C'est-à-dire qu'il faudrait prélever l'eau de toute la section d'écoulement ! Cette condition est difficile à mettre en pratique, surtout lorsque le débit est important. On peut néanmoins faire l'hypothèse que la sélection est correcte sous certaines conditions qui seront présentées dans le chapitre traitant d'un type spécifique d'erreur (l'erreur de matérialisation, voir page 28).

c) Etapes de l'échantillonnage et erreurs associées

Lors de l'échantillonnage, on distingue les trois étapes majeures suivantes :

- L'échantillonnage primaire : le lot est souvent trop lourd pour être transporté. Une première réduction de masse est effectuée où l'on récolte un échantillon de laboratoire.
- L'échantillonnage secondaire : l'échantillon de laboratoire ne peut généralement pas être analysé entièrement (trop volumineux et/ou trop cher). Une (ou plusieurs) fraction de l'échantillon sera sélectionnée pour l'analyse, il s'agit de la (des) prise d'essai.
- L'analyse : il s'agit de la mesure proprement dite des caractéristiques de la prise d'essai. Dans le cas particulier des micropolluants, c'est la concentration qui est analysée.

Ces trois étapes génèrent des erreurs qui sont indépendantes par hypothèse. De ce fait, elles s'additionnent, tout comme leur moyenne et leur variance (hypothèse de distribution normale). Elles ont donc les propriétés suivantes :

$$EG = ET1 + ET2 + EA \quad \text{additivité des erreurs}$$

$$m(EG) = m(ET1) + m(ET2) + m(EA) \quad \text{additivité des biais}$$

$$s^2(EG) = s^2(ET1) + s^2(ET2) + s^2(EA) \quad \text{additivité des variances}$$

Où EG , $ET1$, $ET2$ et EA sont respectivement l'erreur globale d'échantillonnage, l'erreur totale d'échantillonnage primaire, l'erreur totale d'échantillonnage secondaire et l'erreur totale d'analyse.

Pour simplifier, on regroupe généralement les erreurs d'échantillonnage primaire et secondaire ensemble.

$$EG = ET + EA$$

Ainsi, l'erreur totale d'échantillonnage (ET) correspond aux erreurs commises entre le premier échantillonnage (échantillonnage primaire) et l'analyse proprement dite. Elle tient compte :

- De la stratégie d'échantillonnage. Il s'agit de la fréquence de prélèvement et/ou d'analyse, ainsi que le volume des prises de l'échantillonneur. Cette erreur est caractérisée par l'erreur d'intégration (EI). Cette erreur se décompose entre l'erreur relative à la fréquence de prélèvement (erreur de sélection ponctuelle ESP) et à celle correspondant au volume de prise de l'échantillonneur (erreur fondamentale EF)
- Des caractéristiques des échantillonneurs, des polluants et de l'écoulement, du transport et du stockage. Toutes les erreurs qui en découlent sont regroupées sous la forme de l'erreur de matérialisation (EM).

$$ET = EI + EM$$

Avec

$$EI = ESP + EF$$

En plus des erreurs réalisées lors de l'échantillonnage au sens large, on doit tenir compte des erreurs commises lors de la mesure des débits. Les débits sont utilisés lorsque l'échantillonnage est réalisé de manière proportionnelle au débit, lorsque la concentration moyenne est calculée (moyenne pondérée avec les débits) et lors du calcul des charges de pollution à partir de la concentration (la charge étant le produit de la concentration et du débit).

Enfin, toutes ces erreurs sont considérées indépendantes et se cumulent, de sorte que l'erreur globale d'échantillonnage est donnée par :

$$EG = ESP + EF + EM + EPond + EA$$

Et leur variance associée :

$$s^2(EG) = s^2(ESP) + s^2(EF) + s^2(EM) + s^2(EPond) + s^2(EA)$$

i. Erreur de sélection ponctuelle (ESP) : fréquence d'échantillonnage

L'erreur de sélection ponctuelle (ESP) correspond à l'erreur commise lorsque la fréquence d'échantillonnage est trop faible et ne parvient pas à capturer correctement les variations de la teneur d'un analyte. En d'autre terme, plus la teneur en analyte est hétérogène dans le temps ou dans l'espace (hétérogénéité de distribution), plus la fréquence d'échantillonnage doit être importante.

Gy (1988, 1996, Pitard, 1989a) a étudié ce concept en alliant la notion d'hétérogénéité à un outil statistique, le variogramme. Un variogramme est une fonction qui permet de déceler la corrélation entre deux points quelconques sur un axe temporel ou spatial (autocorrélation).

L'hétérogénéité se définit mathématiquement par:

$$h_m = \frac{a_m - a_L}{a_L} \frac{M_m}{M_{m^*}}$$

avec

$$a_L = \frac{\sum_m a_m \cdot M_m}{\sum_m M_m}$$

et

$$M_{m^*} = \frac{M_L}{N_u} \approx \overline{M_m}$$

h_m = apport d'hétérogénéité de l'unité U_m au lot L

N_u = nombre d'unité U_m dans le lot L

M_m = masse de l'unité U_m

M_L = masse du lot L

M_{m^*} = masse de l'unité moyenne

$\overline{M_m}$ = masse moyenne des unités U_m

a_m = teneur de l'unité U_m en analyte A (proportion massique)

a_L = teneur du lot L en analyte A (proportion massique)

Le variogramme est le demi-carré moyen de l'accroissement de l'hétérogénéité et s'écrit:

$$v(j) = \frac{1}{2(Q-j)} \sum_q [\Delta h(q+j, q)]^2$$

avec

Q = nombre de prélèvements effectués

j = pas de temps (spatial ou temporel)

q = indice de prélèvement ($q = 1$ pour le premier prélèvement)

$$\Delta h(q+j, q) = h_{q+j} - h_q$$

Sur la base de ce variogramme, des fonctions auxiliaires et des fonctions génératrices d'erreur sont construites et permettent de quantifier l'incertitude correspondant à une fréquence d'échantillonnage et à trois stratégies d'échantillonnage (systématique, stratifiée au hasard, aléatoire). Par souci de concision, les fonctions auxiliaires et les fonctions génératrices d'erreur ne sont pas présentées en détail. Elles sont décrites dans les ouvrages de la théorie de l'échantillonnage généralisé (Gy, 1988, Gy, 1996, Pitard, 1989a) et dans certains articles scientifiques (Petersen and Esbensen, 2005).

Suite à de nombreuses expériences théoriques et pratiques, Gy conseille de ne pas réaliser un variogramme avec moins d'une cinquantaine de données à un pas de temps fin (Gy, 1988, Pitard, 1989a, Gy, 1996). Dans l'industrie minière, les pas de temps recommandés vont de quelques secondes à quelques minutes. Cette considération correspond aux recommandations de la norme ISO 5667-1 qui conseille de procéder à un échantillonnage à pas de temps fin pour pouvoir définir une fréquence d'échantillonnage appropriée (ISO, 2006).

Il a été envisagé de se baser sur des mesures de micropolluants pour déterminer les erreurs associées à la fréquence d'échantillonnage actuelle. Cependant, comme ces mesures sont chères et prennent beaucoup de temps, elles ne sont pas disponibles en grande quantité à des pas de temps fin. En effet, pour la STEP et le CHUV, on dispose de mesures journalières sur quelques jours (entre 2 et 5 jours). La seule exception concerne le sulfaméthoxazole pour lequel des mesures horaires pendant un jour ont été effectuées (Bonnefin, 2010). Pour le Rhône, les données proviennent d'échantillons composés sur environ 14 jours.

Ces pas de temps ne sont pas assez fins et il faut trouver une méthode pour les réduire.

La première méthode qui a été envisagée est de considérer les concentrations constantes entre deux mesures. Cette méthode n'est pas bonne car une autocorrélation importante est créée artificiellement. En d'autres termes, si les concentrations sont constantes sur 1 ou 14 jours alors il n'est pas nécessaire de faire plus d'un prélèvement tous les 1 ou 14 jours! Cela induit une sous-évaluation importante de l'erreur de sélection ponctuelle.

La seconde possibilité est de considérer la concentration constante entre deux mesures et d'y ajouter des variations aléatoires. Cependant, des variations aléatoires sont indépendantes par définition et si les données sont indépendantes, l'autocorrélation est nulle. Cela mène à la conclusion qu'il faudrait échantillonner au pas de temps le plus fin et provoque une surestimation importante de l'erreur de sélection.

La troisième méthode (celle utilisée) se base sur le fait qu'il existe parfois des corrélations importantes entre la concentration en micropolluants et d'autres paramètres, comme le débit, la conductivité électrique ou la concentration d'autres micropolluants (Bonvin et al., 2011).

L'interpolation des données se fait de la manière suivante: les données au pas de temps fin (par exemple le débit) sont transformées de telle sorte que l'allure de la courbe reste la même mais que la moyenne et l'écart-type correspondent à ceux calculés pour les micropolluants (section 1.3 c page 10). Ce concept est présenté graphiquement sur la Figure 3.

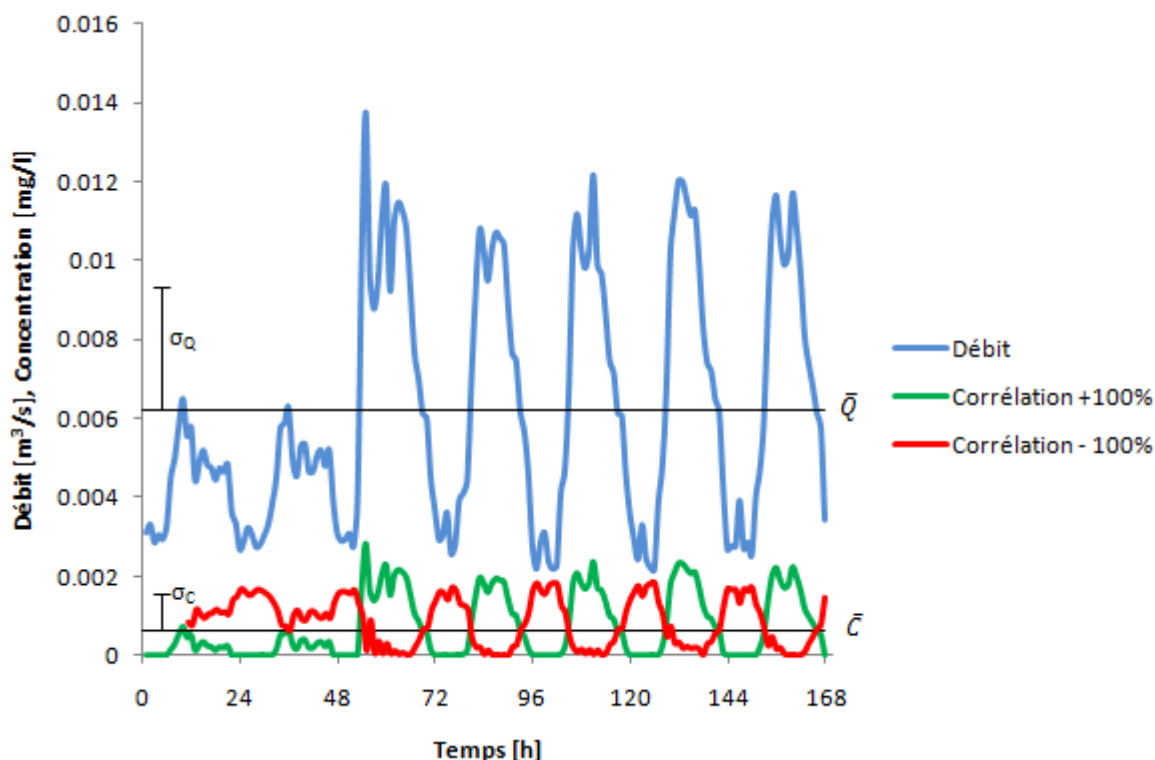


Figure 3: Erreur de sélection ponctuelle - reconstitution des données à un pas de temps plus fin.

Mathématiquement, cette procédure se fait de la manière suivante:

$$C_{MP} = \overline{C_{MP}} \pm \left(\frac{X - \overline{X}}{\sigma_X} \cdot \sigma_{MP} \right)$$

C_{MP} = concentration en micropolluants à un pas fin
 $\overline{C_{MP}}$ = concentration moyenne en micropolluants
 X = variable au pas de temps fin (par exemple débit)
 \overline{X} = moyenne de X
 σ_{MP} = écart-type C_{MP}
 σ_X = écart-type de X

Le signe \pm permet de créer des données corrélées à 100% positivement (+) ou 100% négativement (-). Pour l'analyse variographique, l'utilisation de l'un ou l'autre de ces signes ne change rien car le carré de l'accroissement moyen reste le même puisque les fonctions corrélées à -100% sont des symétries axiales autour de la moyenne des fonctions corrélées à +100%.

Pour le Rhône, on dispose des données de débit, de conductivité, de matière en suspension et de turbidité à un pas de temps horaire. Il n'est pas possible d'établir de corrélation entre ces variables et les concentrations en micropolluants, probablement du fait que les concentrations sont très faibles et qu'il est fréquent qu'elles se trouvent au dessous des limites de quantification ou de détection. On étudiera les hypothèses suivantes :

- les micropolluants sont corrélés à 100% avec le débit
- les micropolluants sont corrélés à 100% avec la conductivité électrique.

Pour la STEP et le CHUV, on dispose des débits horaires et de deux campagnes de mesures journalières pour le sulfaméthoxazole. Le tableau suivant présente les matrices de corrélation pour la STEP et le CHUV.

	Q _c	Q _s	Mec	Carba	Diclo	Sulfa
Q _c	1.00	0.68	0.67	-0.45	0.01	-0.91
Q _s		1.00	0.91	-0.68	-0.25	-0.34
Mec			1.00	-0.32	0.14	-0.30
Carba				1.00	0.82	0.36
Diclo					1.00	0.02
Sulfa						1.00

Entrée STEP

	Q _c	Q _s	Mec	Carba	Diclo	Sulfa
Q _c	1.00	0.68	-	0.16	-0.91	-0.02
Q _s		1.00	-	-0.35	-0.55	-0.46
Mec			1.00	-	-	-
Carba				1.00	-0.21	0.97
Diclo					1.00	0.02
Sulfa						1.00

CHUV

Tableau 16: matrice de corrélation entre les concentrations en micropolluant et les débits. Q_c = débit du CHUV, Q_s = débit de la STEP. Mec = mécoprop, Carba = carbamazépine, Diclo = diclofénac, Sulfa = sulfaméthoxazole.

Pour les micropolluants qui ne se trouvent pas dans ce tableau, les données disponibles ne sont pas en quantité et/ou de qualité suffisante. Ainsi, pour la STEP et le CHUV, les cas suivants seront analysés:

- les micropolluants sont corrélés à 100% avec le débit
- les micropolluants sont corrélés à 100% avec la concentration horaire de sulfaméthoxazole.

ii. *Erreur fondamentale (EF) : volume d'échantillonnage*

Il s'agit de l'erreur commise lors de la sélection ponctuelle d'un nombre réduit d'éléments constitutifs d'un lot. Elle permet de définir le volume d'échantillon à prélever, en tenant compte des propriétés d'un analyte. On parle d'erreur fondamentale car c'est la seule qui ne peut pas être annulée.

Invariant d'hétérogénéité et incertitude associée

L'erreur s_o^2 commise lors de la réduction du volume du lot est définie par :

$$s_o^2 = \frac{IH_L}{V}$$

Où V est le volume de l'échantillon en [ml] et IH_L l'invariant d'hétérogénéité en [ml].

Pour les substances contenues dans les eaux, IH_L s'écrit comme suit (Rossi et al., 2010) :

$$IH_L = \frac{\beta \cdot f \cdot g \cdot d^3}{c}$$

Où β est un paramètre de libération en [-], f un paramètre de forme des molécules en [-], g un paramètre de resserrement granulométrique en [-], d le diamètre effectif des molécules en [cm] et c la concentration de la substance d'intérêt en [mg/l].

Le paramètre d est au cube, ce qui veut dire qu'il est très important de bien l'estimer, surtout pour les micropolluants adsorbés (le diamètre effectif est alors le diamètre de la particule adsorbante et non du micropolluant).

Il est intéressant de noter que l'invariant d'hétérogénéité dépend uniquement des caractéristiques de la matière et pas du facteur de réduction du volume.

En pratique, il arrive que plusieurs réductions de volume soient nécessaires. C'est le cas par exemple quand un échantillon composite est récréé, ou lorsqu'il est impératif de réduire le volume de l'échantillon pour des questions d'analyses (coût, volume de prise maximum, etc.). Comme les erreurs commises sont indépendantes, elles s'additionnent, tout comme leur variance.

Dans le cas de l'analyse des micropolluants l'échantillon primaire est souvent réduit plusieurs fois avant d'être dilué, acidifié et filtré. Une fois stabilisé, le volume est à nouveau réduit pour pouvoir être analysé.

Après une brève discussion sur les événements susceptibles de modifier l'invariant d'hétérogénéité, les paragraphes suivants présentent des propositions pour évaluer les différents paramètres qui permettent de calculer l'invariant d'hétérogénéité. Lors de doutes, il est recommandé de prendre les valeurs les plus importantes sauf pour la concentration ("worst case").

Modification de l'invariant d'hétérogénéité

L'invariant d'hétérogénéité est constant à condition que les paramètres de la matière ne change pas et que la concentration reste la même. Trois phénomènes peuvent toutefois le modifier. Il s'agit de la variation temporelle de la concentration, de la variation temporelle des matières en suspension et enfin des modifications chimiques lors des processus de laboratoire (acidification, filtration, dilution).

Lors des procédés de laboratoire, la concentration peut varier (création d'échantillon composite, dilution, acidification, filtration) ainsi que le diamètre des plus grosses particules (désorption ou décomposition lors de l'acidification, rétention lors de la filtration). S'il est facile d'évaluer l'impact de la dilution ou de la création d'un échantillon composite sur la concentration, il est moins évident de connaître l'effet de l'acidification couplé à la filtration. L'acidification peut désorber des micropolluants collés contre les parois des récipients d'échantillonnage ou contre les particules en suspension. Elle peut aussi décomposer certaines molécules. La filtration peut retenir une partie des particules dont le diamètre est supérieur à celui des pores. Certains micropolluants peuvent aussi s'adsorber sur le filtre. Ainsi, pour les micropolluants très solubles, adsorbés ou

facilement dégradables, l'acidification peut détruire les particules et donc réduire la concentration. Si les polluants sont plutôt adsorbés et résistants à l'acidification, leur concentrations risquent d'augmenter (désorption avec l'acidification). Si les polluants sont très fortement adsorbés, leur concentration diminuera probablement (rétention par le filtre).

Paramètre de libération β

Pour le cas des solides morcelés, les fragments sont constitués de différents minéraux (composants). Le paramètre de libération des composants β est un paramètre de pureté des fragments. Lorsque tous les minéraux sont séparés les uns des autres, il vaut 1. Lorsque tous les minéraux des fragments du lot sont homogènes, β vaut 0 (Gy, 1996).

Ici, le paramètre de libération est adapté à l'attraction des molécules pour la phase solide. De cette manière, lorsque les molécules ne s'adsorbent pas, elles se trouvent sous forme dissoute et ne constituent pas un fragment. Par analogie avec la terminologie minéralurgique, elles sont totalement « libérées » et $\beta = 1$.

Lorsque l'adsorption est totale (un seul et unique micropolluant adsorbé), la surface de l'adsorbant est homogène et $\beta = 0$.

On considère que les valeurs $\beta = 0$ et $\beta = 1$ sont théoriques et qu'elles ne sont jamais atteintes dans des conditions réelles. En s'aidant du système de classification de mobilité des substances dans le sol du « Soil Survey of England and Wales » (HSE, 2001-1009), on peut définir des classes pour β en fonction du coefficient de partage eau – carbone organique K_{oc} .

Classe de mobilité	K_{oc} [ml/g]	β [-]
Immobile	$K_{oc} > 4000$	0.1
Peu mobile	$500 \leq K_{oc} \leq 4000$	0.3
Modérément mobile	$75 \leq K_{oc} < 500$	0.5
Mobile	$15 \leq K_{oc} < 75$	0.7
Très mobile	$K_{oc} < 15$	0.9

Tableau 17: paramètre de libération des composants β .

Pour les molécules solubles, on pourrait aussi lier ce paramètre en fonction des différents types de liaisons et interactions avec d'autres molécules.

En utilisant le Tableau 17 proposé plus haut, le mécoprop, le paracétamol et le sulfaméthoxazole sont mobiles et $\beta = 0.7$ (leur K_{oc} vaut 31, 42 et 72 [ml/g] respectivement). L'atrazine, le benzotriazole et la mépivacaïne sont modérément mobiles et $\beta = 0.5$ (leur K_{oc} vaut 100, 145 et 270 [ml/g] respectivement). La carbamazépine, le diclofénac et la pymétrozine sont peu mobiles et $\beta = 0.3$ (leur K_{oc} vaut 510, 830 et 1510 [ml/g] respectivement).

Paramètre de forme des molécules f

Dans la théorie de l'échantillonnage, le paramètre de forme des fragments f correspond au rapport du volume d'un fragment sur le cube de l'ouverture d'un crible qui le laisserait juste passé (Gy, 1996). Par analogie, ce facteur est transformé et correspond au quotient du volume occupé par le micropolluant, par son côté le plus petit.

Le volume d'une molécule est calculé en multipliant la surface qu'elle occupe par son épaisseur (on ne tient pas compte des différents isomères d'une molécule). La surface occupée par la molécule est estimée sur la base de sa formule plane, sans tenir compte des atomes d'hydrogène.

On considère que deux atomes liés sont distants de 150 [pm]. Cette valeur est typique d'une liaison C-C (Sutton et al., 1956-59) et correspond assez bien aux autres liaisons rencontrées dans les micropolluants sélectionnés (par exemple, liaison C-Cl \approx 170 [pm], C-O \approx 140 [pm]). Le fait de ne pas tenir compte de l'hydrogène et de considérer toutes les liaisons de la même longueur permet d'appliquer un raisonnement géométrique simple, sans commettre des erreurs importantes.

Pour les composés étudiés, les atomes ont un rayon allant de 60 [pm] (oxygène) à 100 [pm] (chlore, soufre). Le carbone, quant à lui, a un rayon atomique de 70 [pm] (Slater, 1964). Comme toutes les substances organiques sont principalement composées de carbone, on fait l'hypothèse que l'épaisseur d'une molécule correspond au rayon atomique du carbone. Ici aussi, cela permet de simplifier les calculs sans trop fausser les résultats.

Les équations utilisées sont les suivantes :

—

Avec V le volume de la molécule en [pm³], A_{fp} l'aire de sa formule plane en [pm²], l son plus petit côté en [pm], r_c le rayon atomique du carbone en [pm] et f le paramètre de forme des fragments en [-] respectivement. On voit que f est strictement positif (tous les termes sont positifs et non-nuls).

La figure suivante montre graphiquement comment ces valeurs sont calculées pour l'atrazine.

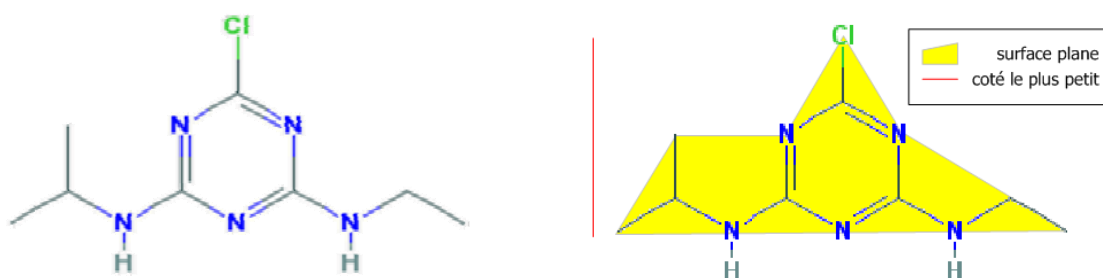


Figure 4: paramètre de forme des molécules

Le tableau présente les valeurs de f calculées :

Substance	Facteur f [-]
Atrazine	0.14
Benzotriazole	0.25
Carbamazépine	0.14
Diclofénac	0.06
Mécoprop	0.14
Mépipvacaine	0.22
Paracétamol	0.38
Pymétrozine	0.07
Sulfaméthoxazole	0.19

Tableau 18: facteur de forme f des micropolluants.

Paramètre de resserrement granulométrique g

Pour les substances adsorbées, le paramètre de resserrement granulométrique g peut être estimé à partir des courbes granulométriques des sédiments. On peut utiliser le coefficient de Hazen (coefficient d'uniformité) qui permet de définir si une granulométrie est serrée ou étalée. Lorsque $\frac{d_{60}}{d_{10}} < 3$ la granulométrie est serrée, lorsque $\frac{d_{60}}{d_{10}} > 3$ la granulométrie est étalée. En se référant aux valeurs données par Gy (1988), on peut définir les classes suivantes :

Coefficient d'uniformité de Hazen [-]	Paramètre de resserrement granulométrique g [-]	Descriptif des sédiments et du resserrement
$\frac{d_{60}}{d_{10}} = 1$	$g = 1$	Parfaitement calibrés. Granulométrie uniforme
$1 < \frac{d_{60}}{d_{10}} \leq 2$	$g = 0.75$	Naturellement calibrés Granulométrie très serrée
$2 < \frac{d_{60}}{d_{10}} \leq 3$	$g = 0.5$	Calibrés Granulométrie serrée
$\frac{d_{60}}{d_{10}} > 3$	$g = 0.25$	Naturellement non calibrés Granulométrie étalée

Tableau 19: paramètre de resserrement granulométrique g .

Où d_x est le diamètre du tamis qui laisse passer x % des particules.

Pour les molécules dissoutes, on peut considérer qu'elles sont naturellement calibrées ($g = 0.75$) ou non ($g = 0.25$). En cas de doute, il est prudent de prendre une valeur de g importante ("worst case"). Pour le cas du Rhône, la courbe granulométrique des sédiments fins permet de trouver que $\frac{d_{60}}{d_{10}} = 13.3$. On pourra donc utiliser $g = 0.25$ [-] pour les micropolluants adsorbés.

Diamètre effectif des molécules d

Dans la théorie de l'échantillonnage, ce diamètre correspond au diamètre du tamis qui laisse passer 95% des fragments. Il s'agit du diamètre des plus gros fragments.

Pour les molécules dissoutes, on peut reprendre les valeurs calculées sur la base des structures planes qui ont servi pour déterminer le paramètre de forme des molécules (voir page 25). Les diamètres maximum sont donnés dans le tableau suivant :

Substance	Diamètre d [10^{-8} cm]
Atrazine	10.4
Benzotriazole	7
Carbamazépine	(8.2)
Diclofénac	(10)
Mécoprop	9
Mépipacaïne	9.8
Paracétamol	7.8
Pymétrozine	(9.1)
Sulfaméthoxazole	11.2

Tableau 20: diamètre effectif d des molécules solubles. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux diamètres des micropolluants adsorbés.

Pour les molécules adsorbées, le paramètre de taille d correspond au diamètre d_{95} des particules absorbantes. Chebbo (1992) a montré que pour les rejets pluviaux urbains la majorité de la pollution est retenue sur des particules de diamètre inférieur à 100 [μm]. Si aucune donnée n'est disponible, 100 [μm] est une bonne estimation pour des applications environnementales (Rossi et al., 2010).

Pour le Rhône, on se base sur la courbe granulométrique des particules fines fournies par l'OFEV et $d = 130$ [μm].

Pour les eaux usées, on peut estimer que les micropolluants s'adsorbent principalement sur les particules de carbone. Une étude évalue la taille des particules rencontrée dans les eaux usées (Levine et al., 1991). On peut extrapoler d_{95} à partir de ces données publiées, ce qui donne les résultats suivants :

Type d'eau	d [μm]	Référence
Eau usée	150	Extrapoler de Levine et al. (1991)
Effluent primaire	20	
Effluent secondaire	18	
Ruissellement urbain	100	Chebbo (1992)
Rhône (Valais)	130	Courbe granulométrique fournie par l'OFEV
Autre	100	Rossi (1998)

Tableau 21: diamètre effectif d des particules susceptibles d'adsorber les micropolluants.

Concentration en micropolluants c

Pour la concentration c , on peut utiliser les concentrations moyennes des micropolluants présentées dans la partie sur les propriétés statistiques des micropolluants étudiés (page 10). Toutefois, si les concentrations présentent une forte variation saisonnière, il peut être utile d'utiliser les concentrations moyennes saisonnières. On peut soit retenir la plus faible, soit adapter les volumes de prélèvements en fonction des saisons.

On peut aussi réaliser des courbes de concentrations classées, comme il est fréquemment fait avec les débits et sélectionner la concentration C_x , telle que la concentration est égale ou supérieure durant $x\%$ du temps. Cela revient à garantir une certaine précision pendant $x\%$ du temps.

Enfin, on peut garantir une précision en tout temps en utilisant la concentration minimale.

iii. Erreur de matérialisation (EM) : erreurs des préleveurs

L'erreur de matérialisation (EM) est composée de trois erreurs: l'erreur de délimitation, l'erreur de prise et l'erreur de préparation. Les deux premières correspondent aux erreurs qui sont associées au matériel utilisé, à son installation et à son utilisation. L'erreur de préparation correspond aux erreurs commises lors du transport, de la conservation et de la préparation d'un échantillon en vue de son analyse.

$$EM = ED + EP + EZ$$

ED : erreur de délimitation

EP : erreur de prise

EZ : erreur de préparation

Lorsque la sélection est faite de manière correcte (nb: tous les éléments constitutifs ont une même probabilité d'être sélectionnés et l'échantillon n'est pas altéré), l'erreur de matérialisation est nulle (Gy, 1996). Cette condition n'est remplie que si la totalité de l'écoulement est prélevée durant une fraction de temps. Comme c'est une chose relativement aisée pour les solides morcelés, aucune formule ou concept mathématique n'ont été développés pour calculer l'erreur de matérialisation.

Pour les eaux de surface, il est très difficile de prélever la totalité de l'écoulement et l'erreur de matérialisation n'est pas nulle. Rossi (1998) montre que les erreurs de matérialisation pour les eaux de ruissellement urbaines proviennent de deux facteurs, à savoir la position de la crépine dans l'écoulement et le type de préleveur utilisé. Il synthétise également les conditions qui garantissent une sélection aussi correcte que possible. Ces conditions peuvent aussi être appliquées pour les eaux de surface et sont les suivantes :

- La vitesse d'écoulement doit être suffisante pour éviter une stratification des matières en suspension.
- La turbulence doit être suffisante pour garantir que le mélange soit complet sur toute la section ($Re > 4'000$).
- Le prélèvement doit se faire au centre de l'écoulement à une profondeur comprise entre 0.4 et 0.6 fois la hauteur d'eau.
- Le prélèvement doit se faire dans le sens du courant
- La vitesse de prélèvement doit être au moins 10 fois supérieure à la vitesse de sédimentation des particules
- La vitesse de prélèvement doit être isocinétique (vitesse de prélèvement égale à la vitesse d'écoulement)

Dans le cas où l'écoulement n'est pas très turbulent et que les polluants sont dissous, on peut également vérifier que l'échantillonneur est placé à une distance suffisante de la source de pollution ou d'un embranchement afin de garantir un mélange complet. Pour cela, il est possible de réaliser des expériences de mélange à l'aide de colorants ou d'utiliser des équations de transport. Les équations de transport utilisées sont présentées en annexe pour ne pas alourdir le texte (annexe 6.2 page 83).

