



Pêches et Océans
Canada

Fisheries and Oceans
Canada

Sciences des écosystèmes
et des océans

Ecosystems and
Oceans Science

Secrétariat canadien des avis scientifiques (SCAS)

Document de recherche 2025/017

Région de la capitale nationale

Considérations relatives au biais et à la précision associés aux mesures par EIS des sulfures « libres » dans les sédiments

F.H. Page et D.K.H. Wong

Pêches et Océans Canada
Station biologique de St. Andrews
125, promenade Marine Science
St. Andrews (Nouveau-Brunswick) E5B 0E4

Avant-propos

La présente série documente les fondements scientifiques des évaluations des ressources et des écosystèmes aquatiques du Canada. Elle traite des problèmes courants selon les échéanciers dictés. Les documents qu'elle contient ne doivent pas être considérés comme des énoncés définitifs sur les sujets traités, mais plutôt comme des rapports d'étape sur les études en cours.

Publié par :

Pêches et Océans Canada
Secrétariat canadien des avis scientifiques
200, rue Kent
Ottawa (Ontario) K1A 0E6

[http://www.dfo-mpo.gc.ca/csas-sccs/
DFO.CSAS-SCAS.MPO@dfo-mpo.gc.ca](http://www.dfo-mpo.gc.ca/csas-sccs/DFO.CSAS-SCAS.MPO@dfo-mpo.gc.ca)



© Sa Majesté le Roi du chef du Canada, représenté par le ministre du
ministère des Pêches et des Océans, 2025

Ce rapport est publié sous la [Licence du gouvernement ouvert – Canada](#)

ISSN 2292-4272

ISBN 978-0-660-75879-4 N° cat. Fs70-5/2025-017F-PDF

La présente publication doit être citée comme suit :

Page, F.H. et Wong, D.K.H. 2025. Considérations relatives au biais et à la précision associés aux mesures par EIS des sulfures « libres » dans les sédiments. Secr. can. des avis. sci. du MPO. Doc. de rech. 2025/017. v + 85 p.

Also available in English :

Page, F.H., and Wong, D.K.H. 2025. Considerations of Bias and Precision Associated with ISE Based Measurements of Sediment 'Free' Sulfide. DFO Can. Sci. Advis. Sec. Res. Doc. 2025/017. v + 82 p.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	v
INTRODUCTION	1
SECTION 1 : APERÇU DE L'INCERTITUDE	3
SECTION 2 : INCERTITUDE DE BASE DES MESURES PAR EIS	4
PREMIÈRES IMPRESSIONS	4
CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ASSOCIÉES À LA RELATION D'ÉTALONNAGE.....	6
DONNÉES EMPIRIQUES	13
SECTION 3 : FACTEURS INFLUANT SUR LES INCERTITUDES DES MESURES PAR EIS..	18
TEMPS DE STABILISATION DES LECTURES DES EIS	18
VIEILLISSEMENT DES EIS	19
ENTREPOSAGE ET DÉRIVE DES ÉLECTRODES	19
ENTREPOSAGE DES ÉTALONS DE LABORATOIRE ET DES ÉCHANTILLONS DE TERRAIN	22
TENEUR EN EAU DES SÉDIMENTS	25
PRÉLÈVEMENT PAR BENNE OU CAROTTES.....	29
MOYENNE DES MESURES	30
SECTION 4 : CONSÉQUENCES POUR LA SURVEILLANCE DE L'ENVIRONNEMENT	38
CONTEXTE : VARIATION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS DE SULFURES MESURÉES PAR EIS.....	38
CONTEXTE : EFFET DE L'ÉCHELLE SPATIALE SUR L'AMPLEUR DE LA VARIATION DES MESURES DE SULFURES PAR EIS	39
CONSÉQUENCES DES FACTEURS INFLUANT SUR LES MESURES DE SULFURES PAR EIS	42
TEST D'HYPOTHÈSE : CONSIDÉRATIONS STATISTIQUES	44
SECTION 5 : DISCUSSION.....	48
VARIABILITÉ DE BASE DANS LES SULFURES MESURÉS PAR EIS	48
FACTEURS DE DÉGRADATION DE L'EXACTITUDE	49
CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL.....	51
CONSÉQUENCES POUR LA PRISE DE DÉCISIONS RÉGLEMENTAIRES	51
SECTION 6 : RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	53
CONSÉQUENCES POUR L'INTERPRÉTATION DES DONNÉES ET L'INFÉRENCE STATISTIQUE.....	55
SECTION 7 : RECOMMANDATIONS.....	56
SECTION 8 : REMERCIEMENTS	56
SECTION 9 : RÉFÉRENCES CITÉES	56
ANNEXE 1 : CALCUL DE LA MODIFICATION DE LA TENEUR EN EAU DANS LES SÉDIMENTS POUR LA MESURE DES SULFURES PAR EIS	60
ANNEXE 2 : PRINCIPES DE L'INCERTITUDE DE MESURE	62

ERREUR SYSTÉMATIQUE OU BIAIS	62
ERREUR NON SYSTÉMATIQUE OU INCERTITUDE ALÉATOIRE	62
INCERTITUDE TOTALE	62
INCERTITUDE ASSOCIÉE AU CALCUL DE LA MOYENNE DES MESURES PAR EIS.....	63
ANNEXE 3 : RÉSUMÉ DES SEUILS DE SULFURES AU CANADA	65
ANNEXE 4 : RÉSUMÉ DES STATISTIQUES DE BASE	70
ANNEXE 5 : PROPAGATION DE L'INCERTITUDE EN MILLIVOLTS DANS LES RELATIONS D'ÉTALONNAGE	74
ANNEXE 6 : PROPAGATION DE L'ERREUR DANS LES CONCENTRATIONS ÉTALONS.....	79
ÉTALONNAGE PAR SEGMENTATION.....	79
ANNEXE 7 : TEST DES RANGS SIGNÉS DE WILCOXON POUR LES ÉCHANTILLONS DE PETITE TAILLE	81
PREMIER SCÉNARIO	81