L'erreur de matérialisation ne concerne pas uniquement le prélèvement par l'échantillonneur. En effet, toute étape de sélection non correcte produit une erreur de matérialisation. Par exemple, lorsque le volume de l'échantillon est encore réduit au laboratoire, il faudrait que la sélection se fasse de manière correcte, c'est-à-dire qu'il faudrait prélever une tranche entière du liquide. On partira du principe que l'erreur de

matérialisation pour les étapes en laboratoire est nulle, à condition que l'échantillon soit bien homogénéisé avant chaque utilisation. Cette homogénéisation est obtenue en mélangeant vigoureusement l'échantillon (manuellement, agitateur mécanique ou magnétique, etc.).

Il faut également veiller à éviter toutes modifications des caractéristiques de l'échantillon pendant le transport et le stockage. Pour cela il convient de (Li and Migliaccio, 2010):

- Stocker et transporter les échantillons au frais (4°C ou congelé).
- Stocker et transporter les échantillons à l'abri de la lumière si les micropolluants d'intérêt sont photosensibles.
- Eviter de les entreposer près de sources de contamination potentielle.
- Analyser rapidement les échantillons pour éviter que certains composés se dégradent (notamment à cause des bactéries).
- Utiliser des préservateurs si l'échantillon n'est pas analysé rapidement ou si les substances sont fortement dégradables.
- Eviter toute contamination (matériel adéquat, nettoyage scrupuleux du matériel, produit opérateur). Voici quelques exemples de contamination. Certains micropolluants sont utilisés pour produire certains plastiques et l'utilisation de bouteille en plastique peuvent contaminer l'échantillon. En général, pour les polluants organiques, il est recommandé d'utiliser des récipients en verre (CEAEQ, 2010). Le benzotriazole est un agent couramment utilisé dans les produits de nettoyage et pourrait contaminer le matériel de laboratoire. Certains produits d'hygiène (crème, savon, médicament) contiennent des micropolluants, de telle sorte que l'opérateur peut contaminer l'échantillon.

Dans de très bonnes conditions, l'incertitude liée à l'erreur de matérialisation est de l'ordre de 10 %, dans des conditions normales de 20 % et dans de mauvaises conditions, elle peut dépasser 100 % (Rossi et al., 2010).

Faute de pouvoir quantifier cette incertitude de manière rigoureuse, la sélection sera considérée comme correcte si le mélange est complet et que les échantillons sont stockés et analysés selon les règles de l'art. Dans un tel cas, l'erreur de matérialisation sera de 20 %. Si le mélange n'est pas complet ou que les échantillons ne sont pas manipulés correctement, l'erreur de matérialisation sera de 50 %. Si le mélange n'est pas complet et que les échantillons ne sont pas manipulés correctement l'erreur de matérialisation sera de 100 %.

iv. Erreur de pondération (EPond) : erreur de mesures des débits

D'après Harmel et al. (2006), les incertitudes commises lors de la mesure des débits dans des conditions normales sont de l'ordre de 6 à 19% mais peuvent atteindre 42% dans les pires cas (débit estimé à l'aide de l'équation de Manning-Strickler, lit instable, transport solide important, mauvaise conditions hydrologiques) et 3% dans des conditions idéales (conditions hydrologiques idéales, structure de contrôle calibrée, rivière stable). Pour les rivières naturelles, les débits sont généralement estimés sur la base de relations niveau-débit. Pour se faire, le niveau d'eau est mesuré puis convertit en débit. C'est la méthode de détermination utilisée pour le Rhône. La cause majeure des incertitudes liées à cette méthode d'évaluation du débit sont la variation de la géométrie de la rivière et les changements de végétation (Harmel et al., 2006). Ces incertitudes sont de l'ordre de ± 10 et 20 [%] (rivière stable ou non). On y ajoute encore ± 10 [%] si le lit est mobile.

Deux approches sont utilisées pour calculer les incertitudes correspondantes à la mesure des débits.

Pour la première, on part du principe que les variations morphologiques de la section se répercutent sur la hauteur d'eau, ce qui fausse le débit calculé. Pour faire cela, on génère aléatoirement des variations du profil existant et on analyse l'influence de ces variations sur la détermination du débit.

La seconde méthode se base sur la différence observée entre une série de débits mesurés et les débits calculés à l'aide de la relation niveau-débit.

Génération aléatoire de profil

Pour chaque hauteur d'eau, 100 profils sont générés aléatoirement avec une variation du fond de 10, 20, 50 et 100 centimètres. On calcule ensuite la hauteur d'eau correspondante à chacun des 100 profils, puis on calcule les débits correspondants. L'incertitude est estimée par l'écart-type des débits. Cette opération est réalisée 50 fois pour permettre de voir l'intervalle de l'écart-type en fonction des différentes hauteurs d'eau.

On considère que le volume d'eau contenu dans la section d'une épaisseur donnée ne change pas. De cette manière, les sections mouillées du profil de référence et du profil aléatoire doivent être les mêmes. On calcule donc la section mouillée du profil connu pour une hauteur d'eau h . On cherche ensuite la hauteur d'eau qui correspond à cette section mouillée pour le profil généré aléatoirement (fonction `fminsearch` de matlab basée sur la méthode simplex).

On utilise la méthode des trapèzes pour évaluer la section mouillée et donc :

$$S_m = \sum_{i=1}^{n-1} A_i$$
$$A_i = (x_{i+1} - x_i) \left[\frac{(z_h - z_i) + (z_h - z_{i+1})}{2} \right]$$

Avec

$$z_h = z_{fond} + h$$

Où S_m est la section mouillée en $[m^2]$, A_i l'aire comprise entre les points i et $i+1$ en $[m^2]$, n le nombre de points du profil en $[-]$, x_i la distance entre le bord de la berge gauche et le point i en $[m]$, z_h le niveau d'eau en $[m. s. m]$, z_i le niveau du fond au point i en $[m. s. m]$, z_{fond} le niveau moyen du fond en $[m.s.m]$ et h la hauteur d'eau en $[m]$.

On cherche ensuite la hauteur h telle que : $|S_m(h_{ref}) - S_m(h)|$ soit minimum.

Où h_{ref} est la hauteur d'eau correspondant au profil de référence en $[m]$, $S_m(h_{ref})$ la section mouillée correspondant au profil de référence en $[m^2]$ et $S_m(h)$ la section mouillée correspondant au profil aléatoire en $[m^2]$.

On détermine ensuite le débit à l'aide de la courbe de tarage. Lorsque tous les débits sont calculés, on calcule leur écart-type.

Le processus complet est répété pour différentes hauteurs d'eau.

Notons ici qu'on ne considère pas les influences de la pente ou de la rugosité, mais uniquement de la géométrie de la section. En effet, un changement de la pente ou de la rugosité peut modifier l'écoulement et la hauteur d'eau.

Comparaison des débits mesurés et calculés

Lorsque le débit est calculé à l'aide d'une relation niveau-débit, les formules suivantes peuvent être utilisées pour évaluer l'incertitude (Musy and Laglaine, 1992):

$$s_E = \frac{s_R}{\sqrt{N}}$$

Avec

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_N (E_i - \bar{E})^2}{N - 1}}$$

Et

$$E_i = \frac{Q_i - Q_c}{Q_c}$$

Où s_E est l'incertitude de mesure du débit, N le nombre de jaugeage, s_R est l'écart-type relatif, E_i , l'écart relatif, Q_i le débit mesuré, Q_c le débit calculé.

v. Erreur totale d'analyse (EA) : erreur des appareils de mesures

L'erreur totale d'analyse correspond à l'erreur qui est commise lors de la mesure des propriétés d'un analyte.

En pratique, il existe deux manières d'évaluer les incertitudes analytiques. La première approche est analytique et la seconde est statistique.

L'approche analytique consiste à évaluer toutes les sources d'incertitudes rencontrées lors des travaux de laboratoire (incertitude liée au matériel, au personnel, à la méthode utilisée, etc.) et de les grouper pour obtenir l'incertitude analytique totale. Cette méthode est longue, mais elle permet de mettre à jour quelles sont les sources d'incertitudes. Cela permet d'optimiser les travaux de laboratoire et de minimiser l'incertitude.

L'approche statistique quand à elle consiste à répéter plusieurs fois une analyse sur un même échantillon (et si possible par différents laboratoires). L'écart-type des mesures effectuées sert d'estimateur à l'incertitude. C'est ce type de méthode qui est utilisé lorsqu'on réalise des analyses comparatives interlaboratoires.

La première approche avait été envisagée en utilisant un programme spécifique pour quantifier les incertitudes engendrées lors d'analyses chimiques (UncertaintyManager©). Elle n'a pour finir pas été retenue car elle s'est révélée trop fastidieuse dans le temps imparti. C'est donc naturellement la seconde méthode qui a été utilisée.

Pour le Rhône, des analyses comparatives interlaboratoires sont effectuées toutes les années depuis une dizaine d'année pour différents polluants dont l'atrazine et plus récemment pour la carbamazépine, la mepivacaïne, la pymétrozine (depuis 2009). Pour la STEP et le CHUV, un certain nombre de mesures sont disponibles et permettent d'évaluer l'incertitude. En plus de ces données, une recherche bibliographique a été entreprise pour compléter la liste. Toutes les références sont présentées avec les résultats (annexe 6.4 page 95)

vi. Erreur globale d'échantillonnage (EG)

L'incertitude résultante de l'erreur globale d'échantillonnage se calcule en utilisant la propriété de la variance des différentes erreurs (présentée à la page 19), soit:

$$s(EG) = \sqrt{s^2(ESP) + s^2(EF) + s^2(EM) + s^2(EPond) + s^2(EA)}$$

Enfin, pour le calcul de l'incertitude des charges, on utilisera la propagation d'incertitudes. Comme la charge se calcule de la manière suivante:

$$L = C \cdot Q$$

Avec L, C et Q la charge, la concentration et le débit.

Les deux méthodes décrites à la section 2.1 d (page 15) permettent de trouver les formules suivantes :

Pour la propagation de l'erreur maximale

$$\frac{s_L}{Q \cdot C} = \frac{s_C}{C} + \frac{s_Q}{Q}$$

Pour la propagation de la variance

$$\frac{s_L}{Q \cdot C} = \sqrt{\frac{s_C^2}{C^2} + \frac{s_Q^2}{Q^2} + \frac{2 \cdot cov(C, Q)}{Q \cdot C}}$$

Où s_L , s_C et s_Q sont les incertitudes de la charge, de la concentration et du débit respectivement. Les unités ne sont pas importantes, il faut juste vérifier qu'une incertitude soit exprimée dans la même unité que la valeur qui lui est reliée.

2.3 Types d'échantillonnage

Il existe de nombreuses manières de prélever un échantillon. On distingue d'abord l'**échantillonnage discret** et l'**échantillonnage continu**. L'échantillonnage discret correspond à un ou plusieurs prélèvements ponctuels alors que l'échantillonnage continu se fait de manière continue sur la totalité de la campagne d'échantillonnage.

a) Echantillonnage continu

Théoriquement, la meilleure méthode d'échantillonnage consisterait à un échantillonnage en continu ou à des mesures On-line qui permettent de s'affranchir de bon nombre d'erreurs d'échantillonnage (ISO, 1992). Cette méthode n'est pourtant pas opérationnelle pour différentes raisons (Ort C., 2006). Tout d'abord les volumes de stockage des échantillons devraient être très importants. Ensuite, pour éviter que les tuyaux se bouchent, il est nécessaire de procéder à un nettoyage de l'appareil en inversant l'écoulement du fluide (back flushing). Enfin, l'utilisation d'un appareil de mesure des eaux en continu induit une croissance de microorganismes et produit un biofilm. Cela peut causer une biodégradation de certaines substances et fausser les mesures.

b) Echantillonnage discret

Lorsque l'échantillonnage se fait en fonction du temps, il existe trois stratégies d'échantillonnage (Gy, 1988). Il s'agit de l'échantillonnage systématique, de l'échantillonnage stratifié au hasard et de l'échantillonnage aléatoire.

L'**échantillonnage systématique** se fait à pas de temps constant, on parle aussi d'échantillonnage proportionnel au temps. Il est décrit plus en détail plus bas.

L'**échantillonnage stratifié au hasard** se fait aléatoirement à intervalle de temps constant (par exemple, un échantillon prélevé de manière aléatoire toutes les 10 minutes).

L'**échantillonnage aléatoire** se fait aléatoirement sur la durée de la campagne de mesure. Le nombre d'échantillon est choisi et ils sont prélevés aléatoirement. L'échantillonnage stratifié au hasard est recommandé pour les phénomènes cycliques. En effet, si la fréquence de prélèvement est proche de la période du phénomène, alors les résultats seront faussés. L'échantillonnage aléatoire permet de récolter des données statistiquement indépendantes

Lorsqu'il s'agit de déterminer une charge en polluant, il est parfois plus judicieux de se baser sur la masse d'eau écoulée plutôt que sur le temps. Il existe quatre méthodes d'échantillonnage principales utilisées pour les eaux (Ort et al., 2010). Il s'agit de l'**échantillonnage proportionnel au temps**, de l'**échantillonnage proportionnel au débit**, de l'**échantillonnage proportionnel au volume écoulé** et du **prélèvement manuel** (grab sample).

L'échantillonnage est proportionnel au temps lorsque les volumes de prélèvements sont constants et prélevés à intervalle de temps constant. Il présente l'avantage de ne pas nécessiter de débitmètre pour prélever un échantillon. Par contre si le débit varie beaucoup, la charge en polluants sera faussée.

L'échantillonnage est proportionnel au débit lorsque les volumes de prélèvements sont proportionnels au débit et prélevés à intervalle de temps constant. Il nécessite un débitmètre et l'utilisation d'un échantillonneur dont le volume de prélèvement est ajustable.

L'échantillonnage est proportionnel au volume écoulé lorsque les volumes de prélèvements sont constants mais sont prélevés à intervalle de temps proportionnel au volume écoulé. Il nécessite un débitmètre et l'utilisation d'un système qui déclenche le prélèvement lorsqu'un certain volume est écoulé.

Le prélèvement manuel s'effectue ponctuellement à l'aide d'instruments manuels. Il présente l'avantage de ne pas nécessiter d'électricité, ni de matériel coûteux. Par contre, sa qualité n'est pas très bonne car il n'est pas fait systématiquement et les conditions sont susceptibles de changer entre deux prises (lieu, position, profondeur, direction du courant, etc.).

Un désavantage des méthodes proportionnelles au débit ou au volume est que lorsqu'il n'est pas possible de prévoir le débit, le volume de l'échantillon composite qui sera réalisé est inconnu. Pour éviter que la quantité d'eau prélevée dépasse la capacité de stockage de l'appareil, il est recommandé de prendre un intervalle de temps relativement long entre deux prises d'échantillons ou de disposer d'un volume de sécurité important. Or, un intervalle de temps long peut provoquer des erreurs importantes et un volume de sécurité important réduit le volume des prises ce qui peut également générer des erreurs.

c) Choix d'un mode d'échantillonnage

Lorsque l'échantillonnage se fait dans le but de déterminer des charges de micropolluants, les variations de la concentration déterminent la fréquence d'échantillonnage. Les variations du débit déterminent le type d'échantillonnage (Ort et al., 2010).

Si la concentration varie beaucoup, il faut une fréquence d'échantillonnage élevée et inversement. Si le débit fluctue peu, un mode d'échantillonnage proportionnel au temps est suffisant. Par contre, s'il varie beaucoup, il vaut mieux choisir une méthode d'échantillonnage proportionnel au débit ou au volume (Ort C., 2006) car les erreurs sur les charges sont plus faibles. Selon Pierre Gy (1996) l'échantillonnage devrait se faire de manière proportionnelle à la masse en écoulement car il permet un estimateur sans biais de la masse écoulée.

2.4 Réduction des incertitudes

a) Erreur de sélection ponctuelle

Pour réduire l'erreur de sélection ponctuelle, il faut augmenter la fréquence d'échantillonnage. Il n'est pas forcément nécessaire de multiplier les analyses puisqu'on s'intéresse seulement à la représentativité de l'échantillon et non pas à diminuer le pas de temps des données. Par exemple, dans le cas hypothétique où il faudrait un prélèvement par heure pour connaître la concentration journalière d'une substance, il n'est pas nécessaire de mesurer la concentration 24 fois (une fois par heure), mais seulement une fois (concentration de l'échantillon composite). La fréquence d'échantillonnage pour réaliser l'échantillon composite est dictée par la précision souhaitée. La fréquence d'analyse est dictée par les besoins de l'étude (pas de temps).

b) Erreur fondamentale

Pour diminuer l'erreur fondamentale, il faut augmenter le volume de prélèvement ou l'effectuer à proximité de la source de pollution pour que la concentration soit la plus forte possible. Si cela est possible, il vaut mieux limiter le nombre d'étapes de réduction de volume, notamment en essayant de composer l'échantillon directement sur place avec la totalité des prélèvements.

c) Erreur de matérialisation et erreur totale d'analyse

Un article très intéressant propose diverses façons de limiter les incertitudes lors de la préparation et l'analyse en laboratoire (Meyer and Majors, 2002). Les recommandations sont les suivantes (les initiales en majuscules précises de quelle erreur il s'agit):

- Utiliser des techniques appropriées (EM et EA)
- Utiliser des volumes importants car ils sont plus faciles à manipuler et ils peuvent être sélectionnés avec plus de précision (EM).
- Minimiser les étapes de préparation (EM). Cela permet d'éviter les erreurs de manipulation et limite la propagation des erreurs (additivité des erreurs de chaque étape).
- Faire les mesures de référence et les mesures de l'échantillon avec les mêmes instruments et proche dans le temps (EA)
- Utiliser un standard interne (EA). Une quantité connue d'une substance ne se trouvant pas dans l'échantillon est ajoutée. En le mesurant, il est possible de corriger les résultats des autres substances (notamment s'il y a des pertes ou des ajouts lors des phases de préparation et de mesure).
- Utiliser une matrice de référence certifiée (EA). Il s'agit d'une matrice dont la composition est connue. Elle permet de calibrer les instruments et de tester les méthodes d'analyse.
- Multiplier les mesures (EA). Cela permet de réduire l'écart-type de la moyenne des mesures et l'incertitude élargie.
- Effectuer des analyses interlaboratoires (EM et EA). Ceci permet d'évaluer l'incertitude d'une méthode d'analyse ou d'un protocole plus précisément.

De plus, pour l'erreur de matérialisation, toute amélioration qui permet de se rapprocher des conditions décrites dans la partie 2.2 c) iii à la page 28 (sélection correcte) limitera l'incertitude.

d) Erreur de pondération

Pour limiter les erreurs de pondération, il faut choisir un système de mesure des débits précis et calibrer régulièrement les appareils de mesure.

e) Erreur globale d'échantillonnage

Pour rappel, l'incertitude liée à l'erreur globale d'échantillonnage est donnée par:

$$s(EG) = \sqrt{s^2(ESP) + s^2(EF) + s^2(EM) + s^2(EPond) + s^2(EA)}$$

Le terme à l'intérieur de la racine est la somme des carrés des incertitudes correspondant aux diverses erreurs. En d'autre terme, il s'agit d'une somme pondérée où le poids associé à chaque incertitude correspond à l'incertitude elle-même. De cette manière, plus une incertitude est élevée, plus elle a de poids sur l'incertitude globales! En étudiant un peu cette relation, il vient que:

- Si les différentes incertitudes sont du même ordre de grandeur, il faut chercher à les diminuer simultanément. Il n'est pas très bénéfique de diminuer drastiquement une seule de ces incertitudes.
- Si une incertitude est largement plus importante que les autres, il faut chercher à la diminuer fortement.

Le Tableau 22 montre un exemple théorique avec trois incertitudes. On voit par exemple qu'il est plus bénéfique de diminuer de moitié les trois incertitudes plutôt que d'en annuler deux (comparaison des trois premières lignes)! De même, lorsqu'une incertitude est prépondérante, il est plus judicieux de la réduire fortement plutôt que de réduire les autres sources d'incertitudes (comparaison des trois dernières lignes).

s(EPond)	s(EM)	s(EA)	s(EG)
30%	30%	30%	52.0%
15%	15%	15%	26.0%
30%	0%	0%	30.0%
100%	15%	15%	102.2%
100%	0%	0%	100.0%

Tableau 22: Réduction de l'incertitude globale.

3 Résultats et discussion

Ce chapitre présente les incertitudes correspondant aux différentes erreurs d'échantillonnage présentées dans la partie théorique (section 2.2 c de la page 19 à la page 33) pour les trois cas d'études.

Pour rappel, ces erreurs sont: l'erreur de sélection ponctuelle (ESP), l'erreur fondamentale (EF), l'erreur de matérialisation (EM), l'erreur de pondération (EPond) et l'erreur analytique (EA). Elles sont ensuite toutes regroupées et forme l'erreur globale d'échantillonnage (EG).

Les possibilités pour réduire l'incertitude, l'influence de certains paramètres environnementaux et des travaux futurs qui pourraient être entrepris seront aussi discutés.

3.1 Erreur de sélection ponctuelle (ESP) : fréquence d'échantillonnage

La première partie (Section a de la page 39 à 45) présente les résultats détaillés pour la carbamazépine. Les variogrammes sont présentés avec les graphiques d'incertitudes en fonction du nombre d'échantillonnages hebdomadaires. Pour les autres substances, les tendances sont semblables, seules les amplitudes du variogramme et des incertitudes varient (les courbes sont les mêmes, seules les valeurs de l'axe Y changent). Cela vient du fait que toutes les données ont été générées de la même manière (en se basant sur les données de débit, de conductivité ou la concentration de sulfaméthoxazole). Ainsi, les concentrations varient de la même façon (même tendance mais moyenne et écart-type différents). Les résultats sont commentés dans la seconde partie.

La seconde partie (Section b de la page 45) propose une comparaison entre les différentes méthodes utilisées dans l'évaluation de l'erreur de sélection ponctuelle pour les différents micropolluants.

Enfin, dans la dernière partie (Section c aux pages 48 à 50), les résultats sont sélectionnés pour l'erreur globale d'échantillonnage. Ces résultats sont ensuite analysés plus en détail pour voir si l'échelle (Rhône, STEP ou CHUV) a une influence sur l'erreur de sélection ponctuelle.

a) Exemples de résultats pour la carbamazépine

i. Rhône

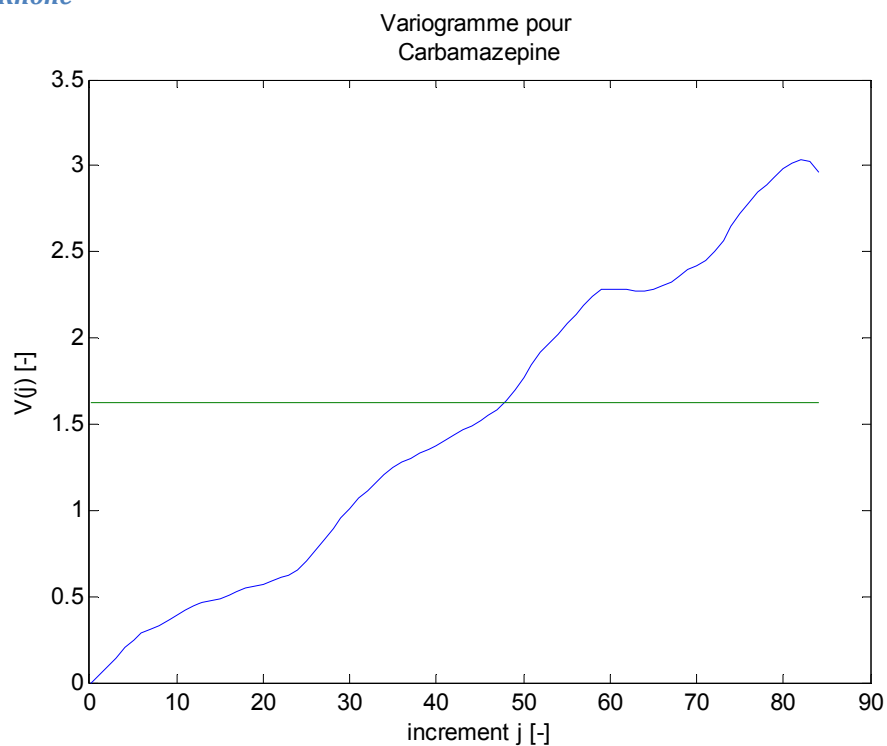


Figure 5: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour le Rhône. Basé sur les débits horaires.

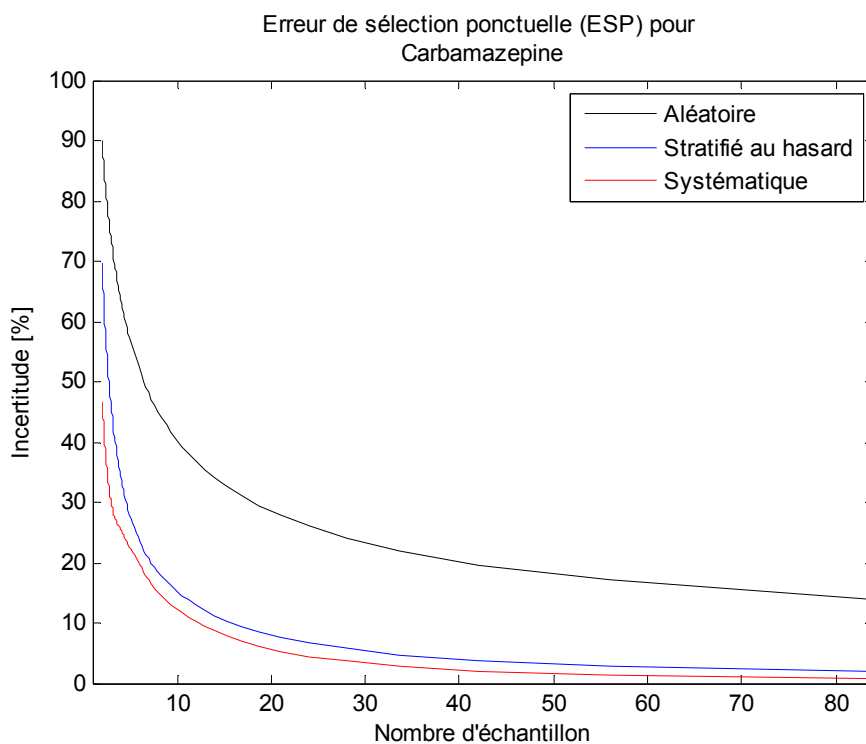


Figure 6: Erreur de sélection ponctuelle - incertitudes associées à la fréquence de prélèvements hebdomadaires pour la carbamazépine dans le Rhône. Basée sur les débits horaires.

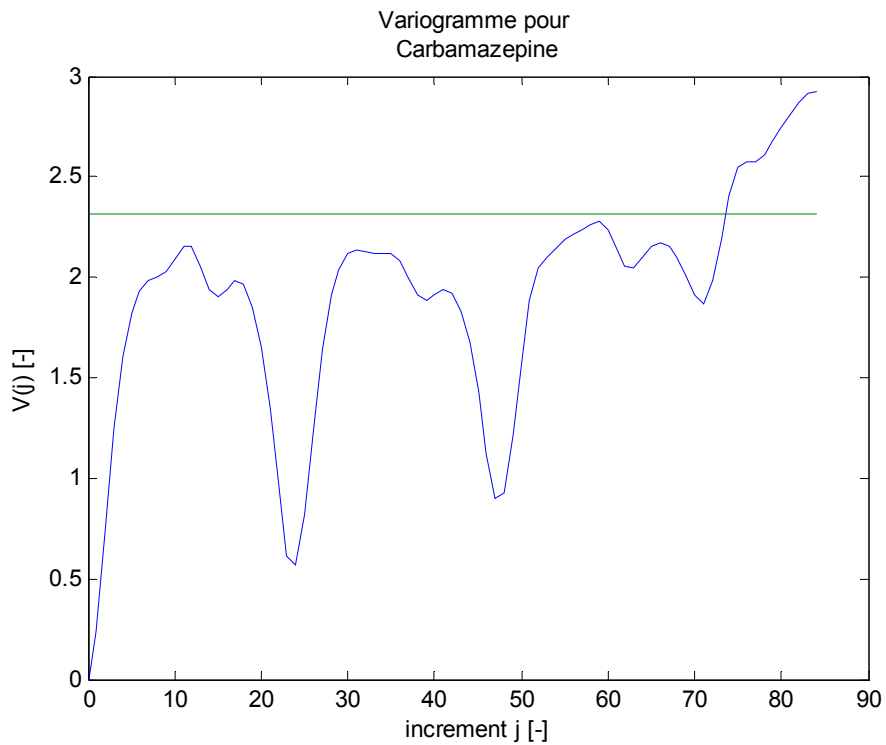


Figure 7: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour le Rhône. Basé sur la conductivité.

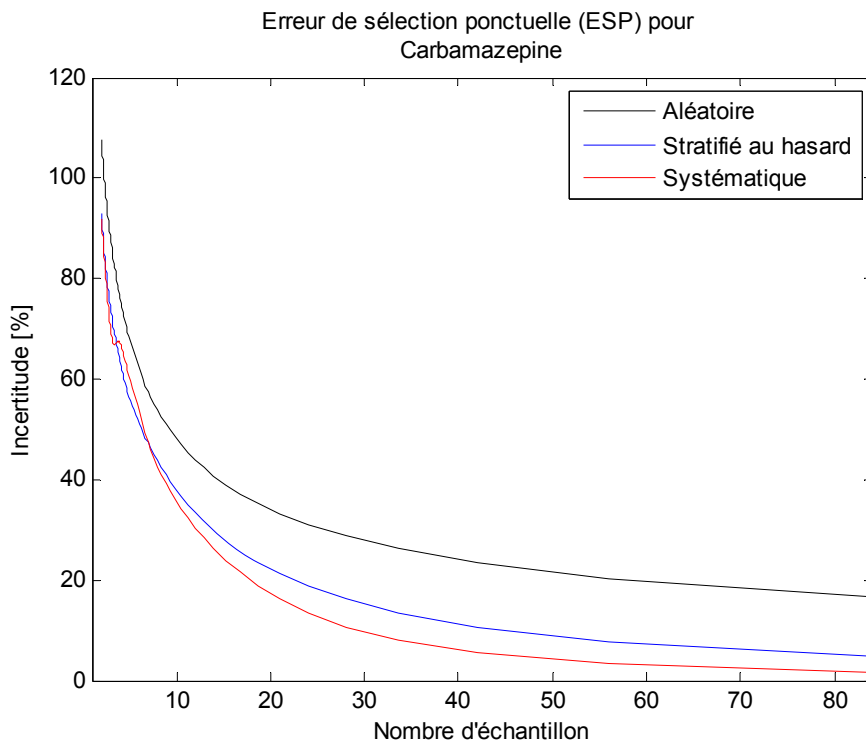


Figure 8: Erreur de sélection ponctuelle - incertitudes associées à la fréquence de prélèvements hebdomadaires pour la carbamazépine dans le Rhône. Basée sur la conductivité.