RÉSUMÉ

Le présent document s'appuie sur la littérature scientifique et de nouvelles données pour examiner le biais (erreur systématique), la précision (erreur non systématique ou aléatoire, indiquée par les écarts types et les coefficients de variation) et l'incertitude totale ou l'exactitude (qui comprend le biais et la précision), valeurs qui sont associées à certains aspects des mesures à l'aide d'électrodes à ions spécifiques (EIS) appliquées à la détermination des sulfures « libres » dans les sédiments marins de surface associés aux exploitations aquacoles. L'examen conclut qu'un analyste attentif et expérimenté devrait pouvoir mesurer régulièrement les sulfures par EIS avec une incertitude totale de 10 % ou moins lorsque les solutions étalons, les électrodes et les échantillons ne sont pas entreposés, que les solutions étalons sont titrées et que les lectures en millivolts (mV) sont effectuées dans les 2 minutes suivant l'insertion de l'électrode dans un échantillon et, enfin, que les électrodes sont régulièrement vérifiées et étalonnées (au moins une fois toutes les trois heures). L'examen conclut également que l'entreposage des solutions étalons, des électrodes étalonnées et des échantillons de sédiment, ainsi que le fait de ne pas tenir compte de la teneur en eau des sédiments, peuvent accroître cette incertitude de manière significative en augmentant le biais et en réduisant la précision (ce qui augmente le coefficient de variation). Le biais est généralement inférieur à 10 % et souvent de l'ordre de 5 % lorsque les temps d'entreposage sont proches de zéro. Le biais est systématiquement supérieur à 10 % lorsque les temps d'entreposage dépassent 4 h et peut souvent dépasser 20 %. L'ampleur et la direction réelles du biais varient selon les échantillons et le temps d'entreposage et ne sont pas actuellement connues ou prévisibles, de sorte que les mesures sur les échantillons entreposés ne peuvent pas être modifiées de manière fiable après coup pour tenir compte du biais. La précision des mesures de sulfures par EIS est largement indépendante du temps d'entreposage des échantillons, les coefficients de variation (CV) pouvant être compris entre 5 et > 30 %. La précision associée à des analyses bien menées est beaucoup plus grande (CV moindres) que les CV obtenus avec des mesures multiples d'échantillons de sédiments *in situ* séparés dans l'espace. Bien que très variables, les CV associés aux mesures *in situ* séparées dans l'espace augmentent généralement avec la distance qui sépare les échantillons. La variation (CV) à l'échelle d'une ferme piscicole peut être de l'ordre de 100 %, alors que la variation associée à une analyse bien menée qui n'est pas influencée par des facteurs d'entreposage est de l'ordre de 10 %. Pour les mesures spatialement séparées de sédiments *in situ*, les CV élevés sont présumés être dus à la variabilité naturelle inhérente aux caractéristiques des sédiments à l'échelle allant de quelques mètres (variabilité à l'intérieur de la station) à des centaines de mètres (variabilité à l'intérieur de l'élevage). Pour la gestion de l'environnement, cela signifie qu'il faut adopter des procédures opérationnelles normalisées bien définies qui, en théorie, n'incluent pas l'entreposage des étalons, électrodes ou échantillons, et que les plans d'échantillonnage pour la surveillance de l'environnement et l'établissement de statistiques sommaires pour les sulfures dans l'eau interstitielle des sédiments doivent sérieusement prendre en considération la variabilité naturelle inhérente de l'environnement afin que les résultats de la surveillance soient reproductibles et, par conséquent, crédibles.

INTRODUCTION

L'un des objectifs de la réglementation environnementale de l'aquaculture marine au Canada, tant au niveau fédéral que provincial, est de gérer et de limiter les effets de la charge organique sur l'environnement causés par les activités de pisciculture en cages, en filet et d'élevage de mollusques et de crustacés en suspension en milieu marin. L'un des principaux objectifs de la réglementation est de limiter l'ampleur des pertes de biodiversité de l'endofaune dans les sédiments de surface exposés aux charges organiques induites par l'aquaculture.

On sait depuis longtemps que l'obtention de mesures de la biodiversité requiert des connaissances spécialisées en taxonomie et nécessite temps et argent. C'est pourquoi le recours à un indicateur moins cher et plus rapide de la réduction de la biodiversité était souhaité (Wildish *et al.*, 2004a). Les travaux scientifiques sur lesquels s'est appuyée l'élaboration de la réglementation environnementale en matière d'aquaculture ont reconnu que les sédiments meubles présentent un gradient de biodiversité, une biodiversité élevée correspondant à des sédiments bien oxygénés et une biodiversité faible, des sédiments mal oxygénés. Les scientifiques ont également reconnu qu'il était difficile de mesurer les concentrations d'oxygène dans les sédiments, en particulier en raison de la technologie disponible à l'époque (d'autres méthodes sont aujourd'hui à l'étude), et qu'il existait un lien entre la concentration de sulfures dans l'eau interstitielle des sédiments et la biodiversité. Ce lien, en particulier lorsqu'il est combiné à des mesures du potentiel d'oxydoréduction (E_h) des sédiments, est l'un des meilleurs indicateurs de la biodiversité de l'endofaune des sédiments meubles (Hargrave *et al.*, 1997).

Pêches et Océans Canada, ainsi que plusieurs provinces, ont adopté les sulfures comme indicateur réglementaire des effets des rejets de matières organiques par les élevages piscicoles sur la biodiversité de l'endofaune benthique (*Règlement sur les activités d'aquaculture* [RAA], provinces). Les enjeux réglementaires et les plans d'échantillonnage varient d'une région à l'autre. Cependant, dans toutes les provinces, des échantillons de sédiment sont prélevés, traités et analysés pour déterminer la quantité totale de sulfures libres dans l'eau interstitielle à l'aide des méthodes par EIS introduites par Wildish *et al.* (1999) et partout au Canada, les mesures sont combinées d'une manière ou d'une autre pour calculer un indice d'effet. Par exemple, au Nouveau-Brunswick (N.-B.) et en Nouvelle-Écosse (N.-É.), on combine les données pour calculer une concentration moyenne de sulfures qui, pense-t-on, est biaisée en faveur des zones où les effets sont les plus élevés (c.-à-d. que les échantillons sont prélevés à proximité des cages en filet contenant le plus grand nombre de poissons). Dans tous les cas, les indices calculés comportent une incertitude ou une erreur qui résulte de la propagation des erreurs de mesure à travers le processus d'estimation (en d'autres mots, via les relations mathématiques qui sous-tendent les estimations).

Partout au Canada, la pratique réglementaire consiste à comparer les mesures de sulfures par EIS à des seuils prédéfinis de concentration de sulfures qui représentent une diminution progressive de la teneur en oxygène des sédiments et de la biodiversité de l'endofaune jusqu'au niveau anoxique totalement inacceptable de 6 000 μM de sulfures. Les différents seuils de concentrations de sulfures proposés par les données scientifiques et adoptés par les organismes canadiens de réglementation sont résumés à l'annexe 3. Des plans d'échantillonnage ont été établis, et lorsque les concentrations de sulfures dépassent les seuils établis, des mesures réglementaires précises sont déclenchées (p. ex. tableau A-NB2).

Comme pour toute mesure et tout indice, il est essentiel de connaître l'incertitude connexe pour interpréter les valeurs de manière pertinente. En l'absence de cette information, des décisions erronées pourraient être prises (Hall et White, 2020). Par exemple, on pourrait conclure que la concentration moyenne de sulfures d'un site dépasse un seuil spécifique alors que ce n'est pas

le cas. En théorie, les mesures de sulfures, ainsi que les indices et les interprétations qui en découlent, devraient être hautement reproductibles. À cette fin, il faut effectuer et analyser les mesures en utilisant des procédures de collecte et d'analyse dont les influences et les incertitudes sont suffisamment faibles et connues pour que les dépassements des seuils prescrits puissent être détectés de manière robuste. Les auteurs des documents originaux décrivant la méthode par EIS étaient conscients des nombreux facteurs susceptibles de provoquer des erreurs de mesure et se sont efforcés d'étudier et de quantifier certaines d'entre elles (Wildish *et al.*, 1999; 2004a). Lorsque la méthode a été adoptée comme mesure réglementaire reconnue et qu'elle a été plus largement utilisée, on a acquis une expérience et une perspective supplémentaires concernant les incertitudes de mesure et les facteurs qui y contribuent. L'utilisation des sulfures mesurés par EIS, à titre d'indicateur réglementaire, doit tenir compte du fait que la technique de mesure doit être méticuleusement décrite et suivie et doit également prendre en compte l'ampleur naturelle des variations temporelle et spatiale des mesures, en particulier par rapport aux variabilités spatiale et temporelle inhérentes aux mesures de sulfures et de biodiversité utilisées pour établir les seuils.

Les points de données définissant la relation existante entre les sulfures de sédiment mesurés par EIS et la biodiversité présentent une dispersion considérable liée à plusieurs facteurs, dont l'erreur de mesure et la variabilité naturelle. En théorie, on peut réduire la dispersion si on la définit à l'aide de données recueillies selon des plans d'échantillonnage et des techniques de mesure appropriés. Le degré de réduction nécessaire dépend de l'exactitude exigée par les organismes de réglementation et de la capacité des préposés au prélèvement d'échantillons et des analystes à obtenir des mesures par EIS non biaisées et de haute précision.