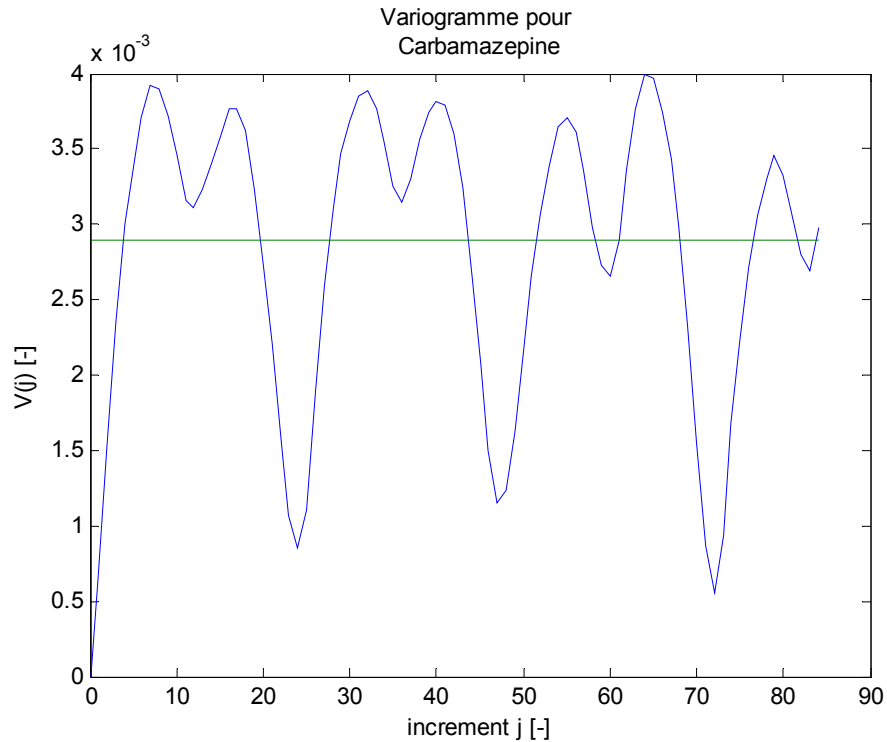
ii. STEP

Figure 9: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour la STEP. Basé sur les débits horaires.

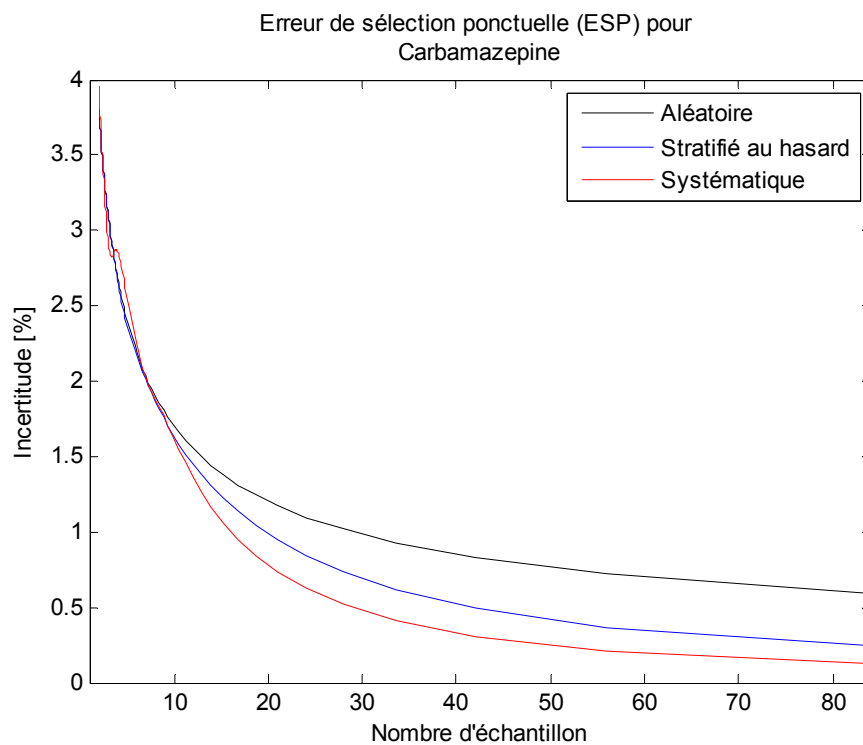


Figure 10: Erreur de sélection ponctuelle - incertitudes associées à la fréquence de prélèvements hebdomadaires pour la carbamazépine à la STEP. Basée sur les débits horaires.

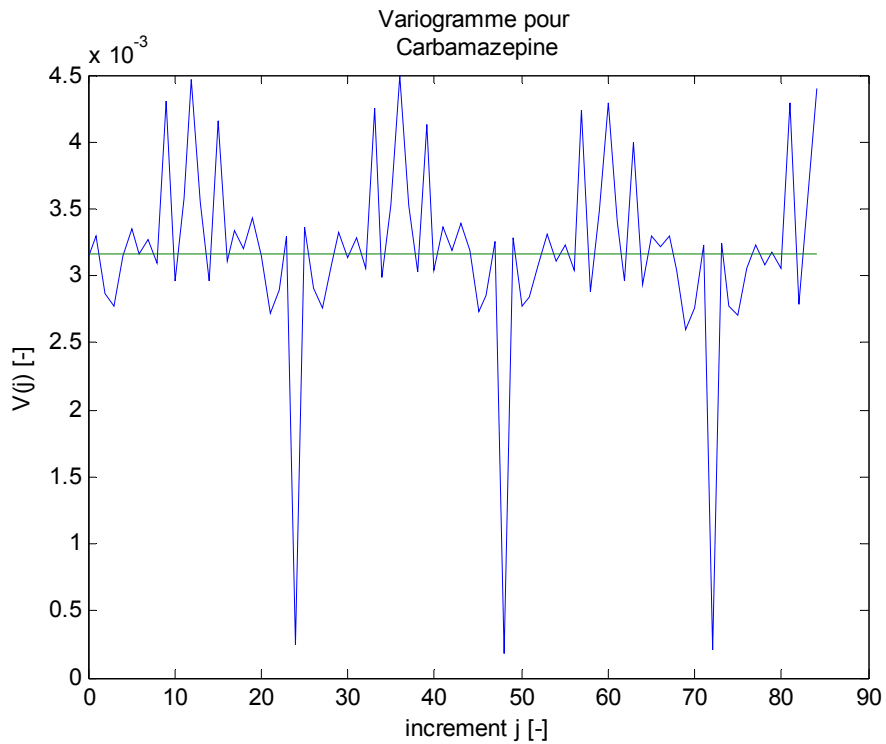


Figure 11: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour la STEP. Basé sur la concentration horaire de sulfaméthoxazole.

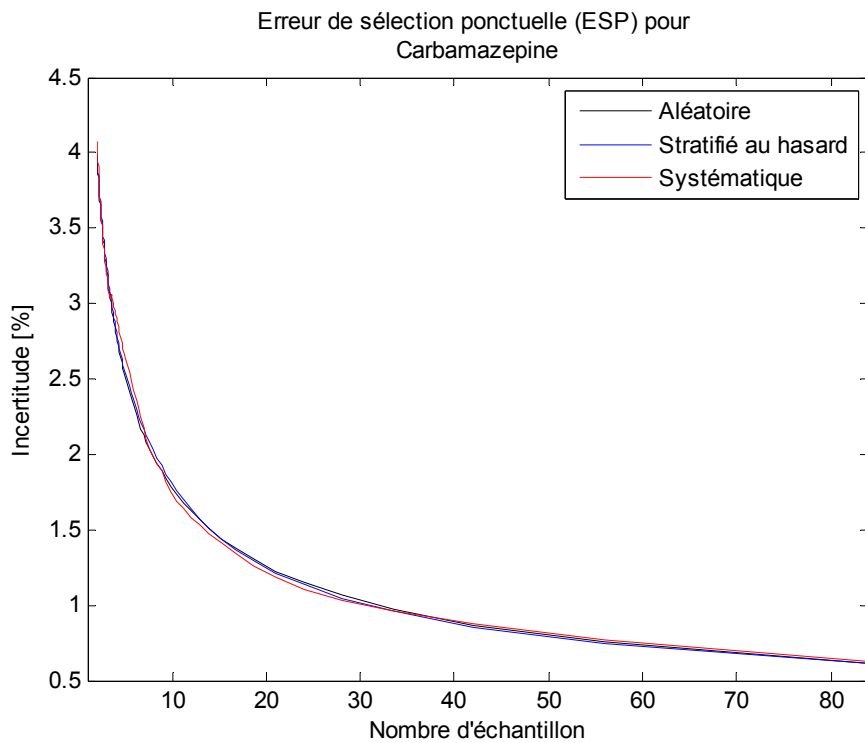


Figure 12: Erreur de sélection ponctuelle - incertitudes associées à la fréquence de prélèvements hebdomadaires pour la carbamazépine à la STEP. Basée sur la concentration horaire de sulfaméthoxazole.

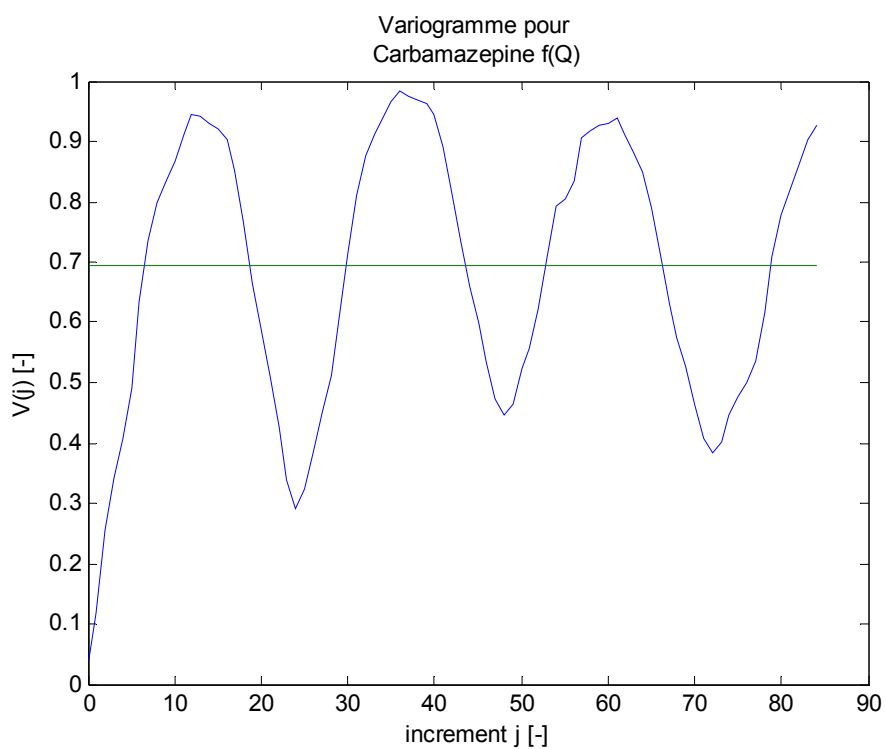
iii. CHUV

Figure 13: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour le CHUV. Basé sur les débits horaires.

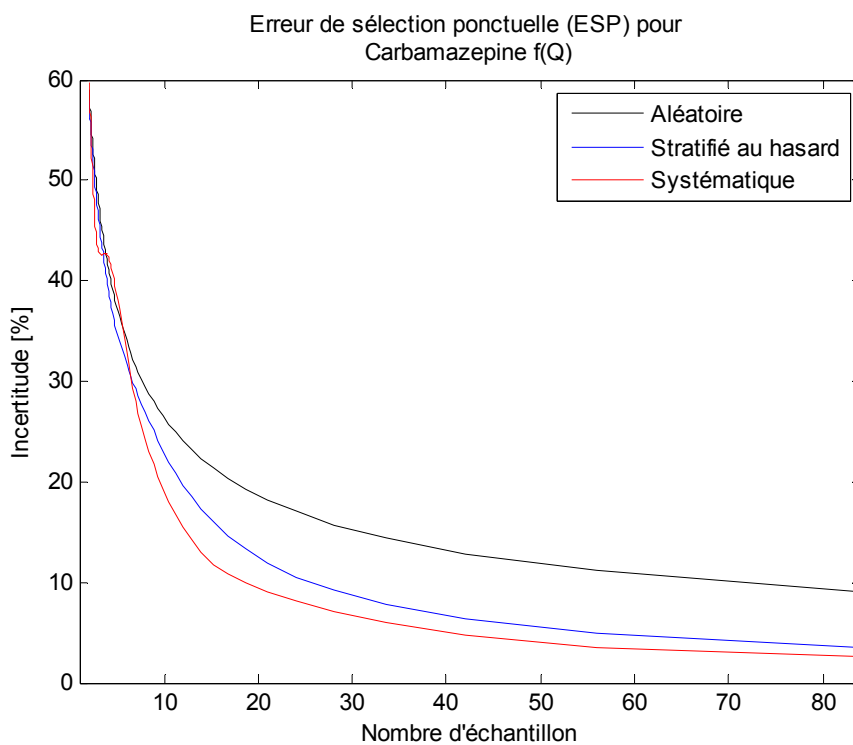


Figure 14: Erreur de sélection ponctuelle - incertitudes associées à la fréquence de prélèvements hebdomadaires pour la carbamazépine au CHUV. Basée sur les débits horaires.

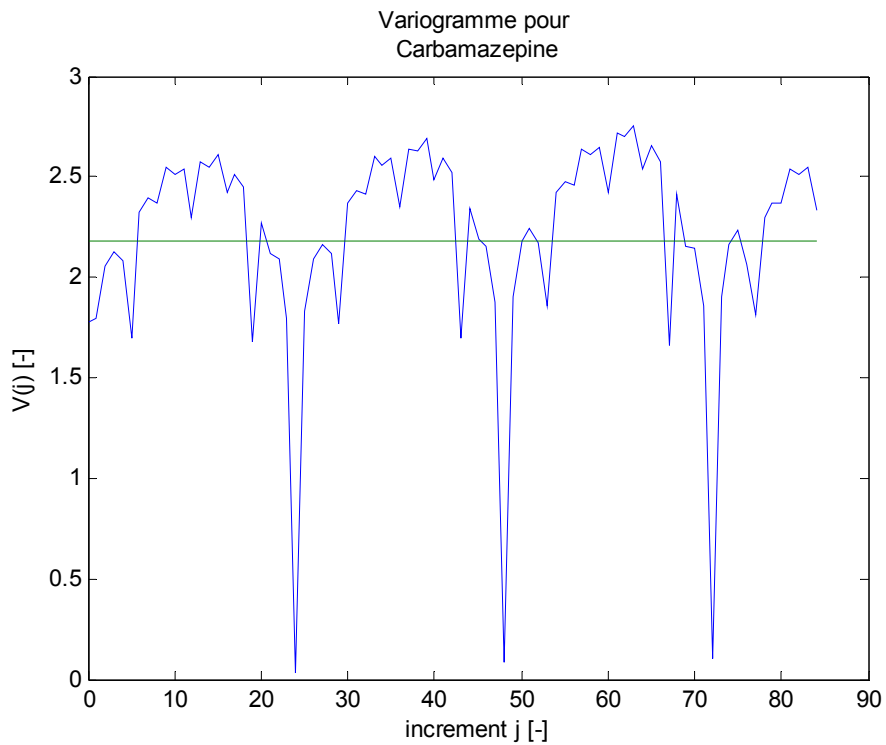


Figure 15: Erreur de sélection ponctuelle - variogramme de la carbamazépine pour le CHUV. Basé sur la concentration horaire de sulfaméthoxazole.

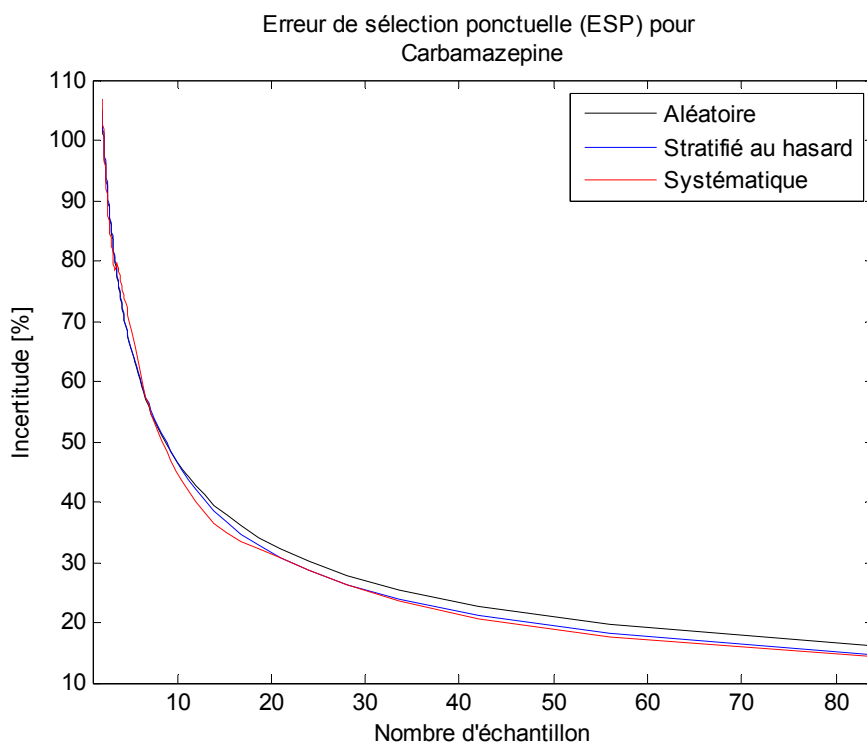


Figure 16: Erreur de sélection ponctuelle - incertitudes associées à la fréquence de prélèvements hebdomadaires pour la carbamazépine au CHUV. Basée sur la concentration horaire de sulfaméthoxazole.

b) Comparaison des méthodes utilisées

La comparaison des résultats de la section précédente permet de tirer plusieurs conclusions.

Pour le Rhône, les variogrammes et les graphiques d'incertitudes sont très semblables car la conductivité et le débit sont fortement corrélés (entre - 0.75 et - 0.8) et leurs variation se fait progressivement comme le montre la Figure 17 (il n'y a pas de pics soudains du débit ou de la conductivité). Les variogrammes sont croissants quel que soit le nombre d'échantillons prélevés ce qui indique que les données sont fortement autocorrélées (pendant au moins 2 jours pour le débit et pendant au moins 3 jour pour la conductivité). Une cyclicité journalière très faible est décelable sur le variogramme basé sur la méthode des débits, alors qu'une cyclicité plus importante est visible pour la méthode de la conductivité. Cela vient du fait que la conductivité varie plus pendant la semaine que le débit (du moins pour la semaine étudiée).

Pour la STEP et le CHUV, l'allure générale des variogrammes est plus plate que pour le cas du Rhône (les valeurs du variogramme oscillent de part et d'autre de la ligne verte qui représente l'hétérogénéité globale du lot en négligeant l'autocorrélation). Cela veut dire que l'autocorrélation des données est très faible (autocorrélation nulle avec la méthode du sulfaméthoxazole; autocorrélation de 4 et 7 heures pour la méthode du débit pour la STEP et le CHUV respectivement).

De plus, une cyclicité forte journalière est décelable. Pour la méthode de génération des données basées sur la concentration horaire en sulfaméthoxazole, cette cyclicité est artificielle puisque les concentrations horaires d'une journée ont été répétées pour créer une série hebdomadaire à un pas de temps horaire. C'est d'ailleurs pour cela qu'un minimum local est observable tout les 24 heures (pic inversé très fort).

En comparant les méthodes basées sur le débit et le sulfaméthoxazole, il apparaît que les variogrammes de la première méthode souffrent de beaucoup moins de bruit. Cela vient du fait que les débits varient moins abruptement que la concentration en sulfaméthoxazole (voir les Figure 18 et Figure 19 pour la STEP et le CHUV respectivement).

En comparant les graphiques des incertitudes, il est possible de voir que lorsque l'autocorrélation est nulle ou très faible (méthode sulfaméthoxazole), les courbes relatives à la stratégie d'échantillonnage sont très proches car les données sont indépendantes. Cela veut dire que dans un tel cas, la stratégie d'échantillonnage n'a pas d'influence sur l'incertitude! Lorsque l'autocorrélation grandit, les courbes sont plus espacées. Cela veut dire que si les données sont corrélées, il est plus judicieux de ne pas les échantillonner aléatoirement mais de tirer parti de leur structure.

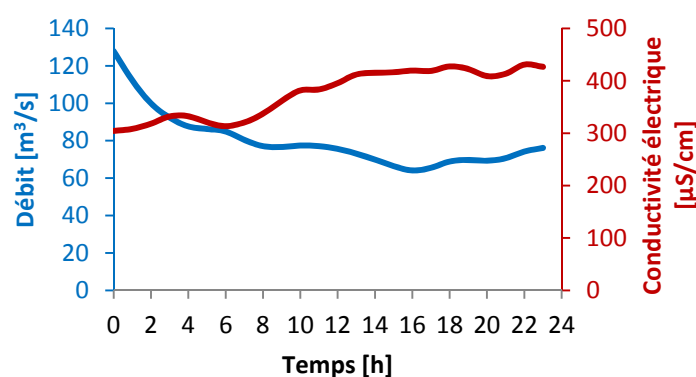


Figure 17: Exemple de variation journalière du débit et de la conductivité dans le Rhône.

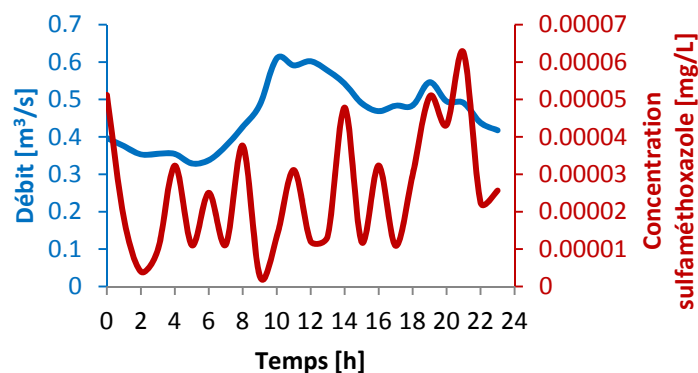


Figure 18: Exemple de variation journalière du débit et de la concentration en sulfaméthoxazole à la STEP.

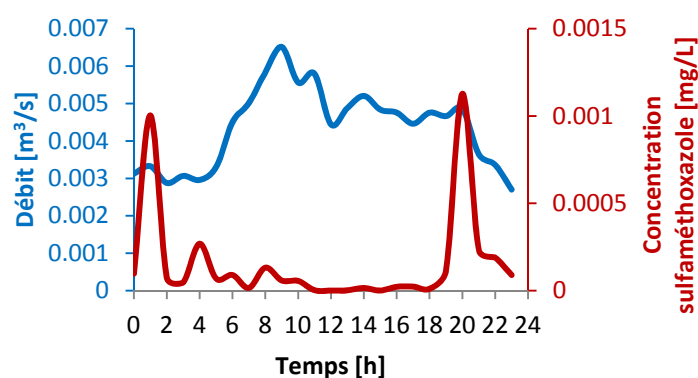


Figure 19: Exemple de variation journalière du débit et de la concentration en sulfaméthoxazole au CHUV.

Les résultats pour tous les micropolluants et pour les différentes méthodes sont présentés dans le Tableau 23 pour un prélèvement horaire. Des représentations graphiques sont également données à la Figure 20 (Rhône) et à la Figure 21 (STEP et CHUV) de la page suivante.

Echelle	Méthode	Erreur de sélection ponctuelle (ESP)								
		Atrazine	Benzotriazole	Carbamazepine	Diclofenac	Mecoprop	Mepivacaine	Paracétamol	Pymetrozine	Sulfaméthoxazole
RHONE	f(Q)	1.34%	1.30%	1.73%	NA	1.57%	1.65%	NA	1.71%	NA
	f(conducti)	0.84%	1.45%	0.74%	NA	0.97%	0.73%	NA	0.76%	NA
STEP	f(Q)	0.18%	0.74%	0.13%	0.15%	2.62%	NA	0.03%	NA	1.31%
	f(sulfa)	0.89%	3.92%	0.62%	0.76%	11.24%	NA	0.15%	NA	7.31%
CHUV	f(Q)	NA	0.36%	2.52%	1.27%	1.89%	NA	0.91%	NA	1.07%
	f(sulfa)	NA	1.09%	14.47%	14.02%	8.37%	NA	3.13%	NA	3.84%

Tableau 23: Erreur de sélection ponctuelle - synthèse.

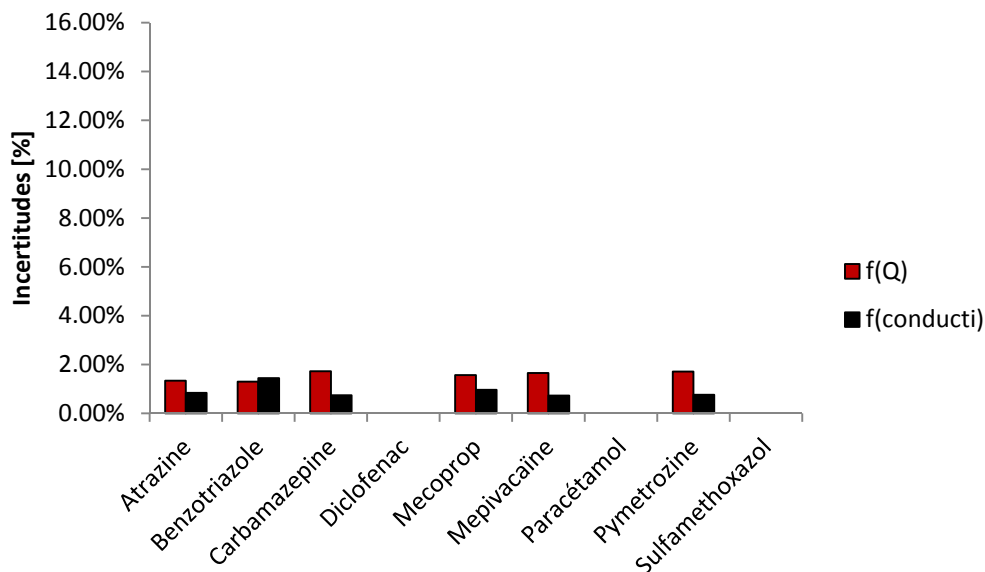


Figure 20: Erreur de sélection ponctuelle - comparaison des méthodes basées sur le débit horaire et la conductivité horaire pour le Rhône. $f(Q)$ = méthode du débit, $f(\text{conducti})$ = méthode de la conductivité.

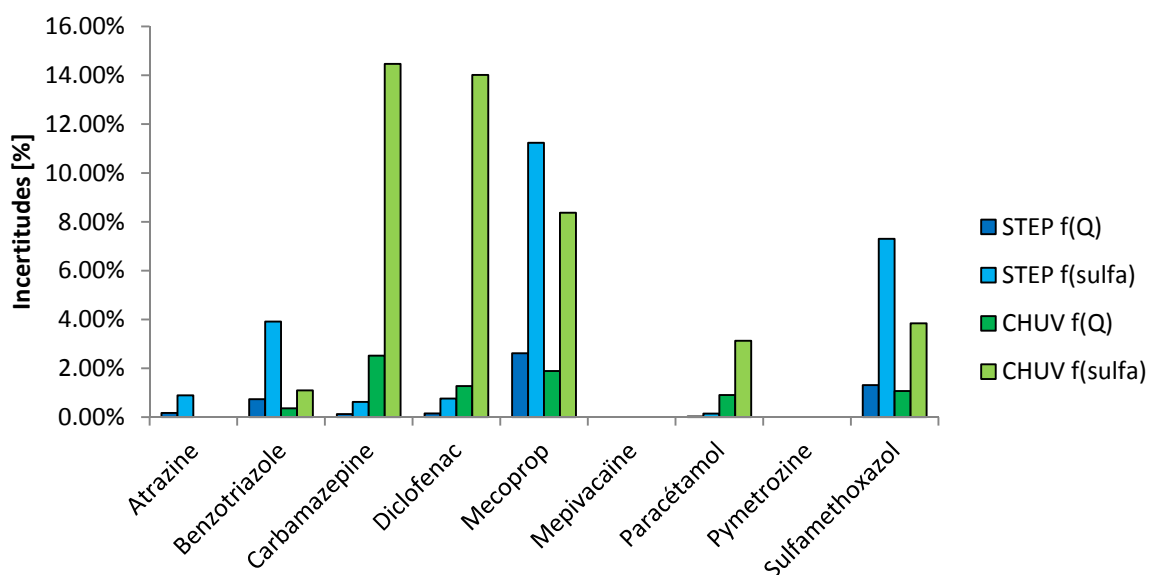


Figure 21: Erreur de sélection ponctuelle - comparaison des méthodes basées sur le débit horaire et sur les concentrations horaires de sulfaméthoxazole pour la STEP et le CHUV. $f(Q)$ = méthode du débit, $f(\text{sulfa})$ = méthode du sulfaméthoxazole.

Pour le Rhône, les incertitudes sont du même ordre de grandeur si la conductivité ou le débit est utilisé pour générer les concentrations horaires. Elles valent entre 0.5 et 2%.

Pour la STEP et le CHUV, les erreurs sont beaucoup plus importantes en utilisant la méthode de génération des données basée sur la concentration horaire de sulfaméthoxazole. Cela vient du fait que cette concentration varie de manière beaucoup plus abrupte et complexe que le débit.

A priori, il ne semble pas avoir de lien entre les différentes échelles et l'incertitude de l'erreur de sélection ponctuelle.

c) Résultat final sélectionné pour l'erreur globale d'échantillonnage

Pour évaluer l'erreur globale d'échantillonnage (EG), les incertitudes basées sur les débits horaires seront utilisées (Figure 22), au risque de sous-estimer l'erreur de sélection ponctuelle (ESP) pour deux raisons majeures. D'une part, on dispose des données horaires de débit pour tous les cas d'études. Ce n'est pas le cas des données de conductivité ou des concentrations horaires de sulfaméthoxazole. Le fait d'utiliser les mêmes méthodes pour les trois cas d'études permet de comparer les résultats obtenus. D'autre part, les concentrations des micropolluants sélectionnés sont, en général, plus corrélées au débit qu'à la concentration de sulfaméthoxazole.

On considérera toutefois que ces incertitudes peuvent être jusqu'à 15 fois plus élevées et atteindre 15 %.