Les analyses décrites ci-dessous visent à actualiser et à explorer plus à fond l'incertitude associée à l'analyse des concentrations de sulfures mesurées par EIS, à mettre en contexte la variabilité de ces mesures prises dans des situations naturelles et à commenter les conséquences de ces considérations sur la capacité de détecter les dépassements des seuils spécifiés. Le présent document est l'un des trois préparés en réponse à une demande d'avis scientifique concernant la détermination par EIS des concentrations de sulfures libres dans l'eau interstitielle des sédiments. Cette demande d'avis scientifique posait les questions suivantes :

1. Quels sont les effets du temps et des conditions d'entreposage des échantillons de sédiments (p. ex. température et étanchéité sous vide) sur la mesure du sulfure libre total par rapport au sulfure libre total mesuré immédiatement après la collecte de l'échantillon?
2. Ces relations sont-elles cohérentes entre les types de sédiments ou les concentrations de sulfure libre total?
3. Existe-t-il une combinaison de conditions et de temps d'entreposage après la collecte qui donnerait lieu à des mesures attendues du sulfure libre total à $\pm 5\%$, 10% et 15% de la valeur obtenue en mesurant le sulfure libre total immédiatement après la collecte d'échantillons de sédiments?
4. Certaines étapes du protocole de mesure du sulfure libre total par électrode à ions spécifiques (EIS) peuvent-elles laisser place à l'interprétation par l'analyste? Quelles différences peuvent mener à des concentrations mesurées différentes du sulfure libre total?
5. Comment examiner les méthodes de mesure du sulfure libre total par EIS et élaborer des procédures normalisées pour le temps d'entreposage, les conditions d'entreposage et les analyses des échantillons?

-
6. En tenant compte des questions ci-dessus, caractériser la variabilité de la méthode dans le contexte de la variabilité naturelle, *in situ*, spatiale des niveaux de sulfure dans les sédiments.

Le présent document porte sur la question 6 et contribue aux questions 1, 2 et 3. La méthode par EIS est décrite en détail dans Wong et Page (2025a) et l'effet du temps d'entreposage sur la concentration de sulfures dans les sédiments fait l'objet du document de Wong et Page (2025b).

SECTION 1 : APERÇU DE L'INCERTITUDE

En général, nous ne connaissons jamais la valeur vraie de ce qui est mesuré. Nous ne pouvons qu'estimer cette valeur par des mesures, et toutes les estimations et mesures sont assorties d'une incertitude (Taylor, 1997; Berendsen, 2011). En d'autres mots, toutes les mesures sont des estimations d'une valeur vraie, la valeur mesurée étant égale à une valeur vraie inconnue plus une incertitude (parfois appelée erreur) (Éq. 1), et toutes les mesures devraient être rapportées comme la valeur mesurée plus ou moins une incertitude. La définition de l'erreur ou de l'incertitude associée aux mesures devrait comprendre une indication de la distribution de probabilité associée à l'incertitude (Berendsen, 2011). Les mesures sans quantification connexe de leurs incertitudes sont d'une utilité limitée, car il est impossible de savoir à quel point la mesure est vraie ou fiable (en d'autres mots, comment sait-on que l'estimation est proche de la valeur vraie) (Taylor, 1997; Berendsen, 2011).

La connaissance des incertitudes associées aux mesures est particulièrement pertinente pour la prise de décisions réglementaires. La quantification des erreurs et des incertitudes et l'inclusion de ces renseignements dans la prise de décisions contribuent à leur crédibilité, car les différences entre les mesures peuvent être interprétées comme des valeurs se situant en deçà ou à l'extérieur des limites attendues de l'incertitude de la mesure.

On considère souvent que l'incertitude comporte deux composantes principales : l'erreur systématique (le biais) et l'erreur non systématique (la précision) (Taylor, 1997). L'erreur systématique (le biais) correspond à une différence constante entre les valeurs vraie et mesurée ou estimée. L'erreur non systématique est la variation aléatoire associée à une mesure. Cette erreur a une distribution statistique spécifique, et les paramètres qui définissent cette distribution doivent être établis. L'erreur totale ou l'incertitude comprend à la fois le biais et la précision et est appelée exactitude de la mesure. Un examen plus détaillé et mathématique de ces concepts est présenté à l'annexe 2.

Pour ce qui est de la mesure des sulfures, la détermination par EIS des sulfures « libres » dans l'eau interstitielle des sédiments comporte également des erreurs et des incertitudes. Les incertitudes dans les mesures par EIS sont dues à de nombreux facteurs, certains entraînant des mesures biaisées et d'autres contribuant à la précision des mesures. Bon nombre de ces facteurs ont été décrits et discutés dans Wong et Page (2025a, b) ainsi que dans des publications antérieures (Chang *et al.* 2014; Cranford *et al.*, 2020; Hargrave *et al.*, 2008b). Certains des facteurs examinés sont associés aux procédures de laboratoire, notamment l'étalonnage des sondes, la préparation des solutions étalons et l'entreposage des sondes et des échantillons. D'autres facteurs sont liés aux procédures de collecte d'échantillons, notamment l'échantillonnage à la benne ou le carottage, et aux inhomogénéités temporelles et spatiales naturelles dans l'environnement (Cranford *et al.*, 2011).

En théorie, les mesures de sulfures devraient être aussi exactes que possible, c.-à-d. vraies et cohérentes, avec peu voire aucun de biais et une précision élevée et reproductible (faible erreur aléatoire). Dans la pratique, les mesures doivent être suffisamment exactes, c.-à-d. que

l'exactitude est suffisante pour étayer solidement les inférences faites à partir des mesures. Dans le cas des réglementations fédérale et provinciale canadiennes en matière d'aquaculture, l'exactitude devrait être suffisante pour permettre une classification robuste des exploitations d'après des seuils spécifiés (annexe 3).

Dans les analyses présentées ici, nous cherchons à explorer l'ampleur de certaines sources d'incertitude et à différencier l'incertitude méthodologique de la variabilité environnementale. Les détails de l'analyse des sulfures dans les sédiments mesurés par EIS sont examinés dans Wong et Page (2025a, b). L'approche adoptée consiste d'abord à examiner l'exactitude des mesures individuelles par EIS effectuées dans des conditions contrôlées spécifiques, puis à cheminer vers les incertitudes associées à des mesures davantage opérationnelles.

SECTION 2 : INCERTITUDE DE BASE DES MESURES PAR EIS

PREMIÈRES IMPRESSIONS

Il est généralement reconnu que le processus de mesure des sulfures par EIS n'est pas la méthode la plus exacte pour mesurer les sulfures dans l'eau interstitielle (Hargrave *et al.*, 2008b; Schaaning & Hansen, 2005). Les méthodes spectrophotométriques et de titrage iodométrique sont parfois considérées comme plus exactes (Schaaning & Hansen, 2005).

Selon certains auteurs, la méthode par EIS permet surtout d'estimer les ordres de grandeur (Rundle 2011). Bien que cela semble indiquer que la méthode ne produirait que des estimations des concentrations de sulfures, la signification précise du terme « ordre de grandeur » n'a pas été définie. En termes mathématiques, l'ordre de grandeur d'un nombre est le nombre arrondi à la puissance de 10 la plus proche. Par exemple, si le nombre est compris entre 10 et 99, l'ordre de grandeur est de 10, si le nombre est compris entre 100 et 999, l'ordre de grandeur est de 100, etc. Dans ce contexte, 75 µM est de l'ordre de 10 µM, 760 µM est de l'ordre de 100 µM, 1 500 µM est de l'ordre de 1 000 µM et 5 100 µM est également de l'ordre de 1 000 µM. C'est le sens généralement utilisé en science et dans le présent document. En gestion de projet, la détermination initiale des plages de valeurs consiste souvent en estimations des ordres de grandeur. Dans ce contexte, cela signifie pour certains auteurs que les mesures sont exactes à $\pm 50\%$, c.-à-d. qu'une mesure de 1 000 µM pourrait se situer entre 500 (-50 %) et 1 500 (+50 %) µM et, pour d'autres, cela signifie que l'incertitude est de $\pm 35\%$ (Rowe, 2015). Pour d'autres encore, le terme « ordre de grandeur » désigne une mesure comprise entre -25 % et +75 % de l'estimation initiale (Maley, 2012). Par exemple, si la valeur de la mesure des sulfures est de 100 µM, la valeur vraie est présumée se situer entre 25 et 175 µM, ou si la valeur de la mesure est de 4 000 µM, la valeur vraie est présumée être entre 1 000 et 7 000 µM. Quelle que soit la définition, une mesure de l'ordre de grandeur n'est pas idéale pour un régime réglementaire qui souhaite détecter de manière fiable des concentrations de sulfures supérieures à des valeurs seuils du même ordre de grandeur, en particulier lorsque la conséquence réglementaire pourrait être le non-repeuplement d'une exploitation.

En théorie, on peut obtenir une idée du degré d'incertitude associé à une mesure d'après le nombre de chiffres significatifs associés à la mesure rapportée. Cette estimation n'est fiable que si la source de la mesure respecte les protocoles d'utilisation des chiffres significatifs. Le tableau 1 présente des exemples de calculs d'exactitude pour des mesures rapportées à des concentrations de 0,1, 1, 10 et 100 µM. Dans la pratique, les mesures de sulfures par EIS sont souvent rapportées en concentrations de sulfures à 1 µM près, ce qui entraîne une incertitude de ± 1 µM. En supposant que l'incertitude ou l'exactitude ne sont pas biaisées, et que la variation ou les erreurs sont normalement distribuées avec un écart type (σ) de 1 µM, la concentration vraie de sulfures se situe dans 95,4 % des cas entre la concentration enregistrée

et $\pm 1 \mu\text{M}$ (tableau 1). Cela signifie que l'exactitude relative de la mesure (le pourcentage d'incertitude) diminue lorsque la concentration est plus forte, c.-à-d. qu'une erreur de $\pm 1 \mu\text{M}$ associée à une mesure de $100 \mu\text{M}$ représente une incertitude de 1 %, tandis qu'une erreur de $\pm 1 \mu\text{M}$ associée à des mesures de $1\,000$ et $10\,000 \mu\text{M}$ représente des incertitudes relatives de 0,1 % et 0,01 %, respectivement. Lorsque les mesures de sulfures par EIS sont rapportées à $10 \mu\text{M}$ près, cela occasionne une incertitude de $\pm 10 \mu\text{M}$, c.-à-d. que dans 95,4 % des cas, la concentration vraie de sulfures se situe entre la concentration enregistrée moins $10 \mu\text{M}$ et la concentration enregistrée plus $10 \mu\text{M}$. Par conséquent, on a une exactitude relative de 10 % pour une mesure de $100 \mu\text{M}$ et des exactitudes de 1 % et 0,1 % pour des mesures de $1\,000$ et $10\,000 \mu\text{M}$, respectivement.

Comme il est indiqué plus loin dans le présent document, les estimations obtenues de cette manière ne sont probablement pas fiables pour la plupart des mesures par EIS rapportées, car elles ne suivent pas les règles des chiffres significatifs et souvent ne sont pas destinées à indiquer l'exactitude de la mesure. Par exemple, une incertitude de $\pm 1 \mu\text{M}$ est probablement une sous-estimation de l'incertitude.

Tableau 1 : Résumé des incertitudes implicites indiquées par le nombre de chiffres significatifs rapportés pour une plage de mesures de concentration de sulfures. L'exactitude est présumée représenter un écart type dans l'erreur non biaisée.

Exactitude rapportée des concentrations de sulfures (mM)	Concentration de sulfures			Incertainitude absolue implicite (μM)	Incertainitude relative implicite (%)
	Valeur vraie (μM)	Limite inférieure (μM)	Limite supérieure (μM)		
0,1	100	99,9	100,1	0,1	0,100
	500	499,9	500,1	0,1	0,020
	1000	999,9	1000,1	0,1	0,010
	5000	4999,9	5000,1	0,1	0,002
	10000	9999,9	10000	0,1	0,001
1	100	99	101	1,0	1,000
	500	499	501	1,0	0,200
	1000	999	1001	1,0	0,100
	5000	4999	5001	1,0	0,020
	10000	9999	10001	1,0	0,010
10	100	90	110	10,0	10,000
	500	490	510	10,0	2,000
	1000	990	1010	10,0	1,000
	5000	4990	5010	10,0	0,200
	10000	9990	10010	10,0	0,100
100	100	0	200	100,0	100,000
	500	400	600	100,0	20,000
	1000	900	1100	100,0	10,000
	5000	4900	5100	100,0	2,000
	10000	9900	10100	100,0	1,000

Heureusement, nous savons qu'en portant attention aux détails analytiques et au contrôle de la qualité, il est possible d'atteindre des incertitudes d'environ 8 % ou moins (Rundle 2011). Certains auteurs ont affirmé que la méthode par EIS pouvait atteindre une exactitude absolue de $\pm 3 \mu\text{M}$ (Hargrave *et al.*, 1993b). Pour d'autres auteurs, la reproductibilité d'une autre méthode de mesure des sulfures se situerait entre 2,3 % et 6,2 % (Schaaning et Hansen, 2005), d'après les valeurs médianes de pS (3,2 à 8,7) des sulfures dans des sédiments des eaux norvégiennes, et en supposant que les valeurs se situaient à environ 0,2 unité pS (pS = $-\log[\Sigma S]$) par rapport aux valeurs mesurées.

Dans les sections suivantes, nous examinons les données empiriques concernant l'exactitude des mesures de sulfures par EIS qui ont été prises en lien avec divers travaux de mesure dans le cadre d'activités aquacoles au Canada.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ASSOCIÉES À LA RELATION D'ÉTALONNAGE

La méthode par EIS s'appuie sur l'équation de Nernst (Éq. 1) et la relation d'étalonnage qui en découle. Dans l'équation de Nernst, V_{eq} est

$$V_{eq} = \frac{R \cdot T_K}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{C_{ext}}{C_{int}}\right) \quad \text{Éq. 1}$$

le potentiel d'équilibre, aussi appelé potentiel de Nernst pour un ion spécifique, R est la constante universelle des gaz égale à $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (joules par kelvin par mole d'ion), T_K est la température de la solution contenant les sulfures en kelvins ($T_K = T_C + 273,15$, où T_C est la température en degrés Celsius), z est la valence ou la charge de l'ion, qui a une valeur de -2 pour les sulfures (S^{2-}), F est la constante de Faraday égale à $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, le terme C_{ext} est proportionnel à la concentration d'ions à l'extérieur de la membrane de l'électrode et le terme C_{int} est proportionnel à la concentration d'ions à l'intérieur de la membrane de l'électrode. Remarque : Les valeurs C_{ext} et C_{int} représentent en fait l'activité électrique associée aux ions et on présume qu'elle est proportionnelle à la concentration d'ions.