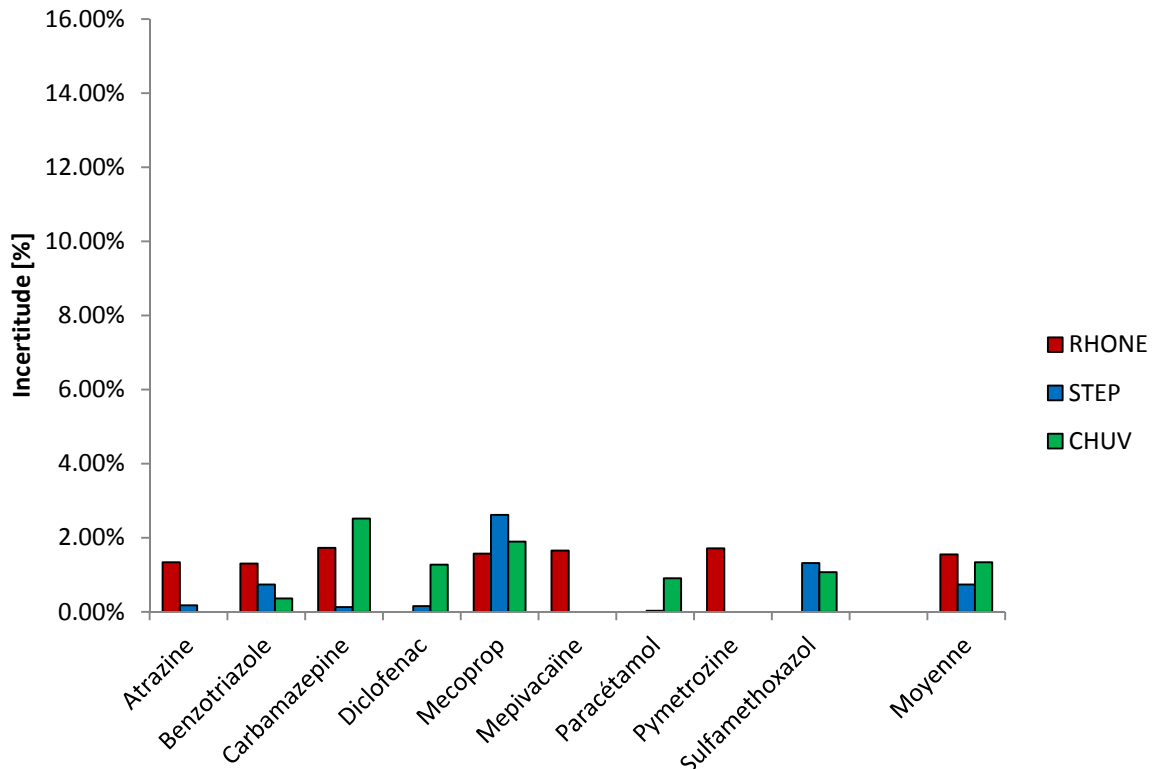


Figure 22: Erreur de sélection ponctuelle - évaluation en se basant sur les débits horaires.

Bien que ces incertitudes aient été générées à partir de données de débit, on ne descelle pas de relation entre la valeur moyenne du débit et l'erreur de sélection ponctuelle. Dans certains cas, les incertitudes augmentent avec le débit (atrazine, benzotriazole, sulfaméthoxazole) alors que dans d'autres, elles diminuent (paracétamol, diclofénac). Dans d'autres cas encore, aucun lien n'est visible entre le débit et les incertitudes (carbamazépine, mécoprop).

Il est par contre intéressant de voir le lien qu'il y a entre ces incertitudes et les écart-types des concentrations des micropolluants sur la semaine puisqu'ils ont été utilisés pour transformer les données de débit en concentrations (cf. page 22). Les résultats sont exposés à la Figure 23.

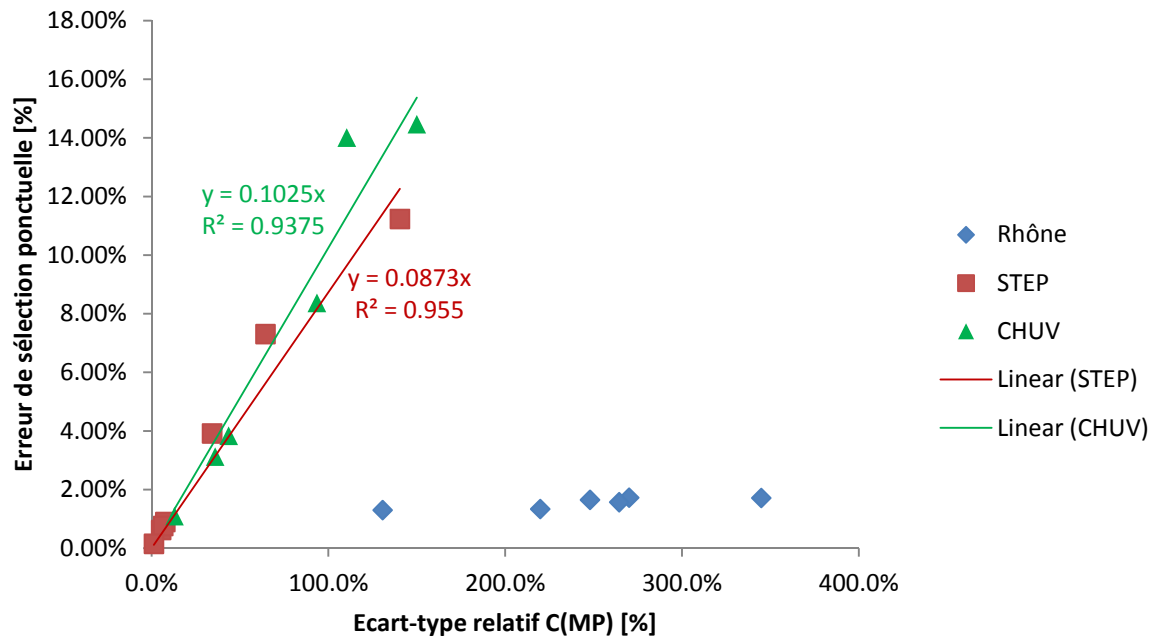


Figure 23: Erreur de sélection ponctuelle - relation entre ESP et l'écart-type relatif des concentrations des micropolluants

Pour la STEP et le CHUV, l'erreur de sélection ponctuelle pour un micropolluant vaut environ 10% de son écart-type relatif (pente de la droite de régression). Les deux droites de régression sont bien ajustées et on note que la droite de la STEP a une pente un peu plus faible que celle du CHUV. La droite de régression pour le Rhône aurait une pente nulle. Il serait intéressant de disposer de données correspondant à un débit intermédiaire entre la STEP et le Rhône pour voir si la pente de la droite de régression dépend du débit.

Pour le Rhône, l'erreur de sélection ponctuelle est constante et vaut environ 1.5%.

3.2 Erreur fondamentale (EF) : volume d'échantillonnage

Pour les composés solubles, l'erreur fondamentale est négligeable, même pour des volumes de prélèvement de l'ordre du millilitre. Par contre, pour les substances adsorbées, l'incertitude est très élevée car le diamètre d est très important!

La décomposition de l'erreur fondamentale est présentée sur les graphiques suivants en fonction des étapes auxquelles une réduction de volume a lieu (Figure 24 et Figure 25). Pour rappel, trois réductions de volume ont lieu avant que les échantillons soient stabilisés. Pour le Rhône, il s'agit de la phase de pompage durant laquelle une fraction de l'eau du Rhône est prélevée en continu (première réduction). Ensuite, toutes les 20 minutes, un échantillon de 2 [ml] est prélevé (deuxième réduction) et est mélangé aux prises précédentes (échantillon proportionnel au temps). Pour finir, arrivé en laboratoire, l'échantillon est réduit avant d'être stabilisé pour limiter les coûts et les volumes de stockage (troisième réduction). Pour la STEP et le CHUV, la première réduction de volume est faite lors du prélèvement de l'échantillon (première réduction). Les différents échantillons sont récoltés dans plusieurs bouteilles qui sont ramenées au laboratoire pour créer un échantillon composite proportionnel au débit. Pour ce faire, le volume de chaque bouteille est réduit en fonction du débit correspondant afin de composer un échantillon de 1 litre (deuxième réduction). L'échantillon composite est réduit à 200 [ml] pour être stabilisé.

Pour tous les cas d'étude, les échantillons sont encore réduits plusieurs fois en vue de leur analyse, mais cela n'a plus d'importance car les composés restants dans la phase liquide sont tous solubilisés ou adsorbés à des particules très fines. Les erreurs engendrées sont tellement faibles qu'il n'est pas nécessaire de les prendre en compte.

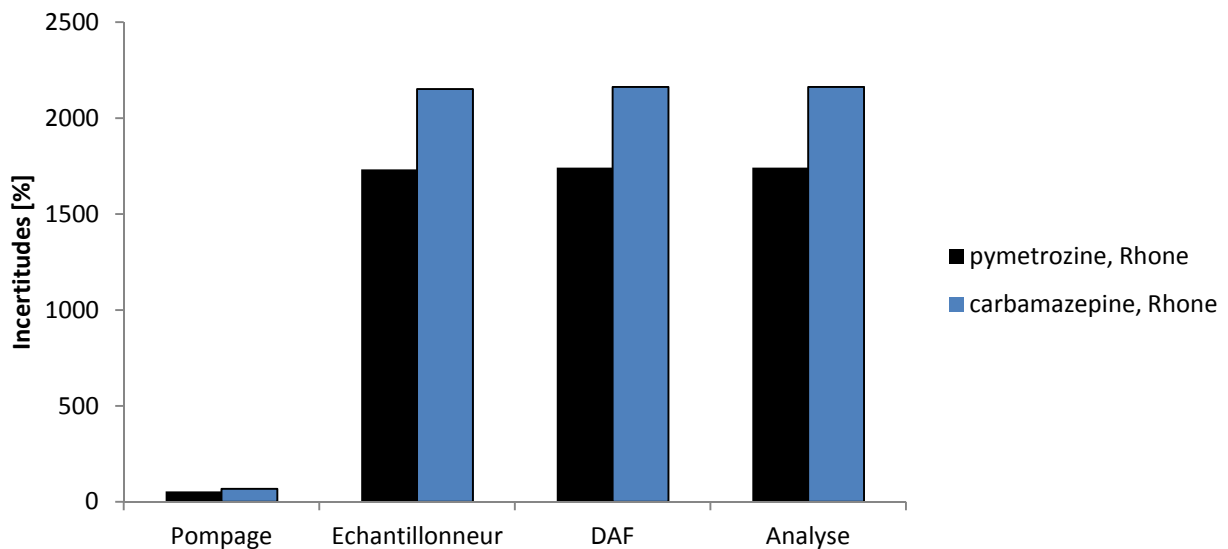


Figure 24: Erreur fondamentale, incertitudes pour les micropolluants adsorbés pour le Rhône. DAF = dilution, acidification, filtration.

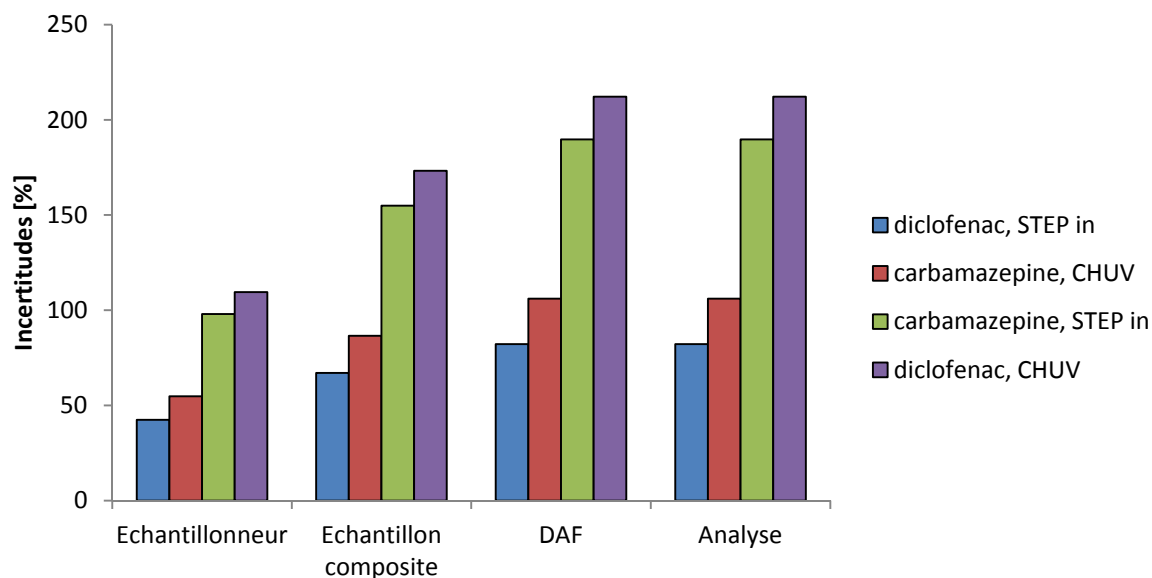


Figure 25: Erreur fondamentale, incertitudes pour les micropolluants adsorbés, STEP et CHUV. DAF = dilution, acidification, filtration.

On voit que pour le Rhône, la quasi totalité de l'erreur provient du volume de prise très faible de l'échantillonneur (2 ml). Une fois cette erreur commise, les erreurs suivantes sont tellement moins importantes qu'elles ne contribuent presque pas à l'incertitude finale. Pour la STEP et le CHUV, bien que les volumes de prise des différentes étapes soient toujours similaires (de l'ordre de 200 à 250 ml), la contribution des erreurs décroît car ce sont les variances qui s'additionnent et non les incertitudes. Une fois que l'échantillon a été dilué, acidifié et filtré, les erreurs suivantes sont négligeables car l'invariant d'hétérogénéité a été fortement réduit, principalement par la filtration. Les trois réductions de volume qui suivent cette étape (mise en vial, prélèvement par l'appareil et réduction pour la mesure proprement dite) n'ont plus d'influence sur les erreurs commises.

Les invariants d'hétérogénéité et les incertitudes relatives à l'erreur fondamentale sont présentés dans le tableau suivant pour les **micropolluants adsorbés**.

Echelle	Substance	IHL [ml]	Incertitudes EF [%]
Rhône	carbamazépine	925	2162.4
	pymétrozine	600	1741.6
STEP	carbamazépine	240	189.7
	diclofénac	45	82.2
CHUV	carbamazépine	75	106.1
	diclofénac	300	212.1

Tableau 24: Erreur fondamentale: incertitudes pour les micropolluants adsorbés.

Pour les **micropolluants solubles**, l'erreur fondamentale est négligeable et l'incertitude est pour ainsi dire nulle.

On voit que l'invariant d'hétérogénéité est bien supérieur dans le Rhône que pour la STEP et le CHUV. Cela vient du fait que les concentrations y sont bien plus faibles. L'incertitude associée est également bien plus importante, à cause de l'invariant d'hétérogénéité important et du volume de prise très faible.

Pour la STEP et le CHUV, la différence entre les incertitudes n'est le fait que de la différence des invariants d'hétérogénéité car les systèmes de prélèvements et d'analyse sont semblables. C'est principalement la concentration des polluants qui explique les différences observées.

3.3 Erreur de matérialisation (EM) : erreurs des préleveurs

Le mélange est complet si le nombre de Reynolds est supérieur à 4'000 et si la distance entre la source de pollution est suffisante pour que le mélange transversal soit complet. Pour le CHUV, les données n'étaient pas disponibles et ne permettaient pas de calculer ces paramètres. Mais selon Luca Rossi (communications personnelles), l'écoulement est suffisamment turbulent et le mélange transversal est complet.

Pour le Rhône, le nombre de Reynolds vaut au moins 500'000 [-] et pour la STEP au moins 80'000 [-]. Le mélange est donc suffisamment turbulent.

Les distances de mélange transversal sont données sur les deux graphiques suivants. Pour le Rhône, la source majeure de pollution se trouve à Monthey, soit à environ 13 kilomètres en amont (zone industrielle). La Figure 26 montre que le mélange est complet bien avant. Il existe cependant un site d'essai (épandage) à environ 3 kilomètre en amont. Même dans ce cas, le mélange est complet puisque le Rhône est sinueux entre le site d'essai et la station de mesures.

Pour la STEP, il y a une jonction de deux collecteurs à environ 200 mètres en amont. Si on considère la Figure 27, on voit que cela pourrait poser problème pour les débits de faible intensité. Cependant, les deux collecteurs ont une capacité similaire, si bien que la turbulence engendrée par la jonction doit être suffisante pour mélanger complètement les eaux usées. Ainsi, le mélange transversal est considéré complet.

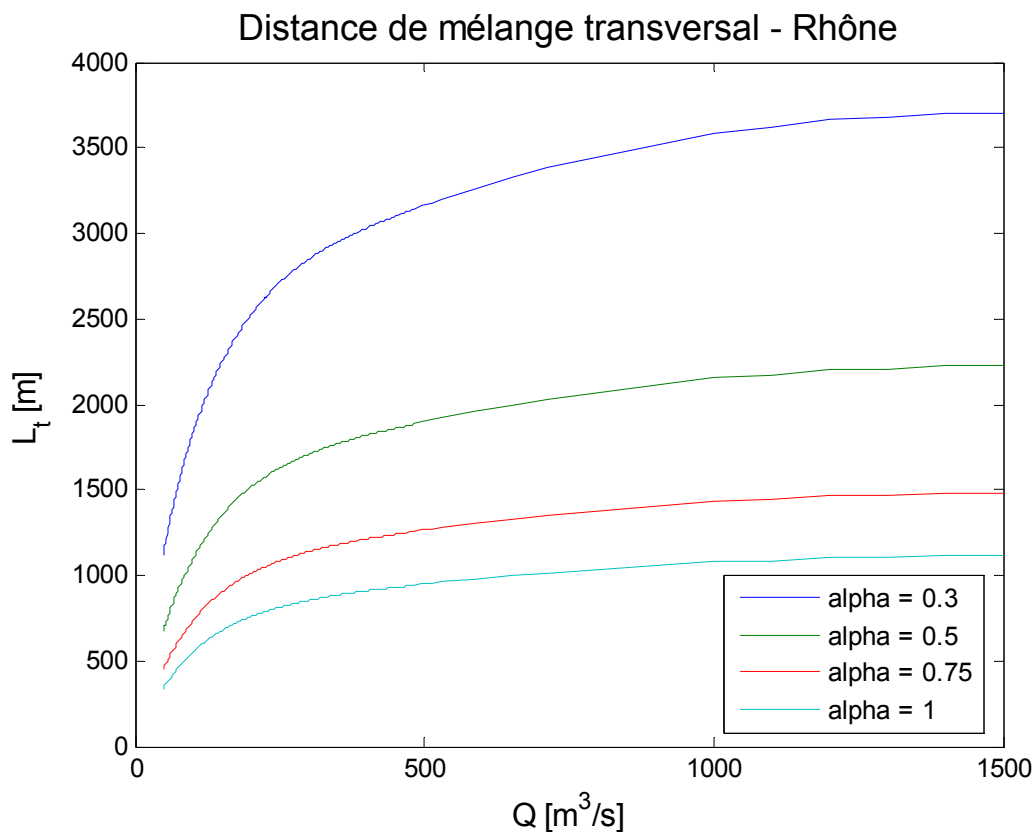


Figure 26: Erreur de matérialisation - distance de mélange transversal pour le Rhône. Le coefficient alpha est un coefficient de turbulence. Il vaut 0.3 pour un écoulement rectiligne et 1 ou plus pour un écoulement avec beaucoup de méandres.

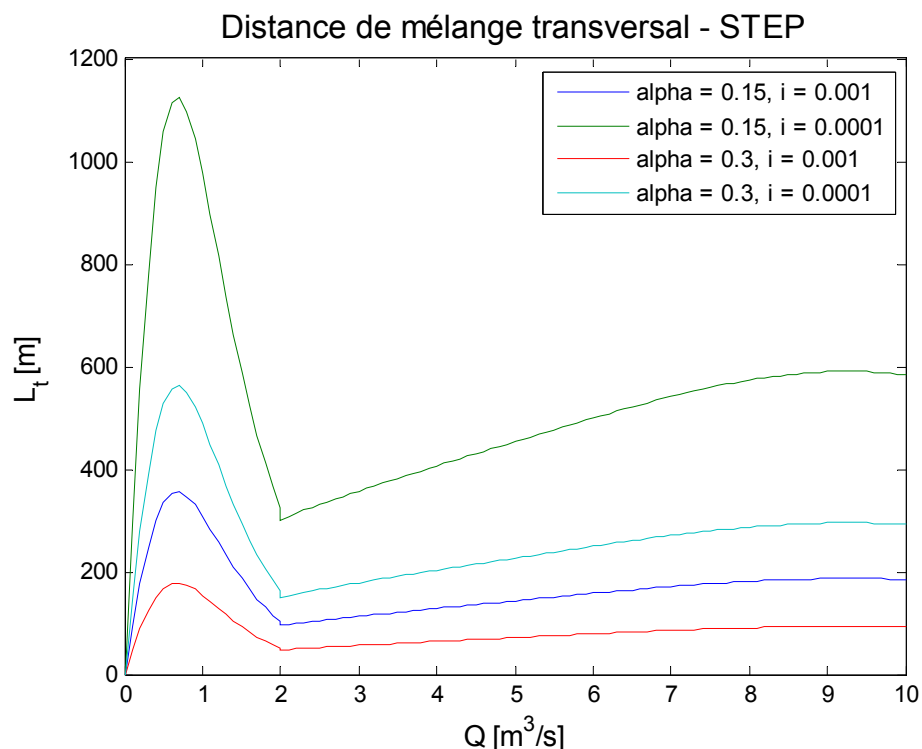


Figure 27: Erreur de matérialisation - distance de mélange transversal pour la STEP. Le coefficient α est un coefficient de turbulence. Il vaut 0.15 pour un écoulement rectiligne en laboratoire et 0.3 pour un écoulement rectiligne naturel. i est la pente du canal. La relation a une allure complexe à cause d'un déversoir en amont qui influence la relation niveau-débit du tronçon d'entrée de la STEP.

Pour les trois cas d'étude, les échantillons sont réfrigérés une fois prélevés. Pour la STEP et le CHUV, ils sont soit analysés rapidement (le jour même ou le lendemain), soit congelés pour être analysés plus tard. Pour le Rhône, l'échantillon est composé en milieu réfrigéré sur 14 jours avant d'être envoyé en analyse. Le fait d'être analysé au moins 14 jours après la première prise pourrait laisser le temps aux polluants de se dégrader. Une expérience a cependant montré que les pesticides sont stables jusqu'à 21 jours s'ils sont réfrigérés et à l'abri de la lumière (Strawczynski, 2009). Il faudrait toutefois être prudent si les polluants traités sont facilement dégradables.

Les échantillons sont conservés dans des récipients en plastique qui pourraient contaminer les échantillons, surtout si les micropolluants d'intérêt sont utilisés lors de la fabrication de plastique.

Les micropolluants sont mesurés en utilisant un chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre de masse en tandem (HPLC/MS-MS). Ces analyses se font au laboratoire ECOL de l'EPFL pour la STEP et le CHUV et au laboratoire SITEC de Lausanne pour le Rhône.

Ainsi, pour tous les cas d'étude, le mélange est considéré comme correct et les conditions d'analyses sont respectées. **L'incertitude liée à l'erreur de matérialisation est donc de 20% pour les trois cas d'étude.**

Une expérience avait été entreprise dans le but de déterminer si les moyens de conservation et certaines étapes de laboratoire avaient une influence sur les résultats. Les relations qui étaient à être étudiées sont: l'ordre de la filtration et de l'acidification, l'effet de la durée du stockage entre le prélèvement et l'analyse, l'effet de la congélation, l'effet de la durée entre le prélèvement de l'échantillon et sa stabilisation en laboratoire. Malheureusement, ces résultats ont été infructueux. D'une part, pour certaines substances, la méthode analytique n'était pas stable (bruit trop important). D'autre part, les résultats montrent une augmentation des concentrations lorsque les échantillons étaient analysés plus tard. Si cela est possible avec le sulfaméthoxazole qui peut être synthétisé par des bactéries à partir de ses métabolites, ce n'est pas le cas pour les autres micropolluants. A ces considérations s'ajoutent le fait que des problèmes techniques sont survenus avec l'appareil de mesure peu de temps après que ces mesures aient été réalisées.

3.4 Erreur de pondération (EPond) : erreur de mesures des débits

a) Rhône

i. Revue littéraire

Pour le Rhône à la Porte de Scex, on peut faire l'hypothèse que la rivière est plutôt stable sur un lit peu mobile. En effet, la station se trouve très à l'aval de la plaine alluviale du Rhône. La capacité de transport devrait être atteinte depuis longtemps et peu d'érosion ou de dépôt devrait se produire. Les berges sont aussi endiguées ce qui restreint le méandrement et limite largement les variations de la section. Notons toutefois qu'il s'agit d'une estimation d'ordre général puisque l'évolution morphologique d'une rivière dépend énormément des conditions locales (variation de la pente, affleurement rocheux, changement de la section d'écoulement, végétation, etc.). Selon la littérature (Harmel et al., 2006), l'incertitude type devrait donc se situer entre 10 et 20 [%].

ii. Génération aléatoire de profils

La méthode de génération aléatoire de profils donne les résultats suivants:

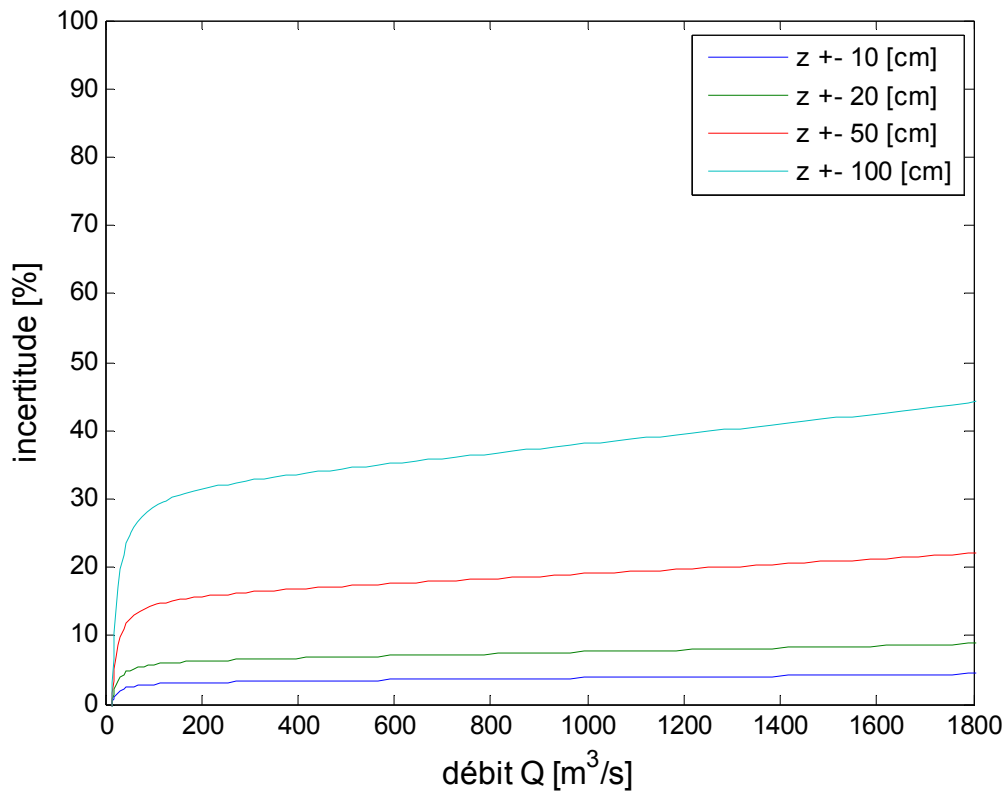


Figure 28: Erreur de pondération - incertitudes associées à une variation aléatoire de la section.

Si on fait l'hypothèse que le fond varie entre 20 et 50 centimètre (ce qui correspond à peu près au charriage d'un boulet ou à des modifications morphologiques très peu marquées pour un fleuve de cette taille), l'incertitude relative devient très rapidement constante et varie entre environ ± 10 et ± 20 % respectivement.

iii. Comparaison débit mesuré et débit calculé

La figure suivante présente la relation niveau-débit pour le Rhône et l'intervalle de confiance à 95% associé.

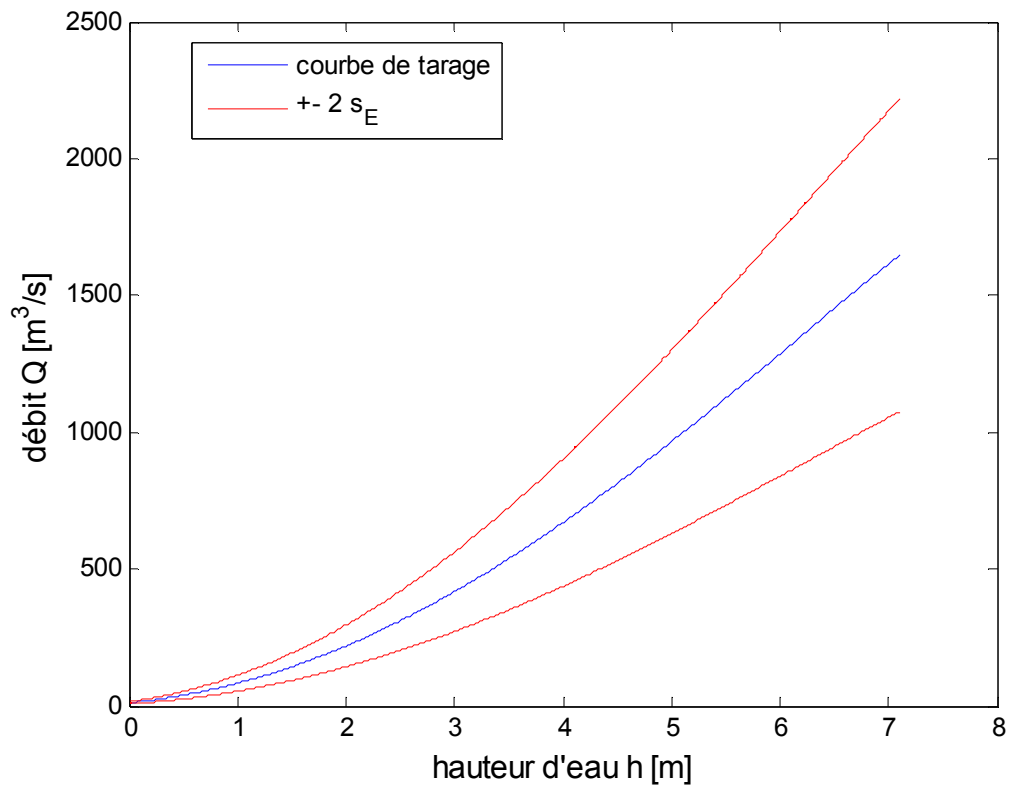


Figure 29: Erreur de pondération - intervalle de confiance à 95% pour la méthode de comparaison des débits mesurés et des débits calculés.

Le calcul de l'incertitude relative abouti à une valeur d'environ 17%.

iv. Synthèse des différentes approches

Les trois méthodes employées donnent des résultats similaires qui vont entre ± 10 et 20%. On peut donc choisir une incertitude relative de $\pm 15\%$.

b) STEP

D'après Luca Rossi (communications personnelles), les incertitudes des mesures des débits sont de l'ordre de 20%.

c) CHUV

D'après Luca Rossi (communications personnelles), les incertitudes des mesures des débits sont de l'ordre de 20%.

3.5 Erreur totale d'analyse (EA) : erreur des appareils de mesures

a) Revue littéraire

Pour ne pas trop encombrer le texte, les résultats de la revue de la littérature sont présentés en annexe sous forme de tableau (annexe 6.3 page 92).