La relation d'étalonnage est basée sur l'équation de Nernst étendue et linéarisée (Éq. 2).

$$\begin{aligned} V_{eq} &= \frac{R \cdot T_K}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{C_{ext}}{C_{int}}\right) = \frac{R \cdot T_K}{z \cdot F} [\ln(C_{ext}) - \ln(C_{int})] \\ &= -\frac{R \cdot T_K}{z \cdot F} \cdot \ln(C_{int}) + \frac{R \cdot T_K}{z \cdot F} \cdot \ln(C_{ext}) \end{aligned} \quad \text{Éq. 2}$$

Si on remplace $-\frac{R \cdot T_K}{z \cdot F} \cdot \ln(C_{int})$ par β_0 et $\frac{R \cdot T_K}{z \cdot F}$ par β_1 , on obtient une relation d'étalonnage linéaire (Éq. 3). On peut l'utiliser en employant la régression des moindres carrés pour estimer les paramètres ou l'approximer par une série de segments linéaires.

$$V_{eq} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \ln(C_{ext}) \quad \text{Éq. 3}$$

Si on remplace le logarithme naturel ($\ln$) par le logarithme en base 10 ($\log$), l'équation 3 devient l'équation 4, et les paramètres sont maintenant redéfinis comme suit : $\beta_0 = -\frac{R \cdot T_K}{z \cdot F} \cdot 2\,303 \cdot \log(C_{in})$ et $\beta_1 = 2\,303 \frac{R \cdot T_K}{z \cdot F}$ (Rundle 2011).

$$V_{eq} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \log(C_{ext}) \quad \text{Éq. 4}$$

En réarrangeant les équations 1, 3 et 4 et en convertissant les équations réarrangées sous leur forme exponentielle pour résoudre la concentration (C_{out}), on obtient la concentration des ions définie par l'équation 5. Ces concentrations représentent techniquement l'activité ionique qui, dans le cas des solutions très diluées, représente de fait les concentrations de l'ion en question (Rundle 2011). Dans le présent document, nous utilisons le terme concentration plutôt que les termes activité ou concentration efficace, car les deux valeurs sont presque identiques pour les concentrations en cause dans les mesures par EIS (Wong et Page, 2025a), et le terme concentration est utilisé dans la majeure partie de la littérature scientifique sur les mesures de sulfures par EIS en aquaculture.

$$C_{ext} = C_{int} \cdot e^{V_{eq} \cdot z \cdot F / R \cdot T_K} \quad \text{Éq. 5}$$

$$C_{ext} = e^{(V_{eq} - \beta_0) / \beta_1}$$

$$C_{ext} = 10^{(V_{eq} - \beta_0) / \beta_1}$$

Relation d'étalonnage

La méthode de mesure des sulfures par EIS, décrite par Wildish *et al.* (1999), s'appuie sur l'étalonnage d'une sonde à ions spécifiques et la relation d'étalonnage (Éq. 6).

L'étalonnage consiste à établir la relation entre une lecture en millivolts (V_S) et le logarithme d'une concentration nominale ou « connue » de sulfures (S_{NC}) dans une solution obtenue par dilution d'une solution étalon de sulfures dont la concentration a été mesurée par titrage et à laquelle est associée une erreur ou une incertitude (ε).

La figure 1 présente un exemple de relation d'étalonnage, le panneau de gauche montrant les lectures en mV en fonction du logarithme des concentrations de la solution étalon de sulfures et le panneau de droite montrant les lectures en mV en fonction des concentrations de sulfures non transformées.

$$V_S = \beta_0 + \beta_1 \log_{10}(S_{NC}) + \varepsilon \quad \text{Éq. 6}$$

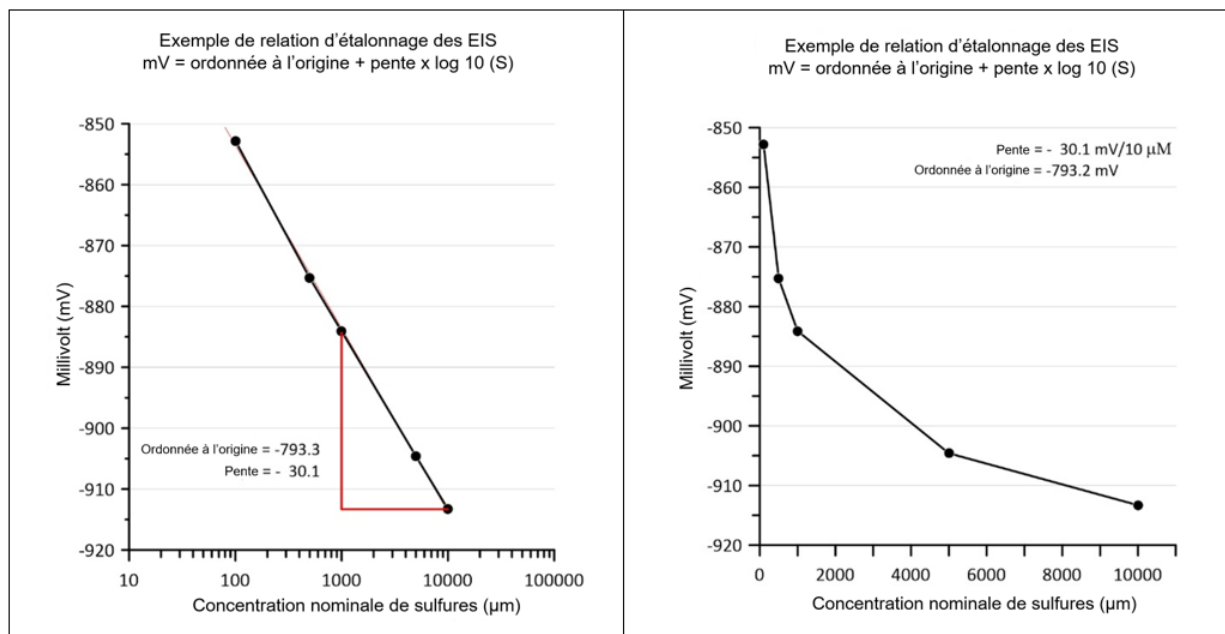


Figure 1 : Exemple d'une relation d'étalonnage d'EIS avec la variable dépendante (mV) en fonction de la variable dépendante, soit la concentration de sulfures. Le panneau de gauche représente la valeur $\log_{10}$ des concentrations de sulfures. Le panneau de droite représente les concentrations de sulfures.

La relation d'étalonnage n'est valable que pour les concentrations de sulfures pour lesquelles l'équation de Nernst s'applique, pour la plage des concentrations étalons utilisée dans la relation d'étalonnage et pour la partie de la relation d'étalonnage log-linéaire qui est linéaire avec une pente à l'intérieur de la plage acceptable pour le fabricant de la sonde. La relation log linéaire de Nernst cesse d'être valable aux concentrations d'ions très faibles et très élevées. Pour la sonde ThermoScientific, la limite inférieure de concentration est de 1×10^{-5} M (10 μM; TFS 2007). La limite supérieure n'est pas indiquée. La pente théorique varie en fonction de la température de la solution étalon, mais à des températures ambiantes typiques, elle est d'environ 29.

La mesure des sulfures dans un échantillon s'obtient par une lecture de l'échantillon en mV et l'estimation de la concentration de sulfures, à l'aide de l'équation (Éq. 7) qui est l'inverse de l'équation d'étalonnage (Éq. 6).

$$S_M = 10^{(mV \pm \varepsilon - \beta_0) / \beta_1} \quad \text{Éq. 7}$$

On emploie habituellement deux approches qui sont associées à l'équation 7. La première est l'approche par segmentation et la seconde, l'approche par régression.

Approche par segmentation : Les voltmètres utilisés dans les mesures de sulfures par EIS n'effectuent généralement pas de régression à travers les points d'étalonnage standards. Ils traitent plutôt les points d'étalonnage comme une série de segments linéaires adjacents à deux points, avec une relation linéaire entre les valeurs mV et $\log_{10}$ de sulfures établies pour chaque paire séquentielle de coordonnées. Le segment encadrant la lecture en mV pour un échantillon est utilisé pour estimer la concentration de sulfures dans cet échantillon. En théorie, la pente de chaque segment est la même, mais les erreurs de lecture en mV entraînent généralement des pentes légèrement différentes. Cela introduit une certaine erreur dans les mesures des sulfures dans les échantillons, mais comme seulement deux points d'étalonnage sont utilisés pour

définir chaque segment, une erreur statistique dans la pente et une estimation inverse des sulfures ne peuvent être obtenues autrement que par l'approche décrite ci-dessus.

Approche par régression : elle consiste à estimer les valeurs de β_0 et β_1 en effectuant une régression linéaire à travers les points d'étalonnage. Cela garantit que la pente est constante dans toute la plage des concentrations étalons utilisées et permet d'estimer une erreur pour chaque paramètre, ce qui signifie qu'il est ainsi possible d'estimer une erreur pour chaque concentration de sulfures établie d'après l'équation de régression. L'erreur dans les concentrations de sulfures n'est pas constante dans la plage d'étalonnage en raison de la non-linéarité de la relation sous-jacente et des hypothèses associées aux prévisions par régression linéaire inverse. Nous n'examinons pas ici les détails de l'approche par régression inverse, en partie parce que de nombreux analystes ne semblent pas l'utiliser, mais aussi parce qu'il existe d'autres facteurs qui entraînent des erreurs plus importantes que la différence entre les estimations par régression et par segmentation.

Dans les deux approches, il convient d'examiner les relations pour déterminer si elles s'écartent d'une relation linéaire. On sait que la relation log linéaire de Nernst cesse d'être valide aux concentrations d'ions très faibles et très élevées, de sorte que la relation linéaire entre les mV et la concentration d'ions ne tient plus aux concentrations d'ions inférieures et supérieures aux concentrations d'ions spécifiques. À titre d'exemple, le manuel du ThermoScientific Probe indique que la limite inférieure pour leurs électrodes de sulfures est de 1×10^{-5} M (10 μ M; TFS 2007). La limite supérieure n'est pas indiquée.

il est indiqué ci-dessus, la relation d'étalonnage est basée sur des mesures qui contiennent des erreurs et, par conséquent, les estimations de la concentration de sulfures sont associées à une incertitude. Selon Rundle (2011), pour les ions divalents tels que les sulfures, l'ampleur de l'erreur devrait être d'environ 8 % par 1 mV pour des électrodes correctement étalonnées. Dans la pratique, l'erreur réelle dépend de la sonde, du voltmètre et de la mise en œuvre, par l'analyste, des différentes procédures d'étalonnage et de mesure.

L'erreur associée à une tension mesurée se propage à travers la relation d'étalonnage, ce qui entraîne une erreur associée aux sulfures mesurés (Berendsen, 2011). Dans les paragraphes suivants, nous examinons la propagation des erreurs de mesure à travers la relation d'étalonnage. La nature non linéaire de la relation d'étalonnage de l'EIS amplifie les incertitudes initiales.

Incertitude associée aux erreurs de lecture en mV

On peut examiner l'effet des erreurs de lecture en mV sur les estimations des concentrations de sulfures en maintenant les coefficients d'étalonnage constants et en faisant varier la valeur en mV. L'annexe 6 présente les erreurs absolues et relatives dans les concentrations de sulfures, lorsque les erreurs dans les coefficients d'étalonnage sont présumées être nulles (p. ex. étalonnages par segmentation). Les valeurs supérieures (S_M^{sup}) et inférieures (S_M^{inf}) encadrant une mesure d'une concentration de sulfures sont données par l'équation 8 et, lorsque l'incertitude relative est définie comme la mesure d'une concentration de sulfures, avec l'erreur divisée par la mesure sans erreur, l'incertitude est donnée sous la forme $U_{rel} = 10^{\pm \varepsilon / \beta_1}$.

$$S_M^s = S_M^{\varepsilon=0} 10^{\varepsilon / \beta_1} \quad S_M^i = S_M^{\varepsilon=0} 10^{-\varepsilon / \beta_1} \quad \text{Éq. 8}$$

L'annexe 6 présente les calculs de l'effet d'une plage d'incertitudes en mV sur les estimations des concentrations logarithmiques, nominales et de sulfures. Les calculs expriment l'effet en termes de biais et de précision. Dans le cas d'une erreur en mV nulle, le biais est nul; il n'y a aucune variation (la précision est parfaite). Pour des erreurs de $\pm 0,1$ mV, les valeurs $\log_{10}(S)$

correspondantes présentent une différence absolue de 0,003 unité logarithmique par rapport à la valeur vraie et une différence relative inférieure à 0,17 %. Pour des erreurs de ± 1 mV, les valeurs $\log_{10}(S)$ correspondantes présentent une différence absolue de 0,034 unité logarithmique et une différence relative inférieure à 1,7 %. Le tableau montre également que les différences absolues sont indépendantes des concentrations en sulfures, et que les différences relatives diminuent avec l'augmentation de la concentration pour une incertitude donnée en mV. Dans tous les cas, les biais absolu et relatif sont nuls.

L'incertitude absolue des concentrations de sulfures non transformées générée par l'incertitude des mesures de tension varie avec l'ampleur de l'incertitude des lectures en mV, tandis que l'incertitude relative ne varie pas avec la concentration. Pour des erreurs de $\pm 0,1$ mV, les concentrations de sulfures correspondantes ont une différence absolue de 0,8 à 78 μM par rapport à la valeur vraie et une différence relative de 0,8 %. Pour des erreurs de ± 1 mV, les incertitudes correspondantes sont d'un ordre de grandeur supérieur à $\pm 0,1$ mV. Les valeurs supérieures et inférieures des concentrations de sulfures présentent maintenant une différence absolue de 7,8 à 781 μM par rapport à la valeur vraie et une différence relative de 7,8 %. Selon Rundle (2011), cette valeur est typique pour les mesures par EIS d'ions divalents tels que les sulfures. Contrairement aux différences dans les concentrations de sulfures transformées, la différence absolue augmente avec la concentration et la différence relative reste constante pour une incertitude donnée en mV.

À l'opposé de la situation pour les concentrations de sulfures transformées, il existe un biais positif pour les sulfures non transformés. Ceci est dû au fait que la nature non linéaire (logarithmique) de la relation d'étalonnage génère une asymétrie dans les estimations des concentrations de sulfures rétrotransformées par rapport à la valeur vraie. Lorsque le biais absolu est défini comme étant la moyenne des concentrations supérieures et inférieures associées à l'incertitude en mV moins la concentration vraie, on constate que le biais augmente avec l'incertitude en mV pour une concentration de sulfures donnée et avec la concentration de sulfures pour une incertitude en mV constante (annexe 6). Le biais relatif, défini comme le biais absolu divisé par la concentration vraie, augmente également avec l'incertitude en mV et, contrairement à l'incertitude absolue, le biais relatif est indépendant de la concentration. Dans les cas de $\pm 0,1$ et ± 1 mV, le biais relatif est faible, soit inférieur à 1 %. Cependant, lorsque l'erreur en mV augmente, le biais relatif augmente aussi de sorte qu'une erreur de 10 mV entraîne un biais positif de 32 % dans les concentrations de sulfures. Une erreur en mV de cette ampleur est peu probable.