De ces résultats, on tire les conclusions suivantes:

- Les incertitudes décroissent quand la concentration augmente et inversement. Cette observation est conforme à ce qui est généralement admis (Horwitz et al., 1980). Un exemple est donné pour la carbamazépine à la Figure 30. Elle a été construite sur la base des résultats obtenus par Htet Kyi Wynn lors d'un test de procédure analytique (APT 4).
- Pour une concentration similaire, les incertitudes augmentent si la matrice est très chargée. Par exemple, les incertitudes pour l'eau usée seront plus importantes que pour l'eau potable.
- Le nombre de mesures effectuées influence fortement l'incertitude étendue puisque lorsqu'il est faible, on utilise les coefficients de Student pour déterminer l'incertitude correspondante à un intervalle souhaité. De cette manière, lorsqu'on cherche l'incertitude d'un intervalle à 95% alors que seulement deux mesures sont disponibles, on doit multiplier l'incertitude par un facteur de 12.7.

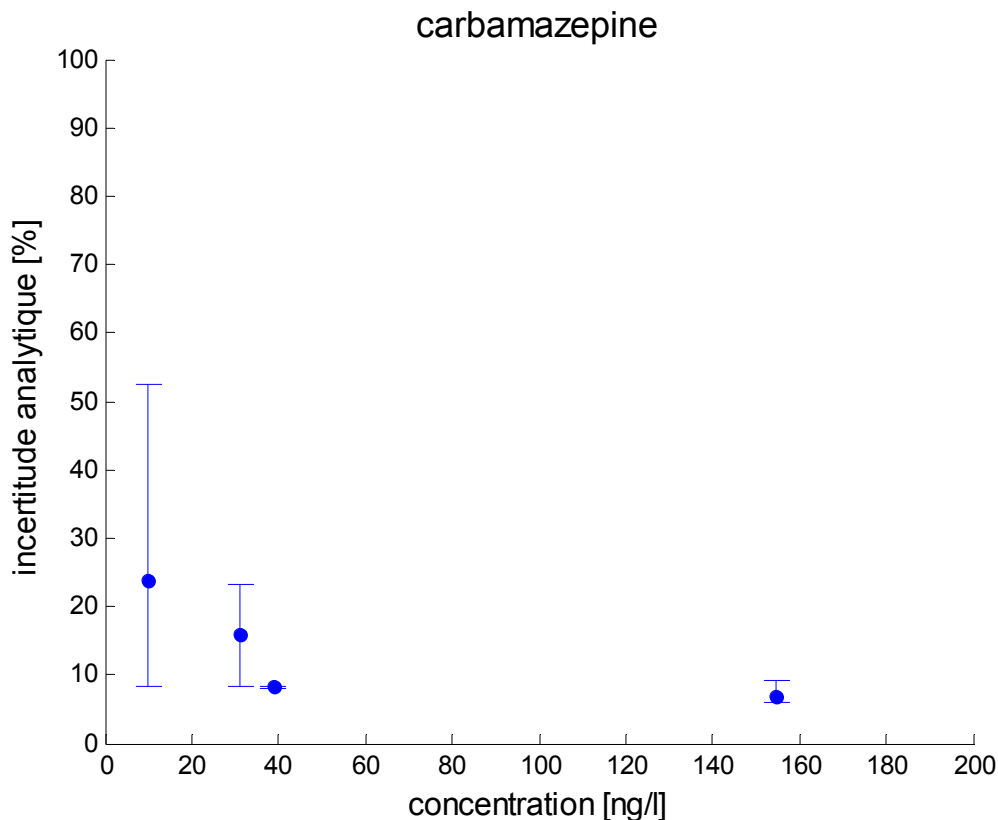


Figure 30: Erreur analytique - effet de la concentration (mesurée) sur l'incertitude analytique pour la carbamazépine.

b) Incertitudes appliquées au trois cas d'étude

En se basant sur les résultats obtenus à l'aide de différentes données et les conclusions tirées à la section précédente, les incertitudes suivantes ont été retenues pour les trois cas d'étude :

Micropolluant	Cas d'étude		
	Rhône	Entrée STEP	CHUV
Atrazine	30 % (E)	23 % (C)	30 % (E)
Benzotriazole	30 % (E)	15 % (C)	19% (C)
Carbamazépine	15 % (C)	3 % (C)	3 % (C)
Diclofénac	-	7 % (C)	15 % (C)
Mécoprop	50 % (E)	11 % (C)	27 % (C)
Mépvacaïne	39 % (C)	-	-
Paracétamol	-	30 % (E)	17 % (C)
Pymétrozine	7 % (C)	-	-
Sulfaméthoxazole	-	13 % (C)	10 % (C)

Tableau 25: Erreur analytique - incertitudes analytiques pour les trois cas d'étude. E = estimé, C = calculé.

c) Influence du nombre de mesures

Les résultats qui sont présentés ici sont construits à l'aide de mesures effectuées lors du test de procédure analytique (APT4). Cette expérience consistait à enrichir des échantillons d'eau milliQ à une concentration connue de micropolluant (30, 50, 100 et 300 [ng/L]). Les concentrations étaient ensuite mesurées 15 fois chacune.

La moyenne et l'écart-type sont calculés sur la base de 2, 3, etc., jusqu'à 15 mesures. L'ordre des mesures est susceptible de modifier les différents paramètres statistiques. En effet, si les premières mesures sont beaucoup plus faibles que les suivantes, la moyenne sera forcément plus basse, et vice-versa. Si les premières mesures sont plus dispersées que les suivantes, l'écart-type sera beaucoup plus important et vice-versa. Afin d'éviter de tirer des conclusions erronées découlant de la structure aléatoire des données, ces-dernières ont été mélangées aléatoirement 10 fois et, à chaque fois, les graphiques ont été analysés.

Les graphiques suivants donnent une idée générale du comportement de la concentration moyenne et de l'incertitude étendue.

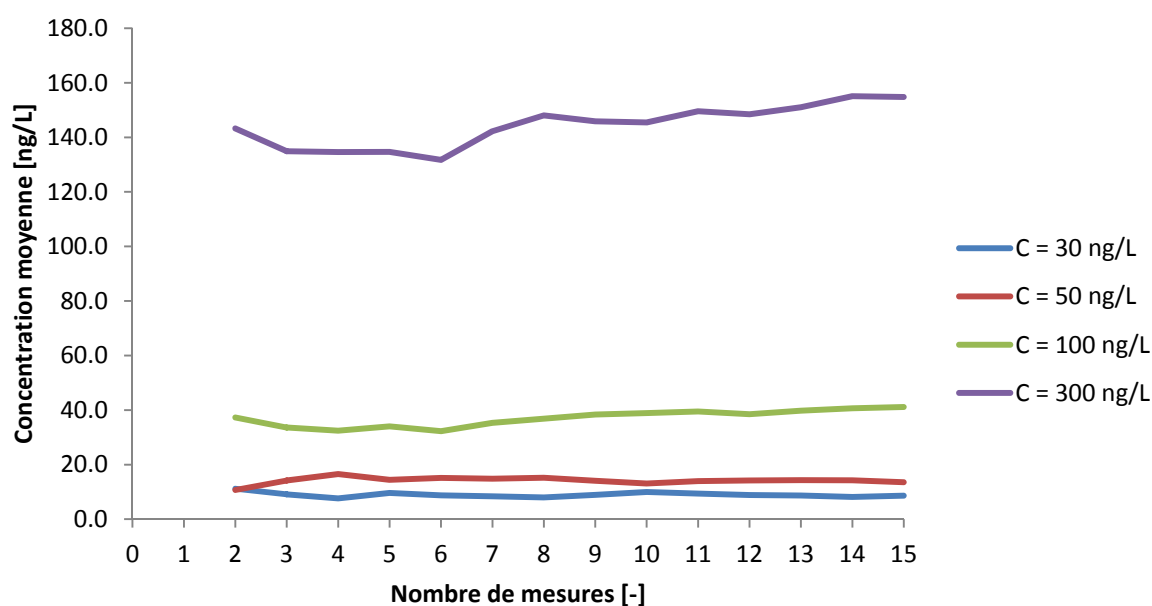


Figure 31: Erreur analytique - influence du nombre de mesures sur la concentration moyenne.

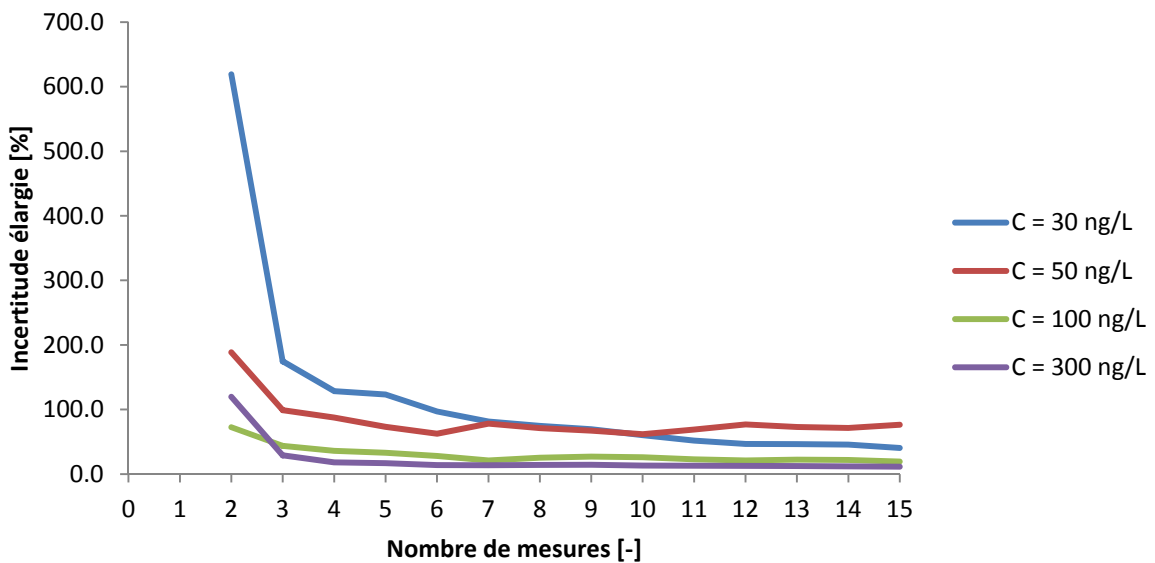


Figure 32: Erreur analytique - influence du nombre de mesures sur l'incertitude élargie (coefficient de Student), intervalle de confiance à 95%.

Des figures précédentes et des autres résultats obtenus, il ressort les points suivants :

- Les incertitudes augmentent lorsque la concentration diminue
- Les incertitudes sont spécifiques à un micropolluant
- Pour limiter les incertitudes, il est judicieux de faire au minimum 3 mesures (3 répliques) mais il semblerait plus sage d'en faire 4 ou 5. Au-delà, les mesures supplémentaires n'ont plus d'utilité.
- En général, la concentration moyenne est très vite stationnaire (après 2 ou 3 mesures).

Ces considérations s'appliquent pour la carbamazépine et le diclofénac, mesurés à l'aide d'un système LC/MS-MS. Pour d'autres substances et d'autres systèmes d'analyse, il serait judicieux de réaliser cette même expérience afin de définir le nombre de mesures qu'il serait judicieux de faire.

3.6 Erreur globale d'échantillonnage (EG)

Les résultats de cette partie sont présentés en lettre a). Les contributions relatives des différentes erreurs qui composent l'erreur globale d'échantillonnage sont exposées en lettre b). Ces deux parties sont ensuite commentées en lettre c).

a) Synthèse des erreurs et erreur globale d'échantillonnage

	Substance	ESP	EF	EPond	EM	EA	EG
Rhône	Atrazine	1.3%	0.0%	15%	20%	30.0%	39.1%
	Benzotriazole	1.3%	0.0%	15%	20%	30.0%	39.1%
	Carbamazépine	1.7%	2162.4%	15%	20%	15.0%	2162.6%
	Diclofénac	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mécoprop	1.6%	0.0%	15%	20%	50.0%	55.9%
	Mépipacaïne	1.7%	0.0%	15%	20%	39.0%	46.4%
	Paracétamol	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Pymétrozine	1.7%	1741.6%	15%	20%	7.0%	1741.8%
	Sulfaméthoxazole	NA	NA	NA	NA	NA	NA
STEP	Atrazine	0.2%	0.0%	20%	20%	23.0%	36.5%
	Benzotriazole	0.7%	0.0%	20%	20%	15.0%	32.0%
	Carbamazépine	0.1%	189.7%	20%	20%	3.0%	191.8%
	Diclofénac	0.2%	82.2%	20%	20%	7.0%	87.2%
	Mécoprop	2.6%	0.0%	20%	20%	11.0%	30.5%
	Mépipacaïne	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Paracétamol	0.0%	0.0%	20%	20%	30.0%	41.2%
	Pymétrozine	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Sulfaméthoxazole	1.3%	0.0%	20%	20%	13.0%	31.2%
CHUV	Atrazine	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Benzotriazole	0.4%	0.0%	20%	20%	19.0%	34.1%
	Carbamazépine	2.5%	106.1%	20%	20%	3.0%	109.9%
	Diclofénac	1.3%	212.1%	20%	20%	15.0%	214.5%
	Mécoprop	1.9%	0.0%	20%	20%	27.0%	39.1%
	Mépipacaïne	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Paracétamol	0.9%	0.0%	20%	20%	17.0%	33.0%
	Pymétrozine	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Sulfaméthoxazole	1.1%	0.0%	20%	20%	10.0%	30.0%

Tableau 26: Erreur globale d'échantillonnage et synthèse des différentes erreurs.

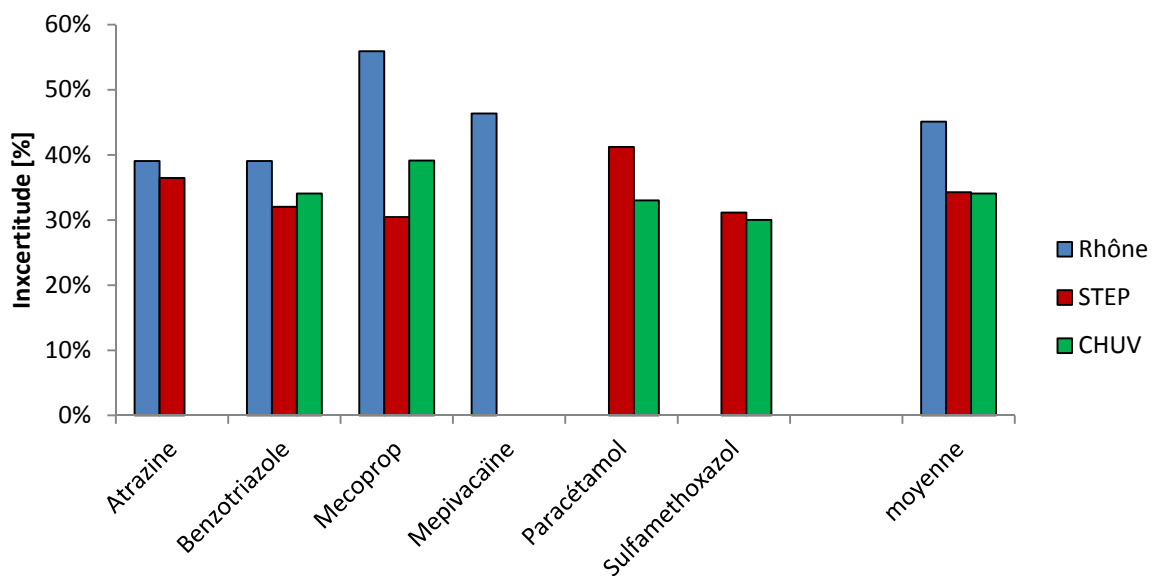


Figure 33: Erreur globale d'échantillonnage - micropolluants dissous.

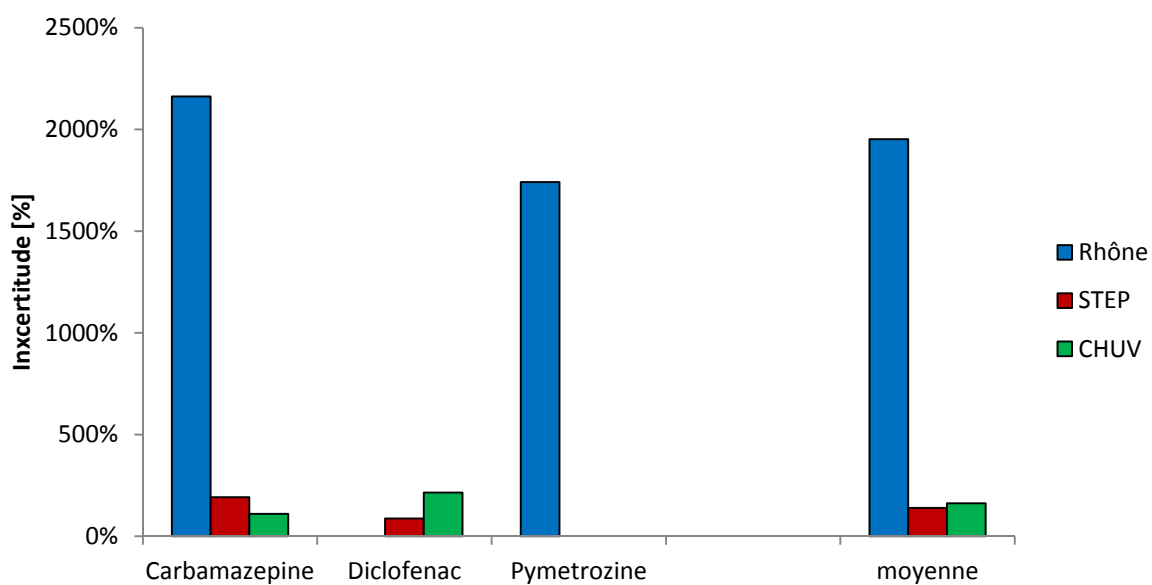


Figure 34: Erreur globale d'échantillonnage - micropolluants adsorbés.

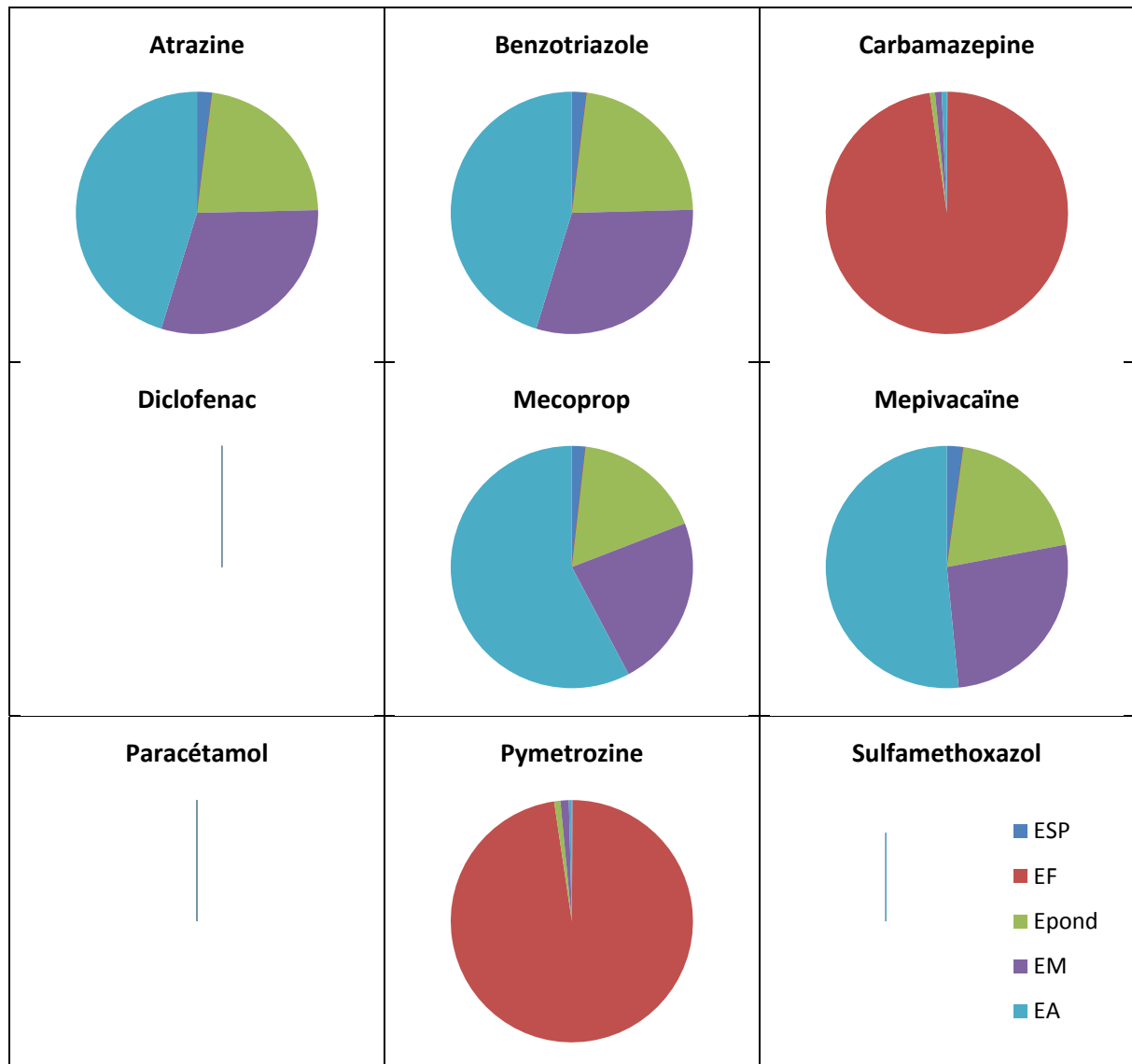
b) Contribution relative des diverses erreurs*i. Rhône*

Figure 35: Erreur globale d'échantillonnage - proportions relatives des diverses erreurs pour le Rhône.

ii. STEP

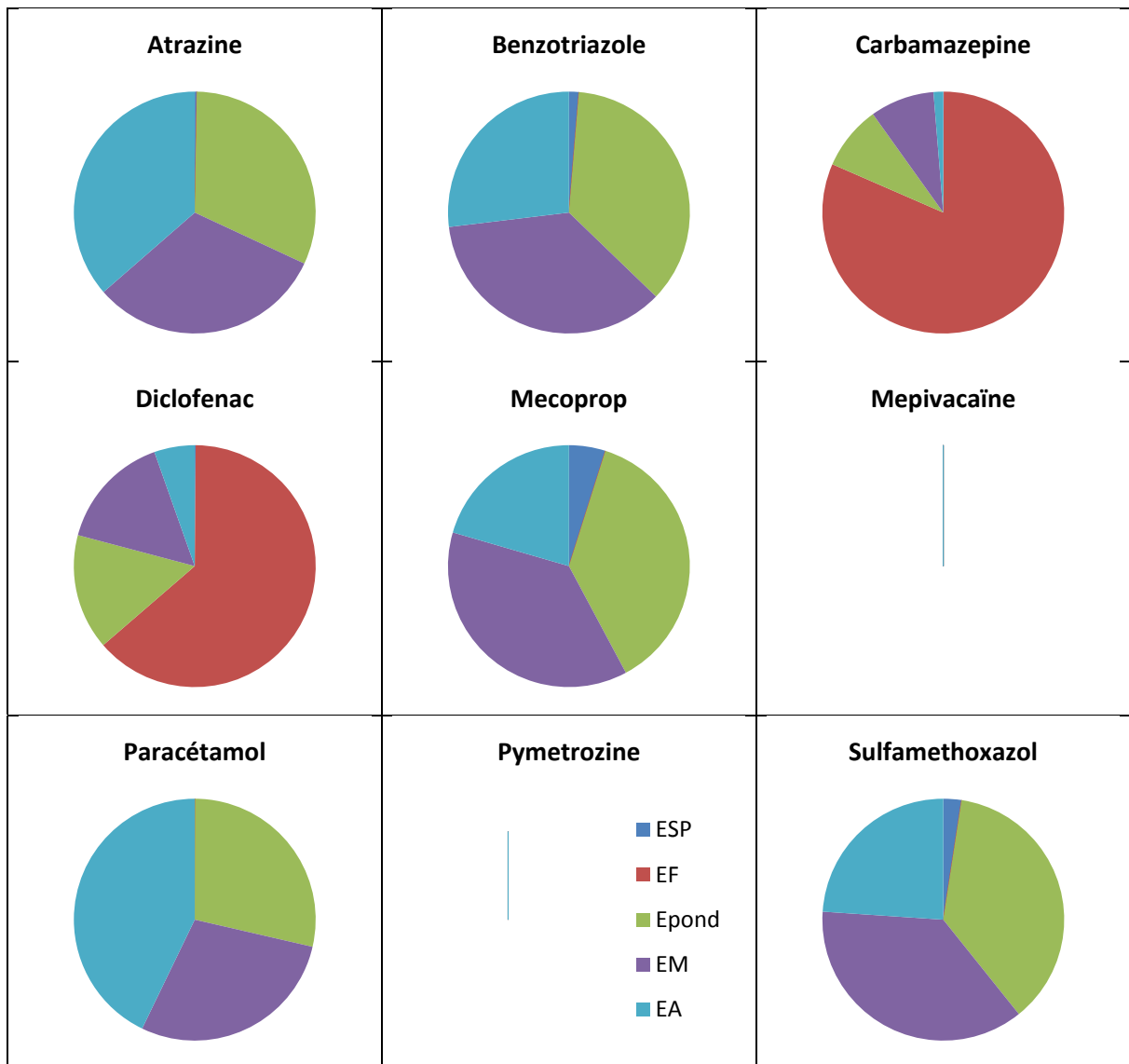


Figure 36; Erreur globale d'échantillonnage - proportions relatives des diverses erreurs pour la STEP.

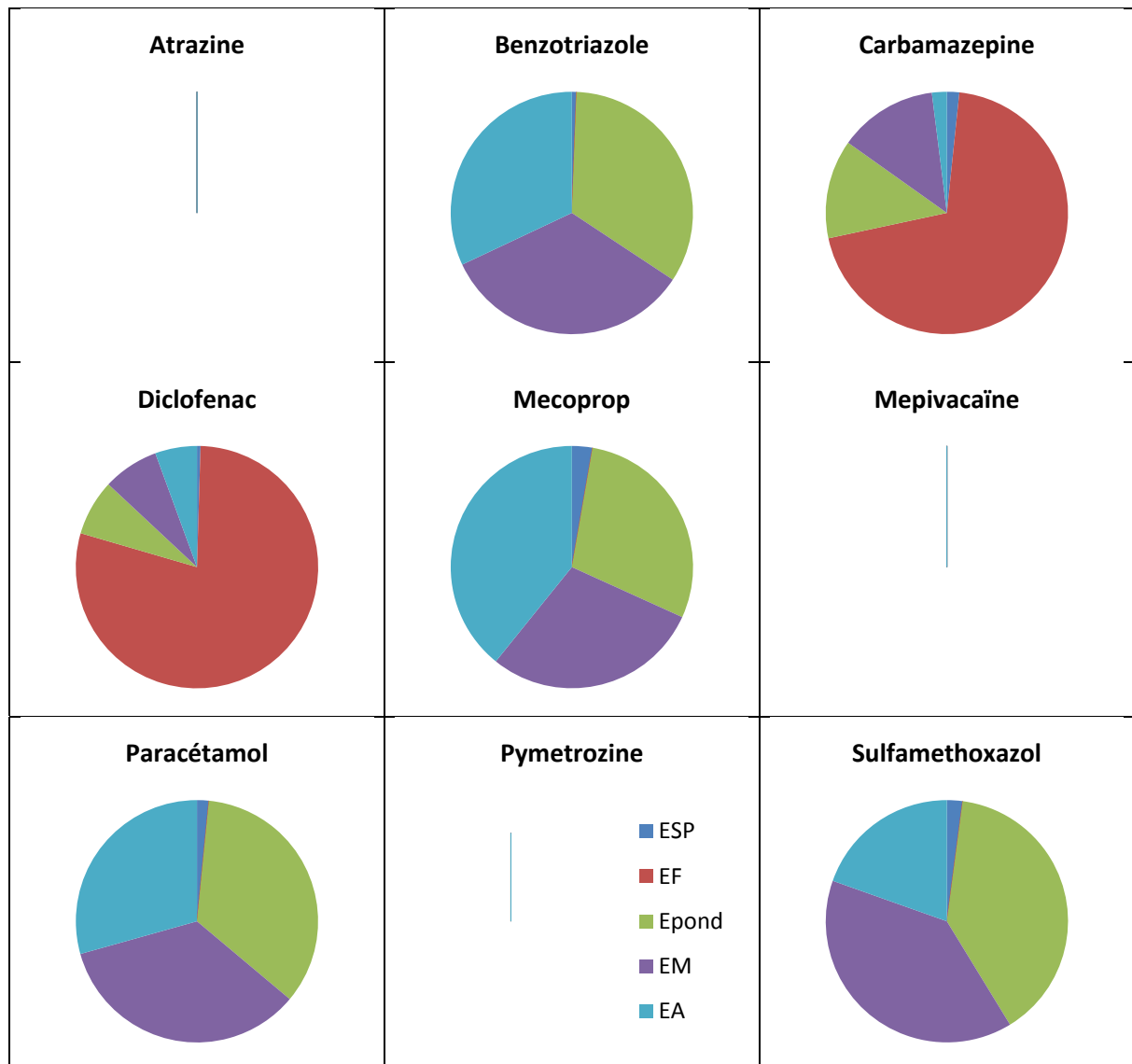
iii. CHUV

Figure 37: Erreur globale d'échantillonnage - proportions relatives des diverses erreurs pour le CHUV.

c) Comparaison des résultats

En analysant les résultats de l'erreur globale d'analyse (Tableau 26, Figure 34 et Figure 35 aux pages 59 et 60), il vient que:

Pour les micropolluants adsorbés, l'erreur globale d'échantillonnage est très importante. Elle est de l'ordre de 2'000 % pour le Rhône, 140 % pour la STEP et 160% pour le CHUV. Ces erreurs sont très importantes à cause de l'erreur fondamentale (EF) très élevée. Elle est très élevée car les volumes de prélèvements sont faibles. C'est d'ailleurs pour cela que les erreurs globales d'échantillonnage du Rhône sont aussi élevées et très supérieures à celles de la STEP et du CHUV (volume de prélèvements de 2 ml pour le Rhône contre 250 ml pour la STEP et le CHUV). Néanmoins, si les volumes de prélèvements étaient les mêmes, l'erreur globale d'échantillonnage serait tout de même plus importante pour le Rhône car les concentrations sont plus faibles (ce qui accroît l'invariant d'hétérogénéité IHL). De manière générale, plus l'effet de dilution est important, plus l'erreur globale d'échantillonnage est élevée. Ainsi, si le débit est inversement proportionnel à la concentration alors l'erreur d'échantillonnage est très élevée avec des débits forts et bien plus faible pour des petits débits.

Pour les micropolluants dissouts, l'erreur globale d'échantillonnage moyenne est de l'ordre de 35 % pour la STEP et le CHUV. Pour le Rhône, elle vaut environ 45%. Elle est un peu plus importante car les erreurs globales d'analyse sont plus élevées du fait des concentrations plus faibles. Pour des micropolluants précis, les différences observées sont le fait de l'erreur d'analyse. En effet, d'une part, l'erreur de sélection ponctuelle et l'erreur fondamentale sont négligeables. Et d'autre part, les erreurs de matérialisation et de pondération sont identiques pour les trois cas d'étude (sauf pour le Rhône où l'erreur de matérialisation est de 15% au lieu de 20%).