Après avoir exploré l'influence potentielle de l'erreur en mV sur l'erreur dans les concentrations de sulfures, il est utile d'examiner quelles sont les erreurs attendues dans les lectures en mV.

Les voltmètres utilisés pour mesurer les concentrations de sulfures par EIS indiquent souvent la tension sur un écran numérique qui affiche les valeurs à une décimale près. On peut donc supposer en première estimation que la composante aléatoire de l'incertitude de mesure est de $\pm 0,1$ mV (Taylor, 1997), bien qu'il puisse s'agir d'un artéfact de l'affichage numérique plutôt que d'une véritable estimation de l'exactitude de l'appareil. Cette estimation de l'incertitude ne tient pas compte du biais du voltmètre, mais uniquement de l'incertitude non systématique. Tout biais éventuel du voltmètre est compensé dans les paramètres d'étalonnage. En supposant que l'affichage reflète une valeur arrondie normalement distribuée, on peut considérer que la valeur $\pm 0,1$ mV indique que 95,4 % des mesures répétées s'inscriront à l'intérieur d'une fourchette de $\pm 0,1$ mV. L'estimation correspondante de l'incertitude aléatoire relative de chaque concentration de sulfures obtenue de la relation d'étalonnage, en supposant l'absence d'erreur associée aux concentrations nominales, est calculée comme étant comprise entre 0,99 et 1,01 (de 99 à 101 %).

Dans la pratique, les lectures en mV pour les sulfures dans un échantillon de sédiment varient dans le temps, selon le moment de la lecture. Cette variation temporelle découle du fait que le temps de réponse d'une électrode n'est pas instantané, et que la concentration de sulfures dans l'échantillon n'est pas à l'équilibre. Le temps de réponse des électrodes varie d'une à l'autre et selon leur type. En règle générale, les systèmes d'électrode EIS ont besoin de trois à quatre minutes pour atteindre une stabilité complète de lecture et de moins de 30 secondes pour donner une tension se situant à un ou deux millivolts près de la lecture finale stable (NICO, 2000). Le temps de réponse de l'électrode de ThermoScientific est tel que 99 % de la valeur stable devrait être atteinte en une minute ou moins pour des concentrations dans la plage linéaire de l'électrode (TFS 2007). Ces temps s'appliquent lorsque la concentration ionique dans l'échantillon ne change pas. On devrait examiner avec soin les lectures qui indiquent que les concentrations changent après le temps de réponse (environ 1 minute), car les lectures pourraient ne plus indiquer la concentration de sulfures dans l'eau interstitielle non perturbée. Un changement de valeur affichée pourrait indiquer que les complexes de sulfures dans le sédiment se décomposent et que les sulfures migrent vers l'eau interstitielle. De nombreux auteurs ont rapporté que des lectures stables sont obtenues en 2 minutes, mais pas toujours en 1 minute (Lewis-McRae, comm. pers.).

Outre la stabilisation de la lecture en mV, les variations de lecture autour de la valeur stable en mV fluctuent. Les mesures effectuées sur des solutions étalons de diverses concentrations de sulfures par un laboratoire qui utilisait une seule sonde EIS et un seul lecteur variaient de 0,3 à 1 mV (Chang, *et al.*, 2014). En revanche, les écarts types calculés à partir des mesures effectuées par un autre laboratoire sur les mêmes concentrations de solution étalon, mais en utilisant plusieurs combinaisons différentes d'électrode EIS et de voltmètre, couvraient une plage de 1,1 à 1,7 mV (Chang, *et al.*, 2014).

Dans la pratique, la variation de lectures en mV peut donc être de l'ordre de 1 mV. L'effet de l'erreur de 1 mV dans les lectures en mV sur la distribution statistique des valeurs $\log_{10}(S)$ et S est illustré sur la figure 2. Les méthodes de calcul des valeurs sont décrites en détail à l'annexe 6. Il convient de noter que la distribution de l'erreur associée à la méthode par EIS ou de l'incertitude autour de la courbe d'étalonnage est gaussienne et que, par conséquent, la distribution en $\log_{10}S$ est normale, tandis que la distribution des concentrations de sulfures non transformées est faussée par la nature non linéaire de la relation inverse et est log-normale.

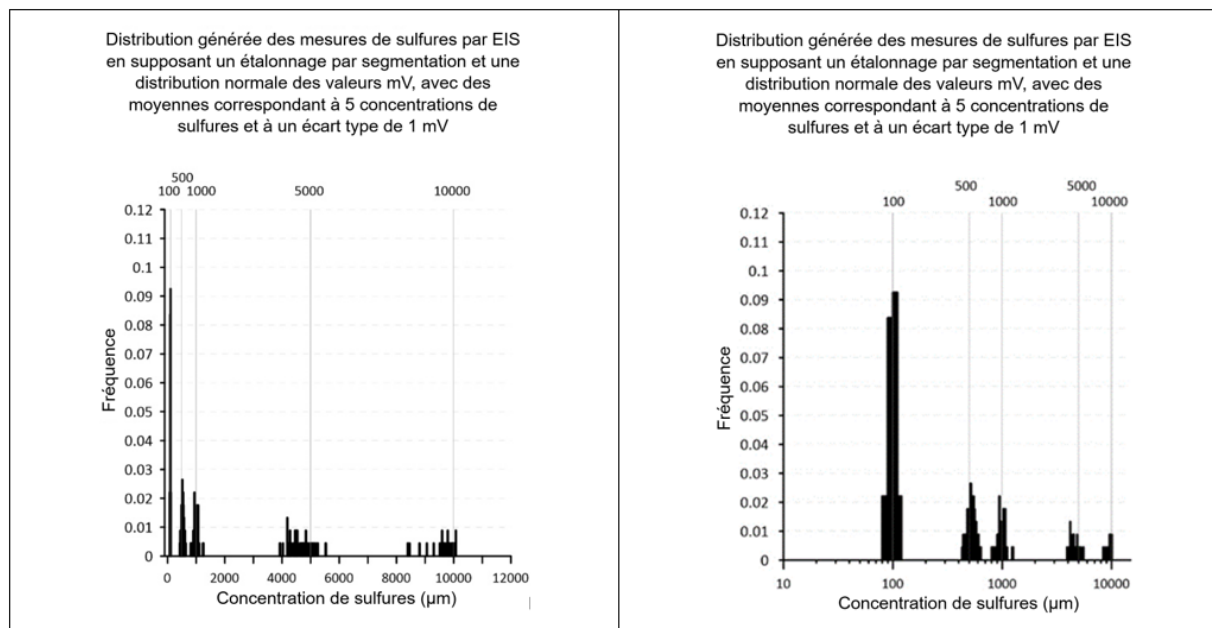


Figure 2 : Illustration de l'effet d'une erreur de 1 mV sur les concentrations de sulfures (à gauche) et sur les concentrations de sulfures transformées en $\log_{10}$ (à droite). L'erreur est présumée être normalement distribuée avec une moyenne de zéro et un écart type de 1 mV.

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, les mesures par EIS sont surtout utiles lorsque des mesures d'ordre de grandeur sont requises. Toutefois, la méthode peut atteindre des niveaux d'exactitude et de précision de ± 2 ou 3 % lorsqu'elle est utilisée avec soin, que les sondes sont correctement et fréquemment étalonnées et que les analystes connaissent bien les limites de la méthode (Rundle, 2011). Si la variation des lectures de tension est de l'ordre de 1 mV, l'erreur théorique dans la mesure de la concentration d'un ion bivalent tel que l'ion sulfures (S^{2-}) lorsque les mesures sont effectuées à 25 °C devrait être d'environ 8 % (Rundle, 2011 et annexe 6).