En s'intéressant maintenant à la contribution relative de chaque erreur à l'erreur globale d'échantillonnage (Figure 35, Figure 36 et Figure 37 des pages 61 à 63), il faut noter que:

Pour les micropolluants adsorbés, l'erreur commise dépend majoritairement de **l'erreur fondamentale (EF)** et donc aux volumes de prélèvement et de manipulations en laboratoire trop faibles. Pour le Rhône, elle contribue à la totalité de l'erreur globale d'échantillonnage.

Pour les micropolluants dissouts, l'erreur fondamentale (EF) est négligeable.

Dans tous les cas, **l'erreur de sélection ponctuelle (ESP)** est minime et ne contribue pas à l'erreur globale d'échantillonnage. Cette conclusion dépend toutefois largement de l'hypothèse qui est faite concernant les concentrations et le débit (transformation des données de débits en concentration).

Pour les micropolluants dissouts dans le Rhône, les contributions **des erreurs de pondération (EPond) et de matérialisation (EM)** contribuent chacune à hauteur de 20 à 25% de l'erreur globale d'échantillonnage. **L'erreur totale d'analyse (EA)** est responsable de 50% de l'erreur globale d'échantillonnage. Cela vient des concentrations plus faibles qui provoquent des incertitudes plus importantes.

Pour les micropolluants dissouts à la STEP et au CHUV, les contributions des trois erreurs restantes (erreur de pondération, erreur de matérialisation et erreur totale d'analyse) sont similaires et contribuent pour environ le tiers de l'erreur totale d'échantillonnage.

3.7 Propagation de l'incertitude: incertitudes sur les charges en polluants

Le tableau suivant présente les incertitudes calculées pour les charges en polluants. Ces résultats ne sont pas commentés dans le détail car, hormis le fait qu'ils soient légèrement plus élevés, ils sont semblables à ceux présentés pour l'erreur globale d'échantillonnage. Il est tout de même bon de noter que les résultats pour la méthode de propagation des erreurs maximales fournissent des résultats plus importants que pour la méthode de propagation de la variance (ce qui est conforme aux attentes).

	Substance	Méthode de propagation	
		Erreur maximale	Variance
Rhône	Atrazine	54.1%	42.2%
	Benzotriazole	54.1%	41.8%
	Carbamazépine	2177.6%	2162.6%
	Diclofénac	NA	NA
	Mécoprop	70.9%	57.9%
	Mépipivacaïne	61.4%	48.7%
	Paracétamol	NA	NA
	Pymétrozine	1756.8%	1741.9%
	Sulfaméthoxazole	NA	NA
STEP	Atrazine	56.5%	41.6%
	Benzotriazole	52.0%	37.8%
	Carbamazépine	211.8%	192.8%
	Diclofénac	107.2%	89.4%
	Mécoprop	50.5%	43.2%
	Mépipivacaïne	NA	NA
	Paracétamol	61.2%	45.8%
	Pymétrozine	NA	NA
	Sulfaméthoxazole	51.2%	35.7%
CHUV	Atrazine	NA	NA
	Benzotriazole	54.1%	39.5%
	Carbamazépine	129.9%	116.0%
	Diclofénac	234.5%	205.5%
	Mécoprop	59.1%	53.1%
	Mépipivacaïne	NA	NA
	Paracétamol	53.0%	38.6%
	Pymétrozine	NA	NA
	Sulfaméthoxazole	50.0%	35.6%

Figure 38: Incertitudes sur les charges en polluants.

3.8 Réduction des incertitudes

Il est possible de réduire les incertitudes sans pour autant devoir acheter du nouveau matériel onéreux à condition que l'erreur de sélection ponctuelle et/ou l'erreur fondamentale soient des composantes importantes de l'erreur globale d'échantillonnage. C'est le cas pour les micropolluants adsorbés où l'erreur fondamentale représente la quasi totalité de l'erreur globale d'échantillonnage. Pour l'erreur de matérialisation, il faudrait réaliser des expériences pour mieux l'estimer et voir quelles actions permettraient de la réduire. Pour les autres erreurs, la diminution des incertitudes demande l'acquisition ou le développement de technologies plus précises.

a) Diminution de l'erreur de sélection ponctuelle (ESP): augmenter de la fréquence d'analyse

Comme, d'une part, la contribution de l'erreur de sélection ponctuelle est minime et d'autre part, l'analyse variographique n'est pas basée directement sur des mesures de concentration (mais sur une transformation de données), il n'est pas utile de chercher à optimiser la fréquence d'analyse.

b) Diminution de l'erreur fondamentale (EF): augmenter le volume de prélèvement

i. Coûts de la préparation de l'échantillon en laboratoire

Dans les points suivants, les coûts de préparation d'un échantillon en laboratoire seront utilisés, ils sont donc présentés ici. La préparation inclut la dilution à l'eau d'Evian, l'acidification, la préfiltration à 25 µm et la filtration à 0.45 µm.

La grille de prix (Tableau 27) a été construite sur la base du prix du matériel utilisé par le laboratoire ECOL en 2011 (présenté en annexe). Les deux tranches salariales proposées (technicien et doctorant) correspondent à des salaires annuels moyens pratiqués dans l'industrie chimique suisse et à l'EPFL. Ils sont les suivants :

- Salaire brut d'un technicien de l'industrie chimique en suisse selon Office Fédérale de la Statistique (OFS, 2009), soit 90'000 [chf].
- Salaire brut d'un doctorant à l'EPFL selon le site web des Ressources Humaine de l'EPFL (EPFL, 2011), soit 55'000 [chf].

Cette grille tient compte uniquement des charges salariales et des consommables car les autres charges (amortissement du matériel, électricité, nettoyage) sont négligeables en comparaison (attention, il s'agit de la préparation de l'échantillon et non de son analyse!). On ne tient pas non plus compte des coûts de la dernière filtration à la seringue et au disque filtrant car elle est utilisée lors de la mise en vial. Ainsi, ces coûts changent uniquement si on augmente le nombre de répliques.

Les coûts augmentent si l'eau est chargée car il faut plus la filtrer. On considère un temps de mise en place du matériel de 5 minutes et une durée de 10 minutes pour préparer 200 ml d'échantillon.

Volume à traiter [ml]	Technicien			Doctorant		
	Rivière/Lac	Sortie STEP	Entrée STEP	Rivière/Lac	Sortie STEP	Entrée STEP
200	12.50	14.70	15.35	8.30	10.50	11.15
400	21.50	25.85	27.10	14.45	18.80	20.05
600	30.40	36.95	38.85	20.55	27.10	29.00
1000	48.25	59.15	62.30	32.85	43.75	46.90
2000	92.85	114.65	121.05	63.40	85.20	91.60
4000	182.20	225.80	238.50	124.70	168.30	181.00

Tableau 27: Coûts de préparation des échantillons. La préparation inclut la dilution à l'eau d'Evian, l'acidification, la préfiltration à 25 µm et la filtration à 0.45 µm. La filtration au disque filtrant n'est pas prise en compte car elle intervient lors de la mise en vial pour l'analyse et varie en fonction du nombre de répliques souhaité.

Ces coûts sont linéaires:

$$C = a \cdot V_a + b$$

Où C est le coût de préparation du volume V_a et a, b les coefficients d'ajustement en fonction du type d'eau et de la tranche salariale de l'employé. Ils sont exprimés respectivement en [chf], [l], [chf/l] et [chf].

Type d'eau	Salaire	a [chf/l]	b [chf]
Rivière/Lac	Technicien	44.65	3.60
Sortie STEP		55.55	
Entrée STEP		58.70	
Rivière/Lac	Doctorant	30.60	2.20
Sortie STEP		41.50	
Entrée STEP		44.70	

Tableau 28: Coûts de préparation des échantillons. Coefficients linéaires.

Le coefficient b correspond aux frais fixes, à savoir la mise en place du matériel de laboratoire. Le coefficient a correspond au prix de préparation par litre d'échantillon. Ainsi, un échantillon de sortie de STEP préparé par un doctorant revient à 41.50 francs par litre auxquels s'ajoutent 2.20 francs de frais fixes.

ii. Conditions pour minimiser l'incertitude

Théoriquement, l'erreur serait minimale si toutes les conditions suivantes sont remplies : les prises de l'échantillonneur sont les plus grandes possibles, elles sont directement utilisées pour réaliser l'échantillon composite et la totalité de l'échantillon composite est préparée (dilution, acidification, filtration). Il est clair que cette méthode est envisageable seulement pour des échantillons de faible masse.

Le graphique suivant montre l'incertitude et les coûts engendrés lorsque les conditions précédentes sont satisfaites pour un volume de prise donné. Il s'agit de l'incertitude minimale, au dessous de laquelle on ne peut pas descendre!

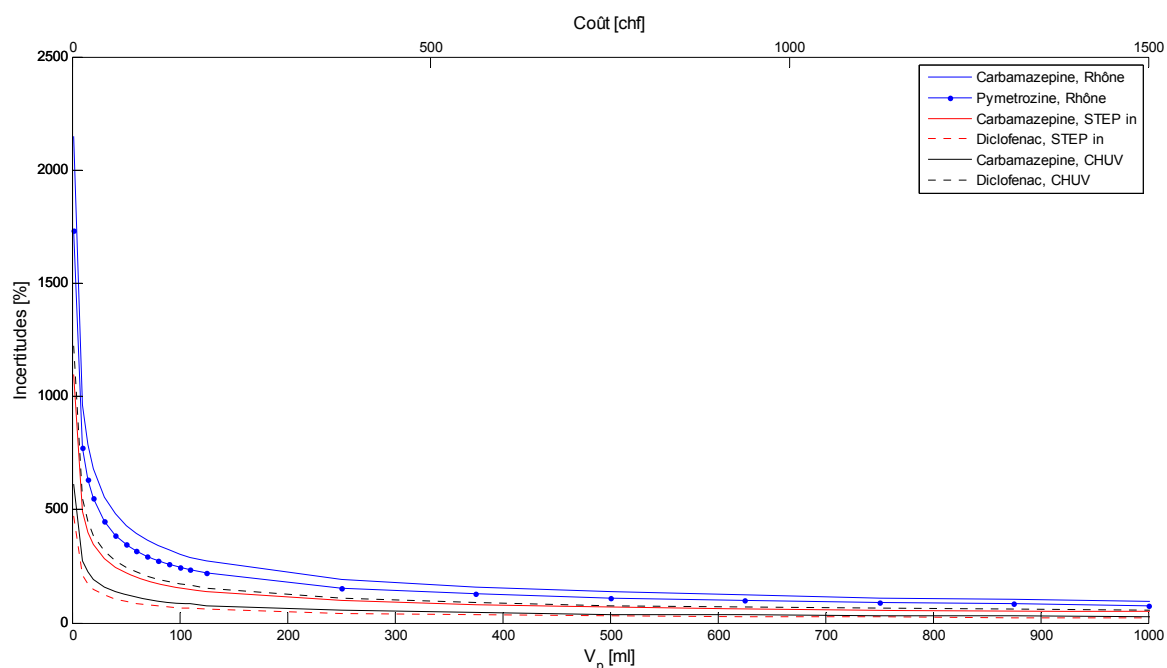


Figure 39: Erreur fondamentale - coût théorique de l'incertitude minimale.

Pour un micropolluant donné et si le diamètre des plus grosses particules est semblable (c'est le cas pour les trois cas étudiés), plus l'effet de dilution est marqué, plus l'incertitude est élevée. Ainsi, plus on échantillonne proche de la source, moins on commet d'erreur.

iii. Potentiel de réduction sans changer de système

En s'intéressant maintenant au système utilisé actuellement (sans changer le volume de prise), il est possible de voir dans quelle mesure l'incertitude peut être réduite (en remplissant les conditions présentées à la section précédente). Les résultats sont présentés dans le Tableau 29.

Echelle	Substance	I _{HL} [ml]	V _{pompe} [ml]	V _{prise} [ml]	V _{EC} [ml]	V _A [ml]	Incertitude totale [%]	Incertitude min [%]
Rhône	carbamazépine	925	2000	2	-	200	2162.4	2151.7
	pymétrozine	600	2000	2	-	200	1741.6	1732.9
STEP	carbamazépine	240	-	250	1000	200	189.7	98.0
	diclofénac	45	-	250	1000	200	82.2	42.4
CHUV	carbamazépine	75	-	250	1000	200	106.1	54.8
	diclofénac	300	-	250	1000	200	212.1	109.5

Tableau 29: Erreur fondamentale - potentiel de réduction de l'incertitude sans changer de système de prélèvement. V_{pompe}, V_{prise}, V_{EC} et V_A correspondent au volume pompé, au volume de prélèvement, au volume de l'échantillon composite et au volume stabilisé.

L'incertitude minimale correspond à l'incertitude lorsque la seule erreur commise intervient lors du prélèvement (implicitement, cela revient à considérer que la composition de l'échantillon est faite directement par le préleveur et que la totalité de l'échantillon composite est préparée).

Pour le Rhône, l'incertitude relative dépend tellement de la réduction lors du prélèvement par l'échantillonneur que la préparation de la totalité de l'échantillon ne permet pas de réduire l'incertitude de manière significative! Par contre pour la STEP et le CHUV, il est possible de réduire de moitié l'incertitude sans changer le volume de la prise. Le coût de ces mesures pour un échantillon serait de 110 francs pour le Rhône et de 340 francs pour la STEP et le CHUV (salaires et consommables).

Pour le Rhône, une réduction de l'incertitude passera par une augmentation du volume de prélèvement. Si on veut garder le système actuel (bouteille de 2 litres analysée tous les 14 jours), cela passe par une modification de la fréquence de prélèvement qui induira une erreur de sélection ponctuelle plus importante. On cherchera donc à optimiser le couple volume de prise et la fréquence d'échantillonnage. Ces résultats sont présentés dans la partie 3.8 c à la page 73.

iv. Suppression d'une étape de réduction

Comme exposé plus haut, il serait intéressant que les volumes de prélèvement correspondent aux volumes utilisés pour réaliser l'échantillon composite. De cette manière, on élimine une source d'erreur puisqu'on réalise seulement deux réductions de volume au lieu de trois. La figure suivante montre l'effet d'une telle mesure pour un micropolluant dont l'invariant d'hétérogénéité IH_L vaut 600 [ml].

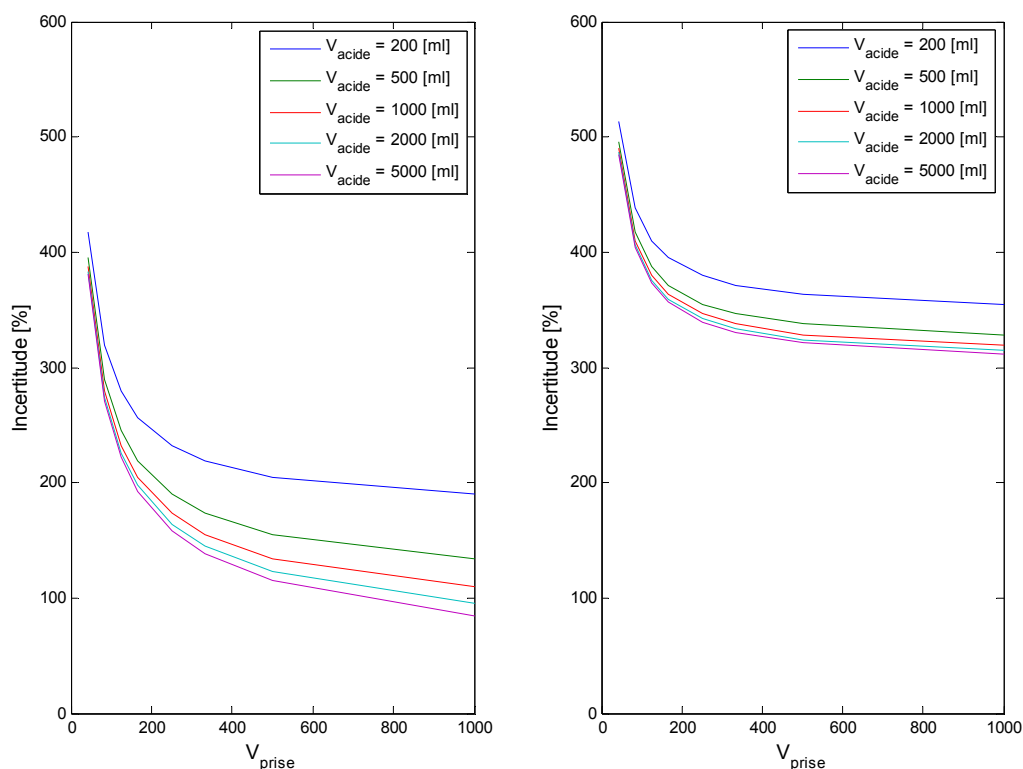


Figure 40: Erreur fondamentale - effet de la suppression d'une étape de réduction du volume. A gauche: sans l'étape de composition de l'échantillon (2 étapes). A droite: avec l'étape de composition d'un échantillon composite de 1000 [ml] (3 étapes).

L'incertitude diminue d'entre 100 et 200 % (diminution moyenne de 160%). Cette figure est valable quelque soit l'invariant d'hétérogénéité à condition d'adapter l'incertitude (les courbes gardent la même forme, seule les valeurs de l'axe des ordonnées changent). Sans tenir compte de la valeur de l'invariant, on assiste donc à une réduction de l'incertitude comprise entre 1/5 et 2/3.

v. Optimisation des volumes d'échantillonnage pour la STEP et le CHUV

Optimisation des volumes de prise et d'échantillon composite

On commence par optimiser les deux premières réductions de volume (prélèvement et composition de l'échantillon), c'est-à-dire qu'on cherche l'incertitude résultante pour différents volumes de prise et d'échantillon composite. La figure suivante présente les résultats obtenus lorsqu'on cherche à faire un échantillon composite journalier, à l'aide de 24 prises (1 prise par heure). Les bouteilles de l'échantillonneur sont remplies complètement. Ainsi, pour un volume de prise de 250 ml, 6 bouteilles seront remplies alors que pour un volume de prise de 1 litre, 24 bouteilles seront remplies.

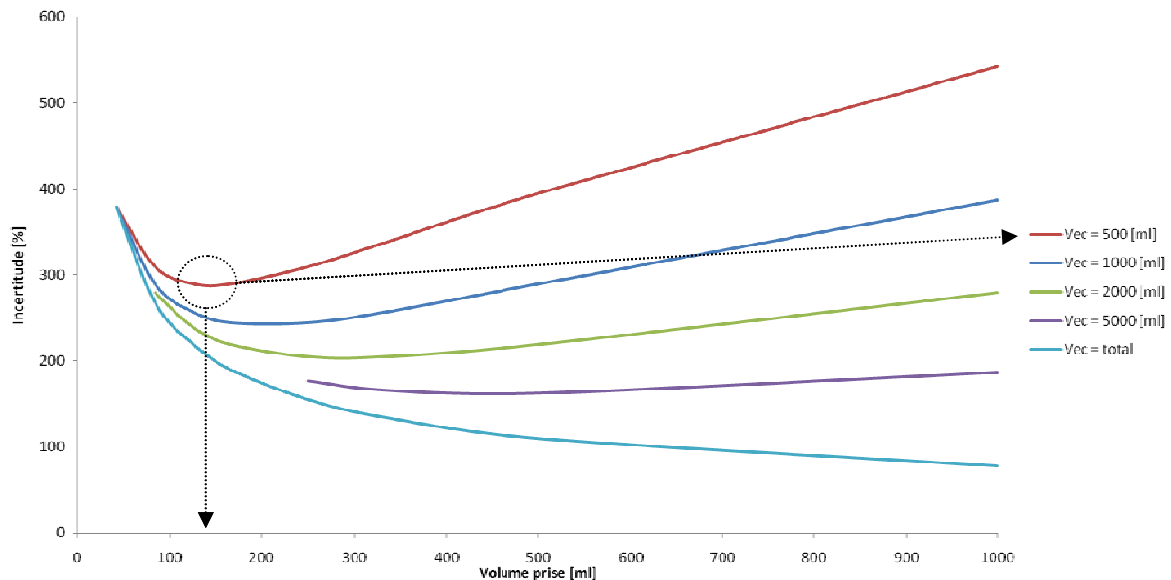


Figure 41: Erreur fondamentale - incertitudes en fonction du volume de prise et du volume de l'échantillon composite. Les flèches en trait-tillés montrent comment trouver le couple volume de prise et volume d'échantillon composite optimal (pour un volume d'échantillon composite fixé). La courbe turquoise indique l'incertitude minimale, soit quand on mélange la totalité des prises pour réaliser l'échantillon composite.

On voit que, pour un volume de prise fixe, plus le volume de l'échantillon composite augmente, plus l'incertitude diminue. Par contre, l'inverse n'est pas vrai car plus le volume de prise est important, plus on dispose de bouteilles et il est impératif de sélectionner un volume plus petit pour réaliser l'échantillon composite.

On voit bien qu'il existe un optimum pour chaque couple (voir Figure 41). Cette optimum est constant quelque soit l'invariant d'hétérogénéité car il est inversement proportionnel à la variance de l'erreur fondamentale (carré de l'incertitude). On a donc juste un décalage des courbes vers le haut (I_{H_L} plus important) ou vers le bas (I_{H_L} plus faible)

Grâce à ces graphiques, on peut trouver le compromis optimum (incertitude minimale) entre le volume de prélèvement de l'échantillonneur et le volume de l'échantillon composite réalisé après coup. En reportant ces résultats sur la Figure 42, on voit que le volume de prise est très linéaire en dessous de 4 litres d'échantillon composite. Il se stabilise aux alentours de 450 [ml] pour les échantillons composites plus importants. On peut donc donner les recommandations suivantes :

En dessous de 4 litres, on utilisera la relation simplifiée suivante :

—

Où V_p est le volume de prélèvement de l'échantillonneur en [ml] et V_{EC} le volume de l'échantillon composite en [ml].

Au dessus de 4 litres, puisqu'une bouteille fait 1 litre, il semble judicieux de choisir :

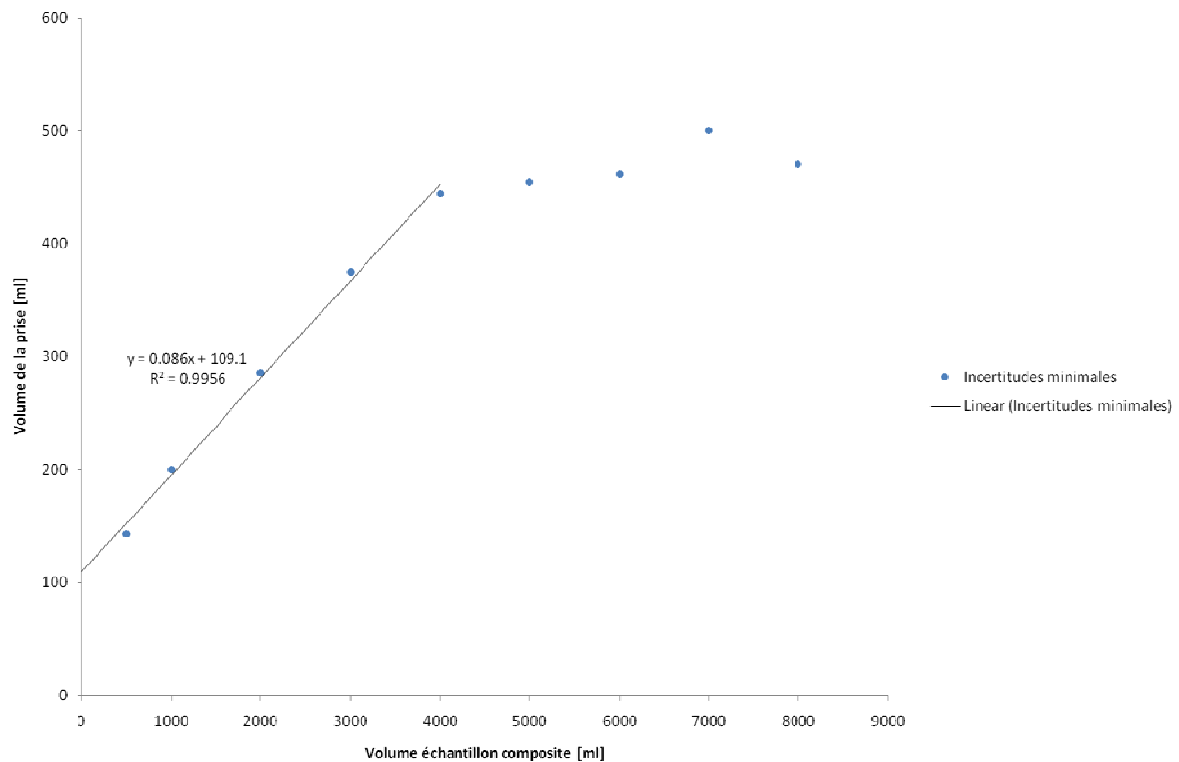


Figure 42: Erreur fondamentale - optimum entre le volume de prise et le volume de l'échantillon composite.

Optimisation du volume d'acidification

En se basant sur les considérations abordées dans la partie précédente, il est maintenant possible de définir quelle sera l'incertitude correspondant à l'erreur fondamentale en analysant l'effet du volume préparé pour l'analyse. La Figure 43 montre la relation entre l'incertitude et les coûts en fonction du volume préparé V_a pour un volume d'échantillon composite (V_E) de 3 litres. En-dessous de 3 litres l'incertitude augmente fortement alors qu'au-dessus elle n'est plus tellement réduite (voir les graphiques à l'annexe 6.5 page 96).

Il permet de définir l'incertitude liée à la stratégie d'échantillonnage et son coût. Sur la Figure 43, on distingue un optimum aux alentours de 50 francs pour une incertitude de 150%. Pour moins de 50 francs, l'incertitude augmente très rapidement, alors que pour plus de 50 francs, elle diminue beaucoup plus lentement. Ainsi, pour un micropolluant dont IHL vaut 600 ml, l'optimum est atteint lorsqu'un volume de prise de 450 ml est prélevé. A partir de ces prélèvements, un échantillon de 3 litres est recomposé. De ces 3 litres, 1 litre sera préparé (dilution, acidification et filtration).

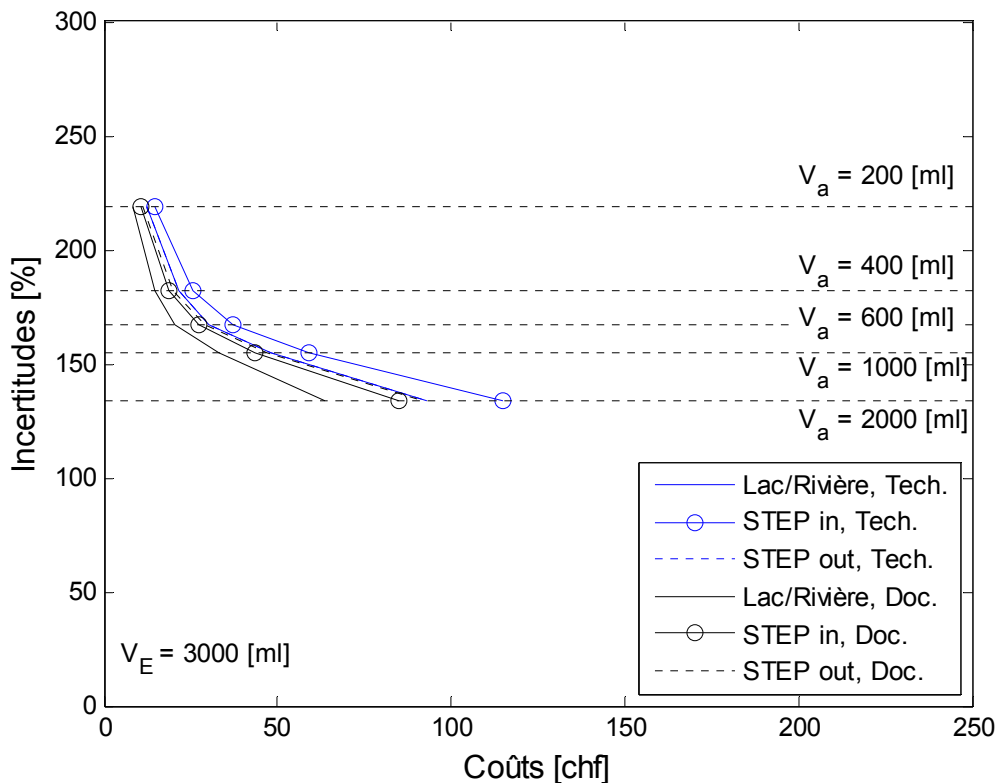


Figure 43: Réduction de l'incertitude de l'erreur fondamentale pour un polluant dont IHL = 600 ml].

c) Optimisation du couple volume de prélèvement et fréquence d'échantillonnage pour le Rhône

Si on considère que la capacité de l'échantillonneur est fixe (2 litres), alors on peut chercher le couple fréquence d'échantillonnage et volume de prélèvement qui minimise l'erreur globale d'échantillonnage. La Figure 44 présente l'effet d'une augmentation du volume de prélèvement pour le Rhône, sans changer le volume final de l'échantillon composite. Une augmentation de volume entraîne donc une diminution de la fréquence d'échantillonnage. En d'autres termes, la réduction de l'erreur fondamentale induit l'augmentation de l'erreur de sélection ponctuelle.

Pour un micropolluant adsorbé, comme l'erreur fondamentale est beaucoup plus importante que l'erreur de sélection ponctuelle, l'erreur globale d'échantillonnage diminue fortement car l'augmentation de l'erreur de sélection ponctuelle est largement compensée par la réduction de l'erreur fondamentale.

Pour les micropolluants dissouts, les erreurs fondamentales sont entre 10 et 50 fois plus faibles que l'erreur de sélection ponctuelle pour un volume de 2 ml. Ainsi, l'augmentation du volume de prélèvement provoque une augmentation de l'erreur globale d'échantillonnage. On note toutefois une forme de "S" aplati (courbe rouge de la Figure 44). En dessous de 50 ml, les autres erreurs (matérialisation, pondération, analyse) contribuent beaucoup plus à l'erreur globale d'échantillonnage. L'augmentation de l'erreur de sélection ponctuelle n'a donc pas beaucoup d'influences. Entre 50 et 125 ml, elle contribue autant que les autres erreurs. Au-delà de 125 ml, elle devient la source majeure de l'erreur globale d'échantillonnage.

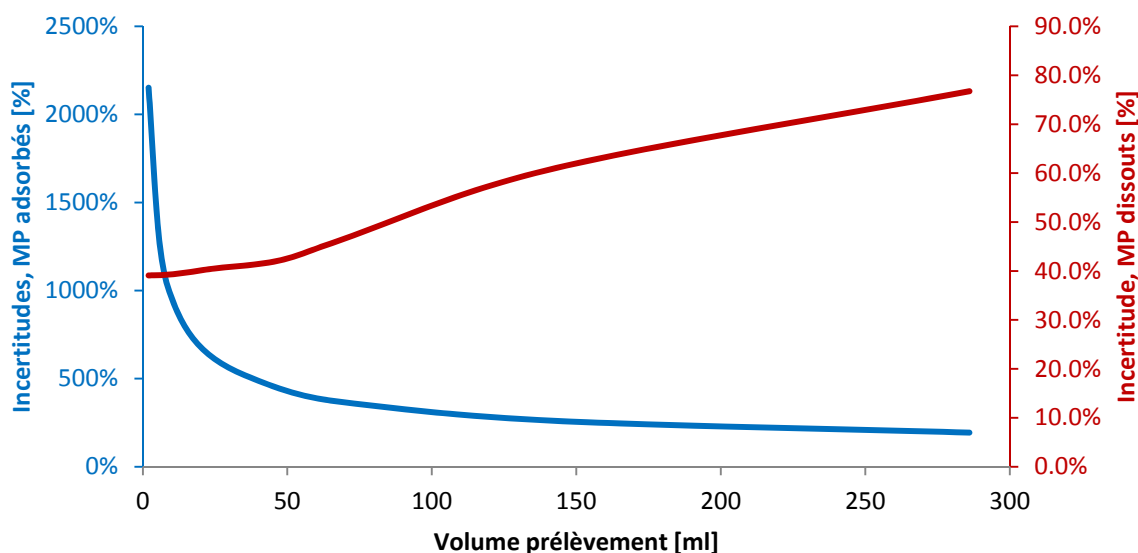


Figure 44: Erreur globale d'échantillonnage - effet de l'augmentation du volume de prélèvement pour un micropolluant adsorbé (carbamazépine) et dissout (benzotriazole) dans le Rhône.

Grâce à cette courbe, il est possible de sélectionner un volume de prélèvement qui maximise la qualité de données des micropolluants adsorbés, dissouts ou les deux.

Si on souhaite faire un seul échantillon pour tous les micropolluants, un volume de prélèvement de 50 ml (environ 3 prises par jour) semble être un bon compromis puisqu'en-dessous l'incertitude pour les micropolluants dissouts augmente très peu (elle passe de 39 % à 42 %). Cela permet par contre de diminuer l'incertitude pour les micropolluants adsorbés de près de 1'700 % (l'incertitude passe de 2'150 % à 450 %)! Une fois encore, ces conclusions ne sont valides que si les concentrations varient de la même manière que le débit. Si les concentrations varient plus abruptement, l'erreur de sélection ponctuelle sera plus importante.

Il pourrait être bénéfique de récolter deux échantillons au lieu d'un seul: Un échantillon pour les micropolluants dissouts avec une fréquence d'échantillonnage élevée et un volume de prise faible. Un autre pour les micropolluants adsorbés avec une fréquence d'échantillonnage faible et un volume de prise élevé.

3.9 Influences des paramètres environnementaux

a) Concentration et débit

Les concentrations très faibles sont problématiques pour deux raisons principales. D'une part, la variation des concentrations en micropolluants sont plus importantes (écart-type relatif plus élevé, on parle d'hétéroscédasticité de la variance). Cela provoque des incertitudes analytiques plus élevées, tout comme les incertitudes liées à la fréquence de prélèvements (incertitudes plus importantes pour une même fréquence de prélèvement). D'autre part, les limites de détection et de quantification des appareils de mesures peuvent donner lieu à des valeurs manquantes (incertitudes plus élevées lors du traitement de telles informations). C'est notamment le cas du Rhône puisque les concentrations sont souvent en-dessous des limites de quantification ou de détection.

Le débit (échelle) n'influence l'incertitude que dans la mesure où il influence la concentration. De manière générale, il faudrait étudier plus en détails les relations qui lient la concentration au débit pour pouvoir affirmer que le débit à un impact direct sur les incertitudes d'échantillonnage. Voici quelques considérations intéressantes:

Pour les polluants dont la variation ne dépend pas des précipitations, les incertitudes seront plus faibles par temps sec. En effet, puisqu'il y a moins d'eau, les concentrations sont plus importantes et les incertitudes amoindries. C'est le cas par exemple des rejets industriels dans un cours d'eau.

Pour les polluants dont la concentration dépend de la pluie (lessivage des pesticides du sol, décrassage des égouts par la pluie, lessivage des façades et des routes, etc.). Il est plus difficile de tirer une conclusion. En général, les événements pluvieux déclenchent les pics de pollution. Cela induit une augmentation de la concentration (et une réduction de l'incertitude). Mais il est aussi possible que l'augmentation de la concentration soit compensée, voire supplantée par l'augmentation du débit.

En milieu urbain, les précipitations peuvent être couplées ou remplacées par l'utilisation des ressources hydriques.

Les incertitudes seront aussi influencées si l'écoulement et/ou les rejets de micropolluants présentent des variations saisonnières importantes. Par exemple, pour les pesticides dans le Rhône on peut s'attendre à des incertitudes bien plus faibles si les mesures sont faites juste après un orage pendant la période d'épandage (débit faible en printemps/été et substances lessivées).

Il serait envisageable de construire ou d'utiliser un modèle hydrologique pour voir dans quelle mesure les incertitudes sont influencées par la pluie, la fonte des neiges et les variations saisonnières des rejets et des écoulements.

b) Diamètre

Le diamètre effectif des particules est d'une importance majeure pour l'évaluation de l'erreur fondamentale. Pour les micropolluants adsorbés, il dépend des sédiments et des particules en suspension dans l'écoulement.

Or, les épisodes pluvieux peuvent modifier leur composition. En effet, la pluie peut emporter des particules lorsqu'elle ruisselle et l'augmentation du débit engendre la mise en suspension des particules de diamètres importants. Pour les rivières qui subissent du pavage, les crues importantes peuvent l'arracher et mettre à nu les sédiments plus fins. Ces sédiments sont ensuite mis en suspension.

Enfin, des modifications du bassin versant (érosion, déforestation, urbanisation) sont aussi susceptibles de modifier la composition des sédiments.

La détermination du diamètre effectif des sédiments est aussi problématique puisqu'il est difficile d'échantillonner les sédiments de manière représentative. En effet, le diamètre de certaines particules est élevé et une stratification verticale a souvent lieu.

c) Type de rejets

L'incertitude dépend également du type de rejet car plus l'échantillonnage se fait proche de la source, plus la concentration sera importante. De même, plus une masse importante sera rejetée, plus l'incertitude devrait diminuer. Par exemple, en milieu hospitalier, l'incertitude d'échantillonnage des micropolluants utilisés dans les médicaments sera faible alors que pour les pesticides, elle sera plus élevée (les médicaments sont utilisés en grande quantité alors que les pesticides ne sont pas utilisés).

3.10 Travaux futurs

Bien que le but de ce travail soit d'appliquer la théorie de l'échantillonnage aux eaux de surface, il serait intéressant de valider cette théorie à ce cas précis. Cela pourrait être réalisé grâce à diverses expériences. Comme les analyses des micropolluants sont onéreuses, il serait judicieux de les réaliser sur d'autres paramètres facilement mesurables et dont les erreurs d'analyse sont très faibles. Il serait par exemple possible de mettre des sables de différents diamètres dans une solution et de réaliser plusieurs réductions de volume afin d'évaluer l'erreur fondamentale et vérifier que les incertitudes sont aussi importantes que ce que la théorie de l'échantillonnage laisse présager.

Une analyse variographique complète avec des mesures à des pas de temps fins serait également bénéfique pour valider l'hypothèse de corrélation entre les débits et les concentrations. Elle demanderait une campagne de mesure sur un ou deux jours avec des pas de temps très fins. Bien que ce travail soit laborieux, il pourrait être riche d'enseignements et permettrait de calculer les incertitudes liées à l'erreur de sélection ponctuelle (fréquence d'échantillonnage) de manière plus précise.

Une hypothèse importante de ce travail est de considérer que l'échantillonnage est fait de manière correcte (au sens statistique), ce qui demanderait d'échantillonner la totalité de l'écoulement pendant une fraction de temps. Pour les fluides en écoulements, cette condition est difficilement réalisable et il serait intéressant d'approfondir le lien entre une sélection incorrecte et l'erreur de matérialisation. Il serait également bénéfique de voir si un échantillonnage simultané à différentes profondeurs permettrait de s'approcher d'une sélection correcte.

Il serait intéressant de voir si les caractéristiques des "bassins versants" influencent les incertitudes, notamment en s'intéressant à la relation entre la concentration et les caractéristiques des bassins versants. Une approche statistique multivariable pourrait être utilisée.

D'autres problématiques pourraient être abordées, comme par exemple l'effet des matrices (eau claire, eau usée, etc.) sur les incertitudes analytiques, l'influence de l'échelle temporelle sur les incertitudes, l'influence du milieu récepteur (milieu naturel ou urbain), ou les conséquences des valeurs manquantes et des hypothèses qui peuvent être faites pour les estimer (notamment pour les limites de quantification et de détection).

4 Conclusion

En s'appuyant sur la théorie de l'échantillonnage de Pierre Gy et de ces adaptations aux problématiques environnementales, ce travail a permis de quantifier les incertitudes d'échantillonnage des micropolluants dans les eaux de surface pour trois cas d'étude (Rhône, STEP, CHUV).

Les différences majeures observées dépendent de la capacité d'adsorption des polluants.

Lorsqu'ils sont adsorbés, l'incertitude est énorme (entre 150 % et 2000 %). Elle dépend des sédiments présents dans l'écoulement, du volume de prélèvement et des propriétés des micropolluants. L'incertitude peut être diminuée grandement en augmentant le volume de prélèvement et les volumes manipulés en laboratoire.

Lorsque les micropolluants sont dissous, l'incertitude est bien plus faible (entre 35 % et 45 %). Les différences observées proviennent principalement des différences de concentration dont dépend l'incertitude analytique. La fréquence et le volume d'échantillonnage ont une influence minime sur l'incertitude des micropolluants solubles et même un prélèvement horaire de quelques millilitres est suffisant. Si cette incertitude doit être réduite, elle passera par l'acquisition ou le développement de matériel plus performant.

Pour le Rhône, les incertitudes sont plus importantes que pour la STEP et le CHUV. Cela provient des volumes de prélèvements et des concentrations plus faibles. Ces concentrations sont plus faibles à cause de l'effet de dilution provoqué par les débits considérable du fleuve.

Les ordres de grandeurs des débits semblent avoir une influence sur l'incertitude globale car ils induisent une dilution des polluants. Cette diminution des concentrations provoque une erreur analytique plus importante. Par contre, cette constatation n'est pas forcément généralisable à tous les cas puisqu'il peut arriver que l'augmentation du débit ne provoque pas une diminution des concentrations.

5 Bibliographie

- AN, J., ZHOU, Q. X., SUN, F. H. & ZHANG, L. 2009. Ecotoxicological effects of paracetamol on seed germination and seedling development of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Hazardous Materials*, 169, 751-757.
- BENDZ, D., PAXEUS, N. A., GINN, T. R. & LOGE, F. J. 2005. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 195-204.
- BLANC, L. 2010. Characterisation and Management of Hospital Wastewater: the Case of the CHUV. Cranfield University.
- BOLTON, E., WANG, Y., THIESSEN, P. A. & BRYANT, S. H. 2008. PubChem: Integrated Platform of Small Molecules and Biological Activities. Chapter 12 IN. *Annual Reports in Computational Chemistry*, 4.
- BONNEFIN, Y. 2010. *Variabilité temporelle des rejets d'antibiotiques dans l'environnement: évaluation du risque dans la région lausannoise*. Ms. Thesis, EPFL.
- BONVIN, F., RUTLER, R., CHÈVRE, N., HALDER, J. & KOHN, T. 2011. Spatial and temporal presence of a wastewater-derived micropollutant plume in lake Geneva. *Environmental Science & Technology*, 45, 4702-4709.
- BOXALL, J. B. & GUYMER, I. 2003. Analysis and prediction of transverse mixing coefficient in natural channels. *Journal of Hydraulic Engineering*, 129, pp. 129-139.
- BUSS, S. R., THRASHER, J., MORGAN, P. & SMITH, J. W. N. 2006. A review of mecoprop attenuation in the subsurface. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 39, 283-292.
- CEAEQ 2010. *Modes de conservation pour l'échantillonnage des eaux de surface*, Québec, Gouvernement du Québec.
- CHEBBO, G. 1992. *Solides des rejets pluviaux urbains*. Thèse de doctorat de l'école nationale des ponts et chaussées, spécialité sciences et techniques de l'environnement.
- CHÈVRE, N. & ROSSI, L. 2007. Micropolluants organiques dans l'environnement aquatique. *Gas, Wasser und Wasserfaches*, 12, 679-686.
- CLARA, M., STRENN, B. & KREUZINGER, N. 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*, 38, 947-954.
- COMORETTO, L. & CHIRON, S. 2005. Comparing pharmaceutical and pesticide loads into small Mediterranean river. *Science of the Total Environment*, 349, 201-210.
- DENOYELLES, F., KETTLE, W. D. & SINN, D. E. 1982. The Responses of Plankton Communities in Experimental Ponds to Atrazine, the Most Heavily Used Pesticide in the United-States. *Ecology*, 63, 1285-1293.
- DIRANY, A., AARON, S. E., OTURAN, N., SIRE, I., OTURAN, M. A. & AARON, J. J. 2011. Study of the toxicity of sulfamethoxazole and its degradation products in water by a bioluminescence method during application of the electro-Fenton treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400, 353-360.
- EDDER, P., ORTELLI, D. & RAMSEIER, S. 2006. Métaux et micropolluants organiques. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2005*, 65-87.
- EPA 1982. *Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater*, Cincinnati, USEPA.
- EPFL, R. H. 2011. Available: <http://rh.epfl.ch/page-41180.html> [Accessed 11.05 2011].
- FISCHER, H. B., LIST, E. J., KOH, R. C. Y., IMBERGER, J. & BROOKS, N. H. 1979. *Mixing in Inland and Coastal Waters*, London, U.K., Academic Press Inc.
- GÄLLI, R., ORT, C. & SCHÄRER, M. 2009. Micropolluants dans les eaux. Evaluation et réduction des rejets provenant des réseaux d'eaux urbaines. *Connaissance de l'environnement n°0917. Office fédéral de l'environnement*, 108 p.
- GASSER, G., RONA, M., VOLOSHENKO, A., SHELKOV, R., TAL, N., PANKRATOV, I., ELHANANY, S. & LEV, O. 2010. Quantitative Evaluation of Tracers for Quantification of Wastewater Contamination of Potable Water Sources. *Environmental Science & Technology*, 44, 3919-3925.
- GIGER, W., SCHAFFNER, C. & KOHLER, H. P. E. 2006. Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes. *Environmental Science & Technology*, 40, 7186-7192.
- GOBEL, A., MCARDILL, C. S., SUTER, M. J. F. & GIGER, W. 2004. Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 76, 4756-4764.

- GÖTZ, C. W., ABEGGLEN, C., MCADELL, C. S., KOLLER, M., SIEGRIST, H., HOLLENDER, J. & SCHÄRER, M. 2010. Mikroverunreinigungen - Beurteilung weitergehender Abwasserreinigungsverfahren anhand von Indikatorsubstanzen. *Gas, Wasser und Wasserfaches*, 90, 325-333.
- GY, P. 1988. *Hétérogénéité, échantillonnage, homogénéisation*, Paris, Masson.
- GY, P. 1996. *L'échantillonnage des lots de matière en vue de leur analyse*, Paris, Masson.
- HARMELE, R. D., COOPER, R. J., SLADE, R. M., HANEY, R. L. & ARNOLD, J. G. 2006. Cumulative uncertainty in measured streamflow and water quality data for small watersheds. *Transactions of the Asabe*, 49, 689-701.
- HARREWIJN, P. & KAYSER, H. 1997. Pymetrozine, a fast-acting and selective inhibitor of aphid feeding. In-situ studies with electronic monitoring of feeding behaviour. *Pesticide Science*, 49, 130-140.
- HART, D. S., DAVIS, L. C., ERICKSON, L. E. & CALLENDER, T. M. 2004. Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchemical Journal*, 77, 9-17.
- HAYES, T. B., COLLINS, A., LEE, M., MENDOZA, M., NORIEGA, N., STUART, A. A. & VONK, A. 2002. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99, 5476-5480.
- HEATH, E., KOSJEK, T., FARRE, M., QUINTANA, J. B., DE ALENCASTRO, L. F., CASTIGLIONI, S., GANS, O., LANGFORD, K., LOOS, R., RADJENOVIC, J., ROCCA, L. M., BUDZINSKI, H., TSIPI, D., PETROVIC, M. & BARCELO, D. 2010. Second interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drug analysis in environmental aqueous samples. *Talanta*, 81, 1189-1196.
- HORWITZ, W., KAMPS, C. R. & BAYER, K. W. 1980. Quality assurance in the analysis of foods and trace constituents. *J. Assoc. Off. Ana. Chem.*, 63, 1344-1354.
- HSE 2001-1009. Data Requirement Handbook. In: HSE (ed.). York, U.K.
- ISO. 1992. *Water quality - Sampling - Part 10: Guidance on sampling of waste water*. Genève, Switzerland patent application.
- ISO. 2006. *Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*. Genève, Switzerland patent application ISO 5667-1.
- LEVINE, A., TCHOBANOGLIOUS, G. & ASANO, T. 1991. Size distribution of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability. *Water Resources*, 25, 991-922.
- LI, Y. & MIGLIACCIO, K. 2010. *Water Quality Concept, Sampling, and Analysis*, Portland, CRC Press Inc.
- LOOS, R., GAWLIK, B. M., LOCORO, G., RIMAVICIUTE, E., CONTINI, S. & BIDOGLIO, G. 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, 157, 561-568.
- MARGOT, J., MAGNET, A., THONNEY, D., CHÈVRE, N., DE ALENCASTRO, F. & ROSSI, L. 2011. Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). *Ed. Ville de Lausanne*.
- MARTIN-DIAZ, L., FRANZELLITTI, S., BURATTI, S., VALBONESI, P., CAPUZZO, A. & FABBRI, E. 2009. Effects of environmental concentrations of the antiepileptic drug carbamazepine on biomarkers and cAMP-mediated cell signaling in the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*, 94, 177-185.
- MERMINOD, B. 2005. Méthodes d'estimation. *Cours polycopier EPFL*. Lausanne.
- MEYER, V. R. & MAJORS, R. E. 2002. Minimizing the effect of sample preparation on measurement uncertainty. *LC-GC Europe*, 2-5.
- MINKKINEN, P. 2004. Practical applications of sampling theory. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 74, 85-94.
- MUSY, A. & LAGLAINE, V. 1992. Hydrologie générale. *Cours polycopié pour les étudiants de génie rural. IATE-HYDRAM EPFL Lausanne*.
- NLM 2001. Hazardous Substance Data Bank. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US).
- OFEV 2009. Améliorer la protection de eaux souterraines. In: OFEV (ed.). Berne.
- OFS 2009. Enquête suisse sur la structure des salaires 2008. *Actualité OFS*.
- ORT, C. & GUJER, W. 2006. Sampling for representative micropollutant loads in sewer systems. *Water Science & Technology*, 54, 169-176.
- ORT, C., LAWRENCE, M. G., RIECKERMANN, J. & JOSS, A. 2010. Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: are your conclusions valid? A critical review. *Environmental Science & Technology*, 44, 6024-6035.
- ORT C., G. W. 2006. Sampling for representative micropollutant loads in sewer systems. *Water Science & Technology*, 54, 169-176.
- PETERSEN, L. & ESBENSEN, K. H. 2005. Representative process sampling for reliable data analysis - a tutorial. *Journal of Chemometrics*, 19, 625-647.

- PITARD, F. F. 1989a. *Pierre Gy's sampling theory and sampling practice, volume I, heterogeneity and sampling*, Boca Raton, Florida, CRC Press Inc.
- PITARD, F. F. 1989b. *Pierre Gy's sampling theory and sampling practice, volume II, sampling correctness and sampling practice*, Boca Raton, Florida, CRC Press Inc.
- PLANAS, C., PUIG, A., RIVERA, J. & J., C. 2006. Analysis of pesticides and metabolites in Spanish surface waters by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry with previous automated solid-phase extraction - Estimation of the uncertainty of the analytical results. *Journal of Chromatography A*, 1131, 242-252.
- PPDB. 2009. *The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704)*. [Online].
- QUINTANA, J., MARTI, I. & VENTURA, F. 2001. Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results. *Journal of Chromatography A*, 938, 3-13.
- ROSSI, L. 1998. *Qualité des eaux de ruissellement urbaines*. Ph.D. Thesis, EPFL.
- ROSSI, L., RUMLEY, L., ORT, C., MINKKINEN, P., BARRY, D. A. & CHÈVRE, N. 2010. Sampling-helper: A web-based tool to assess the reliability of sampling strategies in sewers and receiving waters. *Selected for publication in Water Science & Technology*.
- RUTHERFORD, J. C. 1994. *River Mixing*, Chichester, U.K., John Wiley and Sons Ltd.
- SLATER, J. C. 1964. Atomic Radii in Crystals. *Journal of Chemical Physics*, 41, 3199-&.
- SOLOMON, K., BAKER, D., RICHARDS, R., DIXON, D., KLAINE, S., LAPOINT, T., KENDALL, R., WEISSKOPF, R., GIDDINGS, J., GIESY, J., HALL, L. & WILLIAMS, W. 1996. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 31-74.
- STRAWCZYNSKI, A. 2001. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2000*, 279-291.
- STRAWCZYNSKI, A. 2004. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2003*, 155-161.
- STRAWCZYNSKI, A. 2005. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2004*, 187-193.
- STRAWCZYNSKI, A. 2006. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2005*, 189-196.
- STRAWCZYNSKI, A. 2007. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2006*, 225-233.
- STRAWCZYNSKI, A. 2008. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2007*, 163-175.
- STRAWCZYNSKI, A. 2009. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008*, 167-173.
- STRAWCZYNSKI, A. 2010. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2009*, 153-164.
- STRAWCZYNSKI, A. & PASQUINI, F. 2002. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2001*, 155-165.
- STRAWCZYNSKI, A. & PASQUINI, F. 2003. Analyses comparatives interlaboratoires. *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2002*, 161-172.
- SUTTON, L. E., MCCONNELL, A. A., LANDER, G. M., MITCHELL, A. D. & LANDER, A. L. 1956-59. *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, London, Chemical Society.
- SWAN, G. E., CUTHBERT, R., QUEVEDO, M., GREEN, R. E., PAIN, D. J., BARTELS, P., CUNNINGHAM, A. A., DUNCAN, N., MEHARG, A. A., OAKS, J. L., PARRY-JONES, J., SHULTZ, S., TAGGART, M. A., VERDOORN, G. & WOLTER, K. 2006. Toxicity of diclofenac to Gyps vultures. *Biology Letters*, 2, 279-282.
- TAYLOR, B. N. & KUYATT, C. E. 1994. *Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results* Gaithersburg.
- TEIXEIRA, S., DELERUE-MATOS, C., ALVES, A. & SANTOS, L. 2008. Fast screening procedure for antibiotics in wastewaters by direct HPLC-DAD analysis. *Journal of Separation Science*, 31, 2924-2931.
- VERA-CANDIOTI, L., GARCIA, M. D. G., GALERA, M. M. & GOICOECHEA, H. C. 2008. Chemometric assisted solid-phase microextraction for the determination of anti-inflammatory and antiepileptic drugs in river water by liquid chromatography-diode array detection. *Journal of Chromatography A*, 1211, 22-32.

- WISHART, D. S., KNOX, C., GUO, A. C., CHENG, D., SHRIVASTAVA, S., TZUR, D., GAUTAM, B. & HASSANALI, M. 2008. DrugBank: a knowledgebase for drugs, drug actions and drug targets. *Nucleic Acids Research*, 36, D901-D906.
- ZHANG, W., DING, Y. & BOYD, S. A., TEPPEN, B.J., LI, H. 2010. Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere*, 81, 954-960.

6 Annexes

6.1 A1: Tableau des coefficients *t* de Student

Nombre de mesures	Intervalle de confiance à					
	68.3 %	90 %	95 %	95.5 %	99 %	99.7 %
2	1.84	6.31	12.71	13.97	63.66	235.8
3	1.32	2.92	4.3	4.53	9.92	19.21
4	1.2	2.35	3.18	3.31	5.84	9.22
5	1.14	2.13	2.78	2.87	4.6	6.62
6	1.11	2.02	2.57	2.65	4.03	5.51
7	1.09	1.94	2.45	2.52	3.71	4.9
8	1.08	1.89	2.36	2.43	3.5	4.53
9	1.07	1.86	2.31	2.37	3.36	4.28
10	1.06	1.83	2.26	2.32	3.25	4.09
11	1.05	1.81	2.23	2.28	3.17	3.96
12	1.05	1.8	2.2	2.25	3.11	3.85
13	1.04	1.78	2.18	2.23	3.05	3.76
14	1.04	1.77	2.16	2.21	3.01	3.69
15	1.04	1.76	2.14	2.2	2.98	3.64
16	1.03	1.75	2.13	2.18	2.95	3.59
17	1.03	1.75	2.12	2.17	2.92	3.54
18	1.03	1.74	2.11	2.16	2.9	3.51
19	1.03	1.73	2.1	2.15	2.88	3.48
20	1.03	1.73	2.09	2.14	2.86	3.45
25	1.02	1.71	2.06	2.11	2.79	3.33
30	1.02	1.7	2.04	2.09	2.75	3.27
35	1.01	1.7	2.03	2.07	2.72	3.23
40	1.01	1.68	2.02	2.06	2.7	3.2
45	1.01	1.68	2.01	2.06	2.69	3.18
50	1.01	1.68	2.01	2.05	2.68	3.16
100	1.005	1.66	1.984	2.025	2.626	3.077
∞	1	1.645	1.96	2	2.576	3

Tableau 30: coefficient *t* de la loi de Student, adapté de (Taylor and Kuyatt, 1994).

6.2 A2: Distance de prélèvement

Ce chapitre évalue la distance qu'un panache de pollution doit parcourir pour qu'il soit mélangé complètement sur toute la section, en se focalisant principalement sur les sources de pollution ponctuelle (rejet par une canalisation, drainage, sortie de STEP, etc. ; section 0). Quelques pistes sont toutefois données pour les sources diffuses (nappe phréatique, ruissellement agricole ; section 0).

Pour qu'un mélange soit complet, il faut que le panache ait le temps de se répartir sur toute la largeur d'écoulement (mélange transversal ; section a)i.) et sur toute la hauteur d'eau (mélange vertical ; section 0). Un mélange est réputé complet lorsque le rapport P_m de la concentration maximale sur la concentration minimale est de 0.95 ($P_m = C_{max}/C_{min} = 0.95$). Les équations des distances de mélange qui sont présentés ici sont valables dans ce cas uniquement. Il est toutefois possible de les adapter pour d'autre rapport P_m (voir(Rutherford, 1994)).

Pratiquement, on calcule les distances de mélange vertical et transversal et on choisit le point de prélèvement à une distance au moins égale à la plus grande des deux, soit :

$$L \geq \max(L_t, L_v)$$

Où L est la distance entre le point d'injection et le point de prélèvement en [m], L_t la distance de mélange transversal en [m] et L_v la distance de mélange

Une attention particulière est réservée lorsqu'une eau de rejet a une densité très différente de l'eau dans laquelle elle est rejetée. Dans ce cas, les fluides se stratifient et prennent plus de temps à se mélanger verticalement. Ce phénomène se produit lorsque des eaux de salinité ou de température différentes se rencontrent. Ce cas est fréquent dans les estuaires (marée), à l'embouchure d'un cours d'eau dans une étendue d'eau salée (mer, océan) ou lors du rejet d'eau usée ou industriel (eau de lavage, de refroidissement, de chauffage).

Pour des rivières naturelles dont l'écoulement n'est pas stratifié, le transport vertical peut souvent être négligé car il se produit beaucoup plus rapidement que le transport transversal(Fischer et al., 1979). Cependant, cela n'est pas toujours possible. La section 0 évalue quand il est possible de ne prendre que le transport transversal en compte.

a) Source ponctuelle

i. Transport transversal

La distance pour que le mélange transversal soit complet est donnée par les équations suivantes :

Source ponctuelle au centre de l'écoulement

$$L_t = \frac{0.134 \cdot \bar{u} \cdot w^2}{\varepsilon_t}$$

Source ponctuelle sur une paroi ou une berge¹

$$L_t = \frac{0.536 \cdot \bar{u} \cdot w^2}{\varepsilon_t}$$

Où L_t est la distance après laquelle le mélange est complet en [m], \bar{u} la vitesse moyenne du courant en [m/s], w la largeur du canal en [m], ε_t le coefficient de transport transversal en [m²/s].

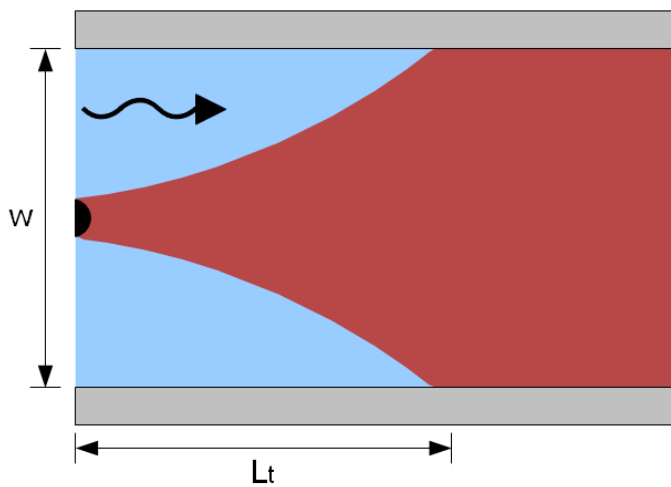


Figure 45: distance de mélange transversal.

¹ Idem que pour une injection au centre de l'écoulement mais la largeur que le polluant doit parcourir est doublée et w passe de $2w$

Coefficient de transport transversal

Le coefficient de transport transversal ε_t peut être mesurée expérimentalement (voir à ce sujet (Rutherford, 1994)) ou être approximer par la formule suivante :

$$\varepsilon_t = \alpha \cdot h \cdot u^*$$

où

$$u^* = \sqrt{g \cdot h \cdot i} \quad \text{pour un canal ou une rivière}$$

$$u^* = \frac{\bar{u}}{\sqrt{8/f}} \quad \text{pour une conduite}$$

Avec α le coefficient de transport transversal adimensionnel en [-], h la hauteur d'eau en [m], u^* la vitesse de cisaillement en [m/s], g l'accélération de la pesanteur soit 9.81 [m/s²], i la pente du canal en [-] et f le coefficient de friction de Darcy-Weisbach en [-].

De manière générale, α est faible quand un canal ou une rivière est rectiligne et lorsque le fond et les parois sont lisses. Lorsque le tracé devient sinueux et/ou les parois plus rugueuses, les turbulences augmentent et α augmente. Le tableau suivant permet d'estimer ce coefficient.

Type de canal ou de rivière	Coeff. de mélange transversal adimensionnel [-]	Références
Rectiligne, parois et fond lisse (laboratoire)	$\alpha = 0.15$	(Fischer et al., 1979)
Rectiligne	$0.15 < \alpha < 0.3$	
Courbure ou méandrement moyen	$0.3 < \alpha < 1$	(Boxall and Guymer, 2003)
Courbure ou méandrement important	$1 < \alpha < 3$	

Tableau 31: coefficient de mélange transversal adimensionnel, tiré de (Rutherford, 1994).

Pour des conduites, le coefficient de friction de Darcy-Weisbach s'obtient avec le diagramme de Moody ou peut se calculer selon les formules suivantes :

Régime laminaire ($Re < 2000$)

$$f = \frac{64}{Re}$$

Avec

$$Re = \frac{\bar{u} \cdot D}{\nu}$$

Où Re est le nombre de Reynolds en [-], D le diamètre intérieur de la conduite en [m], ν la viscosité cinématique en [m²/s].

Régime non-laminaire ($Re > 2000$; formule de Colebrook-White)

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2.01 \cdot \log_{10} \left(\frac{k_s/D}{3.7} + \frac{2.51}{Re\sqrt{f}} \right)$$

Où k_s est la rugosité équivalente de la conduite en [m] et k_s/D la rugosité relative en [-].

ii. Transport vertical

De manière analogue que pour le transport transversal, la distance parcourue par les fluides avant d'être mélangé verticalement est donnée par :

Source ponctuelle à mi-profondeur

$$L_v = \frac{0.134 \cdot \bar{u} \cdot h^2}{\varepsilon_v}$$

Source ponctuelle au fond ou à la surface

$$L_v = \frac{0.536 \cdot \bar{u} \cdot h^2}{\varepsilon_v}$$

Avec :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_o = 0.067 \cdot h \cdot u^*$$

si les fluides ont des densités semblables

$$\varepsilon_v = \varepsilon_o (1 + a \cdot R_i)^b$$

si les fluides ont de densités différentes

Où L_v est la distance après laquelle le mélange vertical est complet en [m], \bar{u} la vitesse moyenne du courant en [m/s], h la hauteur d'eau en [m], ε_v le coefficient de transport vertical en [m^2/s], ε_o le coefficient de transport vertical pour un mélange non stratifié en [m^2/s], R_i le nombre de Richardson en [-], a et b des coefficients qui décrivent la stratification du milieu en [-].

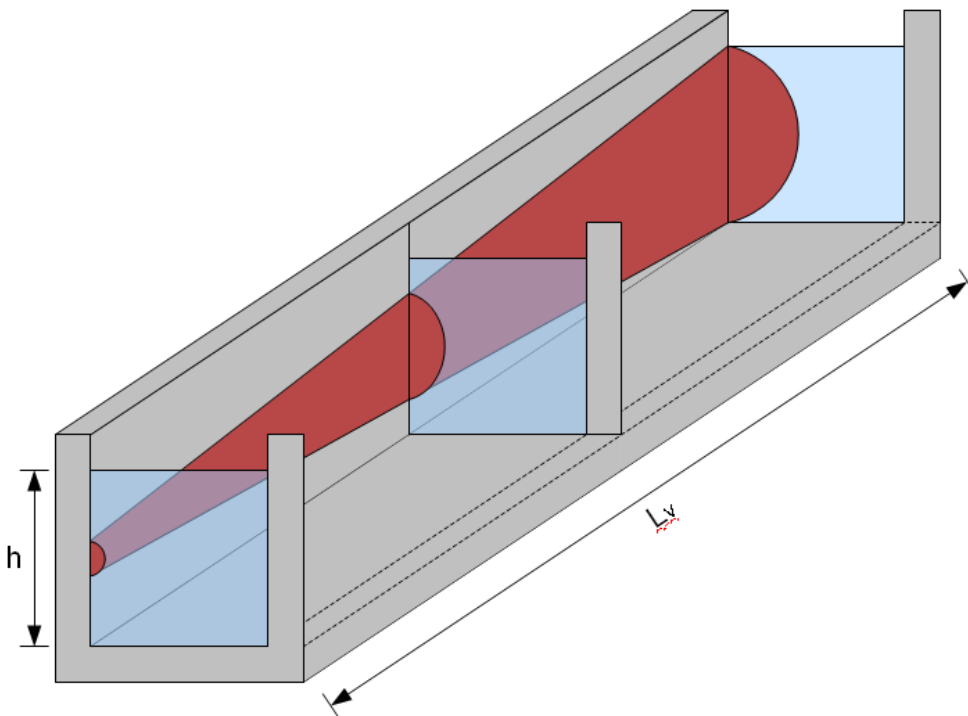


Figure 46: distance de mélange vertical.

Les coefficients a et b ont été déterminés expérimentalement par différents chercheurs et sont donnés dans le tableau suivant :

Référence	a	b
Munk and Anderson (1948)	10/3	-3/2
Officer (1976)	1	-2
Schiller and Sayre (1975)	10/3	-5/4

Tableau 32: coefficient de stratification a et b [-], tirés de(Rutherford, 1994).

Le nombre de Richardson est un gradient qui qualifie le degré de stratification des fluides. Il est donné par la formule suivante :

$$R_i = -g \frac{\frac{\partial \rho}{\partial z}}{\rho \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2}$$

Où ρ est la densité moyenne en $[\text{kg}/\text{m}^3]$, $\partial \rho / \partial z$ le gradient de densité vertical en $[-]$, $\partial u / \partial z$ le gradient de vitesse vertical en $[-]$.

$R_i = 0$ dans un écoulement non-stratifié, $R_i \approx 5 - 10$ dans un écoulement stratifié. Il peut aussi être négatif lorsque la densité du fond est plus faible que la densité de surface.

Pour le déterminer, il faut disposer des profils verticaux de vitesse et de densité de la section d'écoulement. Dans la pratique, si la densité ne change pas abruptement (lacs stratifiés, différences très importantes de température, etc.), on peut faire l'hypothèse que le gradient est linéaire et l'approximer par :

$$R_i = -gh \frac{\Delta \rho}{\rho (\Delta u)^2}$$

Avec h la hauteur d'eau en $[\text{m}]$, $\Delta \rho$ et Δu la différence de densité et de vitesse entre le fond et la surface en $[\text{kg}/\text{m}^3]$ et $[\text{m}/\text{s}]$ respectivement.

Si cette approximation n'est pas valide, on peut raisonner par couches successives comme l'illustre la figure suivante :

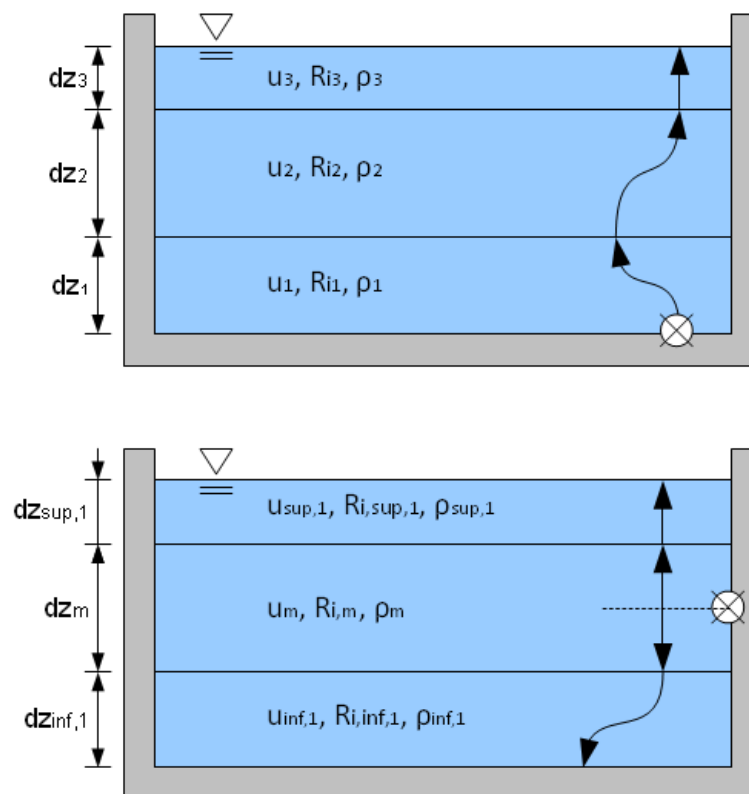


Figure 47: distance de mélange pour écoulements stratifiés. Injection au fond (figure du haut) ou à la moitié de la profondeur (figure du bas).

Dans ce cas, on doit calculer la distance parcourue par chaque couche avant d'être mélangée. On a :
 Pour une injection au fond ou à la surface

$$L_v = \sum_{i=1}^N L_{v,i}$$

Avec

$$L_{v,i} = \frac{0.536 \cdot u_i \cdot (dz_i)^2}{\varepsilon_o \cdot (1 + a \cdot R_{i,i})^b}$$

Pour une injection à mi-profondeur

$$L_v = L_{v,m} + \max(L_{v,inf}, L_{v,sup}) = \frac{0.136 \cdot u_m \cdot (dz_m)^2}{\varepsilon_o \cdot (1 + a \cdot R_{i,m})^b} + \max \left(\sum_{i=1}^{N_{inf}} L_{v,inf,i} , \sum_{i=1}^{N_{sup}} L_{v,sup,i} \right)$$

Avec N le nombre de couche en [-], u_i , $R_{i,i}$ et dz_i la vitesse moyenne, le nombre de Richardson et l'épaisseur de la couche i respectivement en [m/s], [-] et [m]. Les indices m, i, inf et sup correspondent à la couche dans laquelle les polluants sont rejetés, à la couche i, aux couches supérieures à celle d'injection, et aux couches inférieures à la couche d'injection.

iii. Négliger le transport vertical

Dans des systèmes naturels, le transport vertical peut être généralement ignoré du fait que les rivières sont beaucoup plus larges que profondes. Il faut donc beaucoup plus de temps pour qu'une pollution se propage transversalement que verticalement. Cependant, cela n'est pas toujours le cas, notamment pour des canaux ou des conduites. On peut donc calculer le rapport L_t/L_v et le mettre en relation avec h/w . De cette manière, il est possible d'évaluer à partir de quel rapport h/w le transport vertical peut être négligé.

En utilisant les équations présentées plus haut, il vien:

$$\frac{L_t}{L_v} = \frac{0.067 \cdot c}{\alpha} \left(\frac{w}{h}\right)^2$$

Ou

$$\frac{w}{h} = \sqrt{\frac{\alpha}{0.067 \cdot c} \cdot \frac{L_t}{L_v}}$$

Avec c un paramètre qui dépend du lieu d'injection des polluants comme indiquer sur la Figure 48.

Notons que le rapport des distances de mélange est équivalent au rapport des temps de parcours pour que le mélange soit complet car :

$$\frac{L_t}{L_v} = \frac{\bar{u} \cdot t_t}{\bar{u} \cdot t_v} = \frac{t_t}{t_v}$$

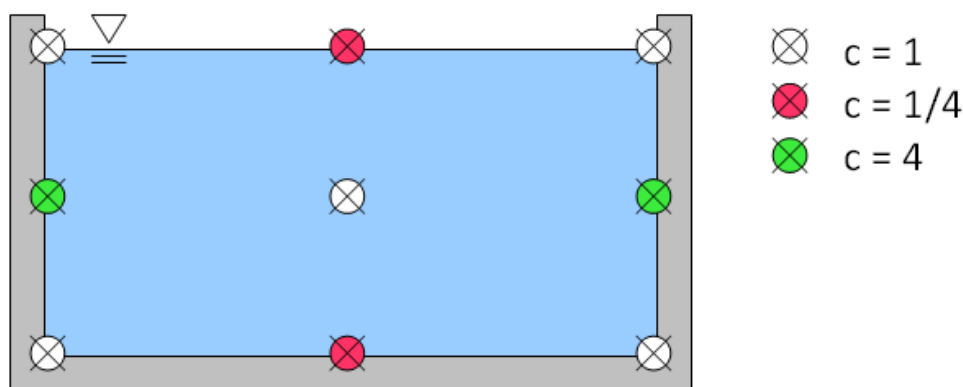


Figure 48: paramètre d'injection c , en fonction de la position de rejet (transversal: berges ou centre de l'écoulement; vertical: au fond, à mi-profondeur ou en surface). La géométrie du canal n'a pas d'importance.

On peut choisir un seuil s , de telle sorte que le transport vertical est négligé quand :

$$s \geq \frac{L_t}{L_v} = \frac{t_t}{t_v}$$

Et donc

$$\frac{w}{h} \geq \sqrt{\frac{\alpha}{0.067 \cdot c} \cdot s}$$

Concrètement, cela revient à négliger le transport vertical lorsqu'il est s fois plus rapide que le transport transversal (ou que le mélange vertical est complet sur une distance s fois plus courte que pour le mélange transversal).

Ces équations permettent de calculer les résultats suivants :

Pour $c = 1$				Pour $c = 0.25$				Pour $c = 4$			
α	s			α	s			α	s		
	2	5	10		2	5	10		2	5	10
0.15	2	3.5	4.5	0.15	4	6.5	9.5	0.15	1	1.5	2.5
0.3	3	4.5	6.5	0.3	6	9.5	13.5	0.3	1.5	2.5	3.5
1	5.5	8.5	12	1	11	17.5	24.5	1	2.5	4.5	6
3	9.5	15	21	3	19	30	42.5	3	4.5	7.5	10.5

Tableau 33: rapport largeur hauteur d'eau (w/h) qui permet de négliger le transport vertical avec c un paramètre d'injection, α un coefficient de mélange transversal et s le seuil choisi.

Ainsi, pour une injection sur une berge, à mi-profondeur ($c = 4$), un cours d'eau rectiligne ($\alpha = 0.3$) et pour un seuil $s = 5$ (distance de mélange transversal 5 fois supérieure à la distance de mélange vertical), il faut que la largeur de l'écoulement soit au moins 2.5 fois supérieur à la hauteur d'eau.

Un brève analyse du tableau précédent permet de voir que le rapport w/h :

- Augmente quand α augmente car l'écoulement est plus courbé ce qui induit plus de turbulence. La distance de mélange transversale diminue.
- Est plus faible lorsque $c = 4$ (injection sur la berge, à mi-profondeur) car le transport transversal est favorisé
- Est plus importante quand $c = 0.25$ (injection à la moitié de la largeur, au fond ou à la surface) car le transport vertical est favorisé

b) Source diffuse

La technique la plus simple pour traiter une source diffuse (par exemple provenant d'une nappe phréatique ou de ruissellement des surfaces agricoles) est de la traiter comme une source ponctuelle. Pour se faire, on peut utiliser les équations présentées pour une source ponctuelle et les appliquer à partir du lieu se trouvant juste à l'aval de la source diffuse, comme le montre la figure suivante.

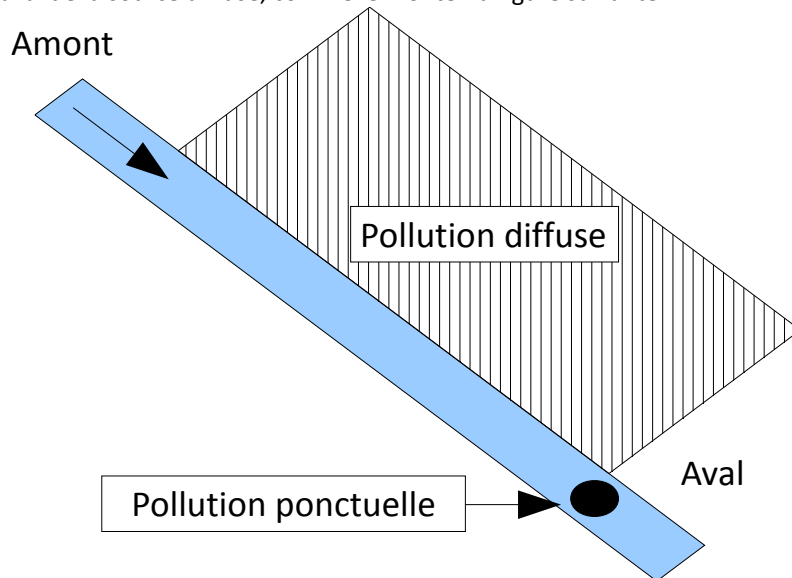


Figure 49: pollution diffuse traitée comme pollution ponctuelle.

Cette méthode comporte toutefois l'inconvénient de surestimer la distance de mélange puisque le mélange commence déjà en amont de la source ponctuelle fictive. De plus, si la charge polluante est déversée de manière homogène le long de la berge, il devrait y avoir un point où les nouveaux apports deviennent négligeables par rapport aux apports déjà transmis à l'écoulement. Pour tenir compte de cela, on peut créer un modèle de transport. Ce modèle permet d'évaluer les concentrations des substances sur la section d'écoulement. On peut ainsi calculer une distance après laquelle le mélange est jugé satisfaisant ($P_m = 0.95$ par exemple).

Du point de vue conceptuel, le modèle correspond à la somme de plusieurs sources ponctuelles réparties uniformément le long de la ligne d'injection (voir figure suivante). Il peut dépendre du temps (injection d'une charge polluante durant un temps t) ou non (solution stationnaire, charge polluante injectée de manière homogène en continu).

6.3 A3 : Revue de la littérature des incertitudes analytiques pour les micropolluants étudiés

Micropolluants	Type d'eau	Méthode d'analyse	Concentration indicative [ng/L]	Incertitude relative [%]	Référence
Atrazine	Minérale	Inter	60	19 %	(Strawczynski, 2001, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010) (Strawczynski and Pasquini, 2002, 2003)
	Lac	Inter	80	19 %	(Strawczynski, 2008)
	Eau de surface	GC/MS SPE	20-50	13 %	(Planas et al., 2006)
	Eau potable	GC/MS SPE (Inter)	30	6 %	(Quintana et al., 2001)
	Entrée STEP	HPLC/MS-MS	5	23 %	A partir de données ECOL, (Bonnefin, 2010)
	Sortie STEP	HPLC/MS-MS	15	5 %	
Benzotriazole	Entrée STEP	HPLC/MS-MS	300	15 %	A partir de données ECOL, (Bonnefin, 2010)
	Sortie STEP		3000	4 %	
	Effluents hospitaliers		2000	19 %	
Carbamazépine	Minérale	LC/MS-MS (Inter)	20	15 %	(Strawczynski, 2010)
	Rivière	LC/DAD	20000	5.5 %	(Vera-Candioti et al., 2008)
	Puits	HPLC/MS-MS (EPA method 1694)	6	95 %	(Gasser et al., 2010)
			20	40 %	
			80	46 %	
			1000	24 %	
	Entrée STEP	HPLC/MS-MS	200	3 %	A partir de données ECOL, (Bonnefin, 2010)
	Sortie STEP		220	2 %	
	Effluents hospitaliers		600	2 %	
100			3 %		

Micropolluants	Type d'eau	Méthode d'analyse	Concentration indicative [ng/L]	Incertitude relative [%]	Référence
Carbamazépine (suite)	Eau ultrapure (MilliQ)	LC/MS-MS	10	19 %	A partir de données ECOL, APT 4, Htet Kyi Wynn.
			15	14 %	
			40	7 %	
			150	5 %	
Diclofénac	Entrée STEP	HPLC/MS-MS	400	7 %	A partir de données ECOL, (Bonnefin, 2010)
			3300	17 %	
	Sortie STEP		800	3 %	
			5500	6 %	
	Effluents hospitaliers		25	15 %	
			1800	44 %	
	Eau ultrapure (MilliQ)	LC/MS-MS	40	5 %	A partir de données ECOL, APT 4, Htet Kyi Wynn.
			70	3 %	
			80	5 %	
			270	3 %	
Rivière	LC/DAD	20000	14.5 %	(Vera-Candiotti et al., 2008)	
Eau usée	GC/MS LC/MS (Inter)	500 - 700	67 %	(Heath et al., 2010)	
Rivière		2000	55 %		
Robinet		80	93 %		
		250	60 %		
Mécoprop	Entrée STEP	HPLC/MS-MS	200	15 %	A partir de données ECOL, (Bonnefin, 2010)
			Sortie STEP	30	
	220			13 %	
	Effluents hospitaliers		600	23 %	
Mépipvacaine	Minérale	LC/MS-MS (Inter)	8	39 %	(Strawczynski, 2010)

Micropolluants	Type d'eau	Méthode d'analyse	Concentration indicative [ng/L]	Incertitude relative [%]	Référence
Paracétamol	Entrée STEP	HPLC/MS-MS	5000	2 %	A partir de données ECOL, (Bonnefin, 2010)
	Sortie STEP		2000	23 %	
	Effluents hospitaliers		12000	17 %	
Pymétrozone	Minérale	LC/MS-MS (Inter)	12	7 %	(Strawczynski, 2010)
Sulfaméthoxazol	Entrée STEP	HPLC/MS-MS	80	13 %	A partir de données ECOL, (Bonnefin, 2010)
	Sortie STEP		20	40 %	
			45	16 %	
	Effluents hospitaliers		45	21 %	
		500	10 %		
	Eau usée, effluent primaire	HPLC/ETMS	1400	5 %	(Gobel et al., 2004)
	Eau usée, effluent secondaire		?	4 %	
Eau usée, effluent tertiaire	420		3 %		
Eau usée	HPLC/DAD	200000	2 %	(Teixeira et al., 2008)	
		20000	10 %		

Tableau 34: Erreur analytique - revue littéraire.

Acronymes :

HPLC : high-performance liquid chromatography, chromatographie en phase liquide haute performance

MS: mass spectrometry, spectrométrie de masse

LC: liquid chromatography, chromatographie en phase liquide

DAD: diode array detection, détecteur à barrettes de diodes

GC: gas chromatography, chromatographie en phase gazeuse

SPE: solid phase extraction, extraction sur phase solide

ETMS: electrospray tandem mass spectrometry, spectrométrie de masse en tandem avec ionisation électrospray

Inter: experience interlaboratoire

6.4 A4: Prix des consommables utilisés au laboratoire ECOS

Consommables	Quantité [-]	Unité [-]	Prix [CHF]	Prix unitaire [CHF]
Eau Evian	1000	ml	1.00	0.001
Acide chlorhydrique 25%	1000	ml	36.50	0.0365
Préfiltre 25 µm	100	pièce	63.60	0.636
Filtre 0.45 µm	100	pièce	154.40	1.544
Seringues	100	pièce	15	0.15
Disques filtrants µm	100	pièce	98	0.98
Vials	100	pièce	105.55	1.0555
Bouchons vials	100	pièce	90.25	0.9025
Septa vials (membrane bouchon)	100	pièce	29.05	0.2905

Tableau 35: Prix des consommables utilisés au laboratoire ECOS en 2011

6.5 A5: Réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé

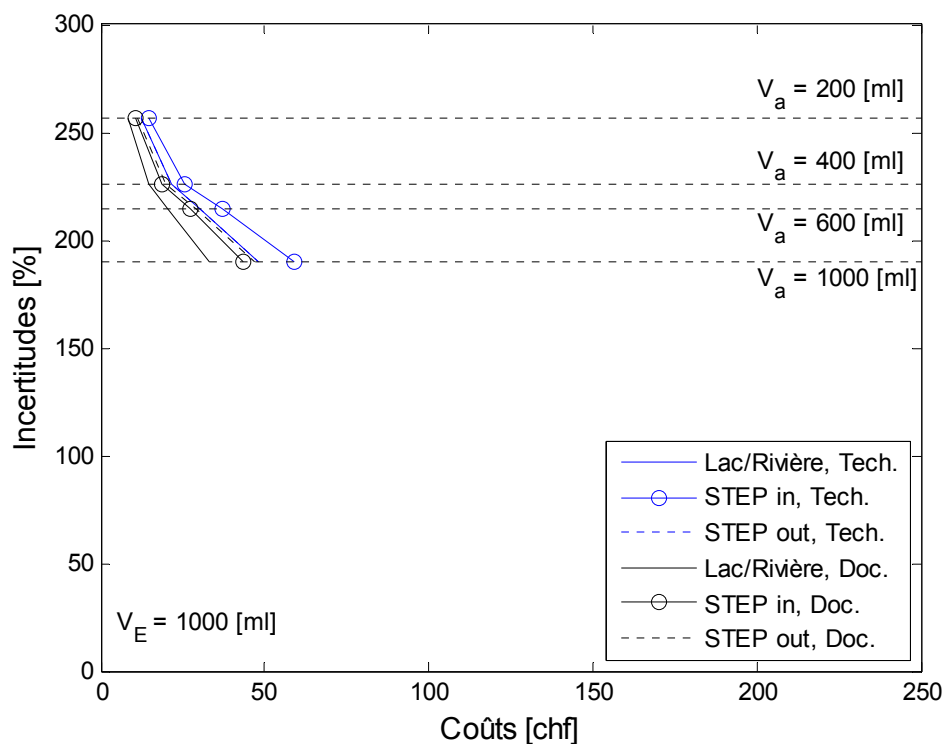


Figure 50: réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé. Echantillon composite de 1 litre.

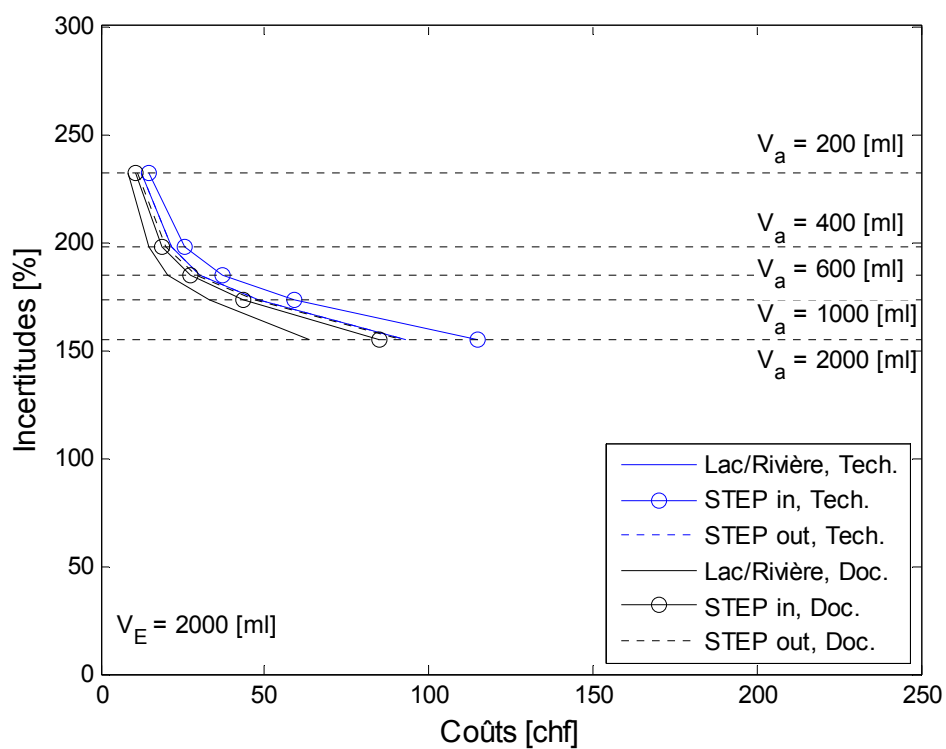


Figure 51: réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé. Echantillon composite de 2 litres.

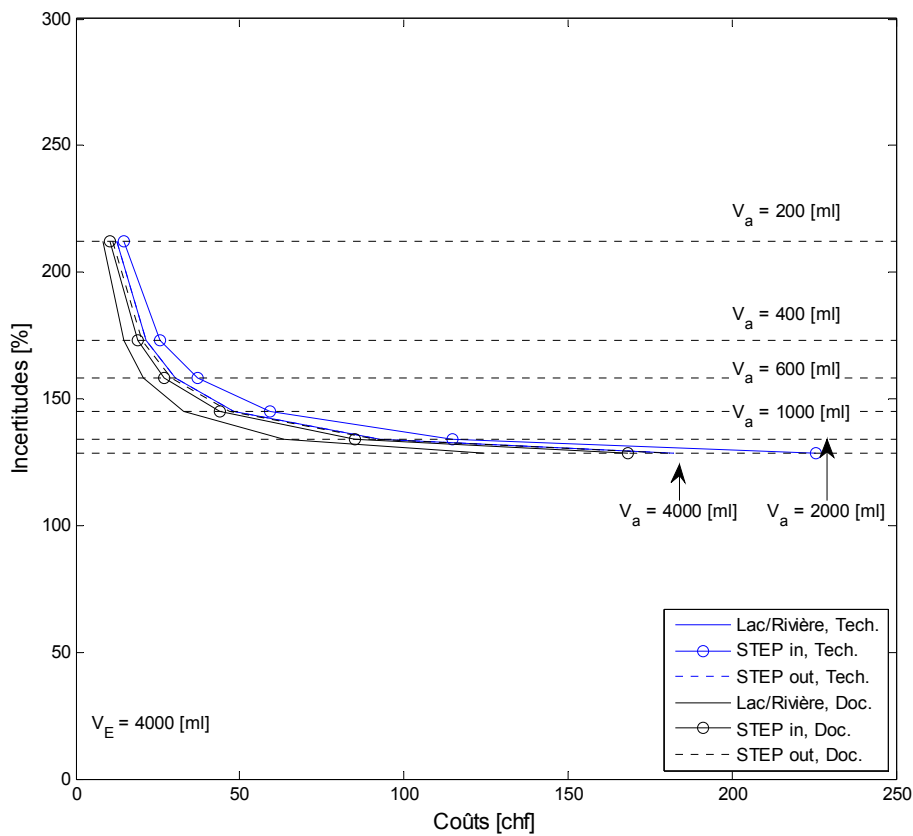


Figure 52: réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé. Echantillon composite de 4 litres

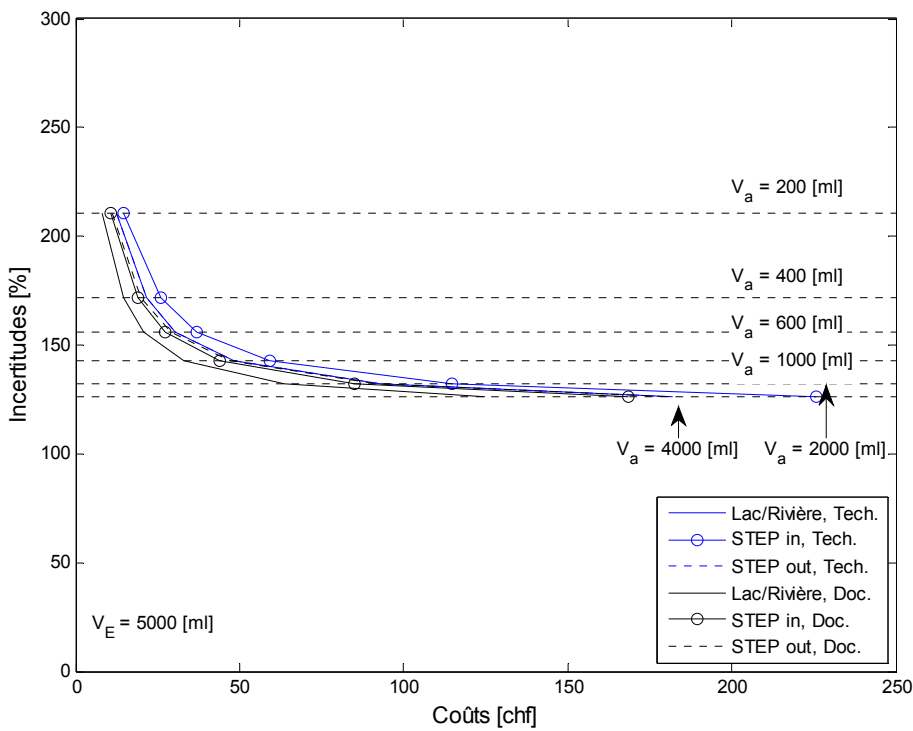


Figure 53: réduction de l'erreur fondamentale pour un micropolluant adsorbé. Echantillon composite de 5 litres.