Incertitude associée aux erreurs de concentration dans les solutions étalons

On peut considérer l'erreur associée aux estimations par titrage des concentrations dans les solutions étalons comme étant de l'ordre de 0,1 %, lorsqu'on procède avec soin (TFS, 2007).

La Norme relative à la surveillance de l'aquaculture de 2018, associée au *Règlement sur les activités d'aquaculture*, exige l'utilisation d'une électrode EIS et d'un voltmètre dont l'exactitude est d'au moins 5 % (DFO, 2018). Les considérations ci-dessus semblent indiquer que les erreurs dans les lectures en mV pourraient être suffisantes pour dépasser cette limite et que, pour atteindre l'exactitude réglementaire requise, il faut procéder à un étalonnage précis combiné à une technique d'analyse minutieuse et cohérente.

Dans la pratique, l'erreur totale dépend de nombreux facteurs, en plus de l'erreur en mV, notamment :

- la pente de la relation d'étalonnage;
- la température de l'échantillon par rapport à celle des solutions étalons pendant l'étalonnage;
- les écarts de l'échantillon et de la sonde par rapport au comportement « idéal »;
- les impuretés ou la contamination de la membrane sélective d'ions;

-
- la proximité des lectures de la limite de détection de l'électrode;
 - les lectures se situant ou non dans la plage linéaire de la relation d'étalonnage;
 - la pente demeure constante ou non dans la plage des concentrations et pendant la période requise pour les analyses.

DONNÉES EMPIRIQUES

Dans les paragraphes précédents, nous avons examiné le potentiel d'incertitude dans les estimations de sulfures d'après un examen de la propagation des erreurs d'entrée. Au cours des prochains paragraphes, nous examinons quelques données empiriques qui permettent d'estimer l'incertitude associée aux mesures de sulfures. Nous utilisons les termes incertitude, biais et précision et supposons que l'incertitude ou l'exactitude comprend les erreurs de biais ou de précision. La précision est la dispersion aléatoire ou non systématique des mesures autour de la valeur vraie, mais inconnue. Le biais est l'erreur systématique qui écarte de la valeur vraie le centre des mesures dispersées.

On peut étudier de manière empirique l'incertitude associée à la méthode par EIS en examinant la variabilité des mesures prises sur les solutions dont la concentration en sulfures est connue. Chang *et al.* (2014) ont préparé des dilutions progressives d'une solution mère pour obtenir une série d'échantillons avec des concentrations « connues » de sulfures. Un sous-ensemble de ces échantillons a servi à produire les relations d'étalonnage des EIS entre d'une part les lectures en mV générées par la mesure des concentrations de sulfures à l'aide d'une EIS et d'autre part les concentrations « connues » ou nominales de sulfures. Les mesures ont été prises avec un appareil Accumet P125 et une variété d'EIS. Pour tous les résultats expérimentaux de Chang *et al.* (2014) examinés dans la présente section, les solutions mères de sulfures étaient fraîchement préparées, les échantillons de dilution n'étaient pas entreposés, les relations d'étalonnage étaient établies juste avant les mesures des échantillons et les mesures étaient prises immédiatement après l'ajout de SAOB. Les expériences ont été menées par du personnel de deux laboratoires différents, et nous avons employé plusieurs sondes EIS et voltmètres. Les mesures ont fourni un ensemble de concentrations de sulfures mesurées et « connues » pouvant servir à estimer empiriquement l'exactitude de la méthode par EIS en reconnaissant que les exactitudes obtenues sont issues de la situation la moins variable, c.-à-d. sans interaction confusionnelle potentielle avec l'eau interstitielle des sédiments, comme la complexation avec les composants de la matrice sédimentaire, l'entreposage des échantillons, etc.

Précision

La figure 3 présente les estimations de la précision, tant absolue que relative, des mesures établie d'après les données rapportées dans les tableaux F6a, F6b et F8 de Chang *et al.* (2014). Pour estimer la précision absolue, nous avons calculé l'écart type de l'échantillon (σ , précision absolue) et le coefficient de variation (CV, précision relative) des mesures. Chaque estimation a porté sur 10 échantillons. Ces valeurs indiquent l'erreur non systématique ou la variabilité des mesures par rapport aux valeurs moyennes des dispositifs expérimentaux. Les écarts types variaient de 2 à 1 176 μM , et augmentaient avec la concentration moyenne et nominale. Les CV variaient de 1,7 à 11,6 % et étaient les plus élevés pour les concentrations les plus importantes. Les CV étaient inférieurs à 10 % pour les solutions de 100, 500, 1 000 et 5 000 et raisonnablement indépendants de la concentration moyenne et nominale. Les CV moyen et médian pour toutes les concentrations étaient respectivement de 4,6 % et 3,9 %. La distribution statistique des CV est également présentée sur la figure 3. Parmi les CV, 70 % étaient inférieurs à 5 %, et 30 % étaient supérieurs aux 5 % prescrits par le *Règlement sur les*

activités d'aquaculture (Norme relative à la surveillance de l'aquaculture) (DFO, 2018).

L'ampleur de la plupart des estimations de la précision relative est conforme aux considérations théoriques sur la propagation des erreurs. Il est peu probable que le niveau de précision puisse être amélioré, car il représente probablement une sous-estimation de la précision associée aux échantillons de sédiments *in situ*, puisque ceux-ci sont tributaires de la collecte des sédiments, de leur traitement et des effets de matrice dans les sédiments. Ces estimations de la précision ne tiennent pas compte du biais, c.-à-d. des écarts par rapport à la valeur vraie ou nominale.

Biais

La figure 4 présente les estimations des biais absolu et relatif, parfois appelées « justesse », obtenues à partir des données ci-dessus. La justesse, ou biais absolu, est la différence entre une valeur moyenne de mesure par EIS et la valeur attendue ou « vraie » qui, dans ce cas, est présumée être la valeur nominale, et le biais relatif est le biais absolu divisé par la valeur « vraie ». Le biais relatif variait de -10,9 à 10,4 %, le biais moyen et médian étant respectivement de -0,9 % et de -1,2 %. Dans la distribution statistique des biais relatifs, 70 % des biais étaient négatifs, c.-à-d. qu'ils sous-estimaient la moyenne vraie, et 30 % étaient positifs et surestimaient la moyenne vraie. Vingt pour cent des biais relatifs se situaient à ± 1 % de la valeur vraie, et 18 % étaient supérieurs à 5 %. Le biais n'est donc pas cohérent et ne peut pas être facilement pris en compte, car il varie notamment en fonction de l'électrode et de la concentration et de l'analyste. Toutefois, un effort concerté permettrait d'établir le degré de biais d'un laboratoire et d'un analyste si, après de nombreux essais, le biais est constant.

Incertitude et exactitude

L'indicateur d'incertitude le plus pertinent comprend les effets du biais (justesse) et de la précision. Cette indication combinée est présentée sur la figure 5 par la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et la REQM relative. La REQM représente essentiellement l'écart type, l'écart étant calculé comme la différence entre les valeurs mesurées et la valeur vraie plutôt que comme la moyenne de l'échantillon. La REQM relative est la REQM divisée par la valeur vraie convertie en pourcentage. La REQM relative variait de 1,8 à 13,7 %, les biais moyen et médian étant respectivement de 5,9 % et 5,0 %.

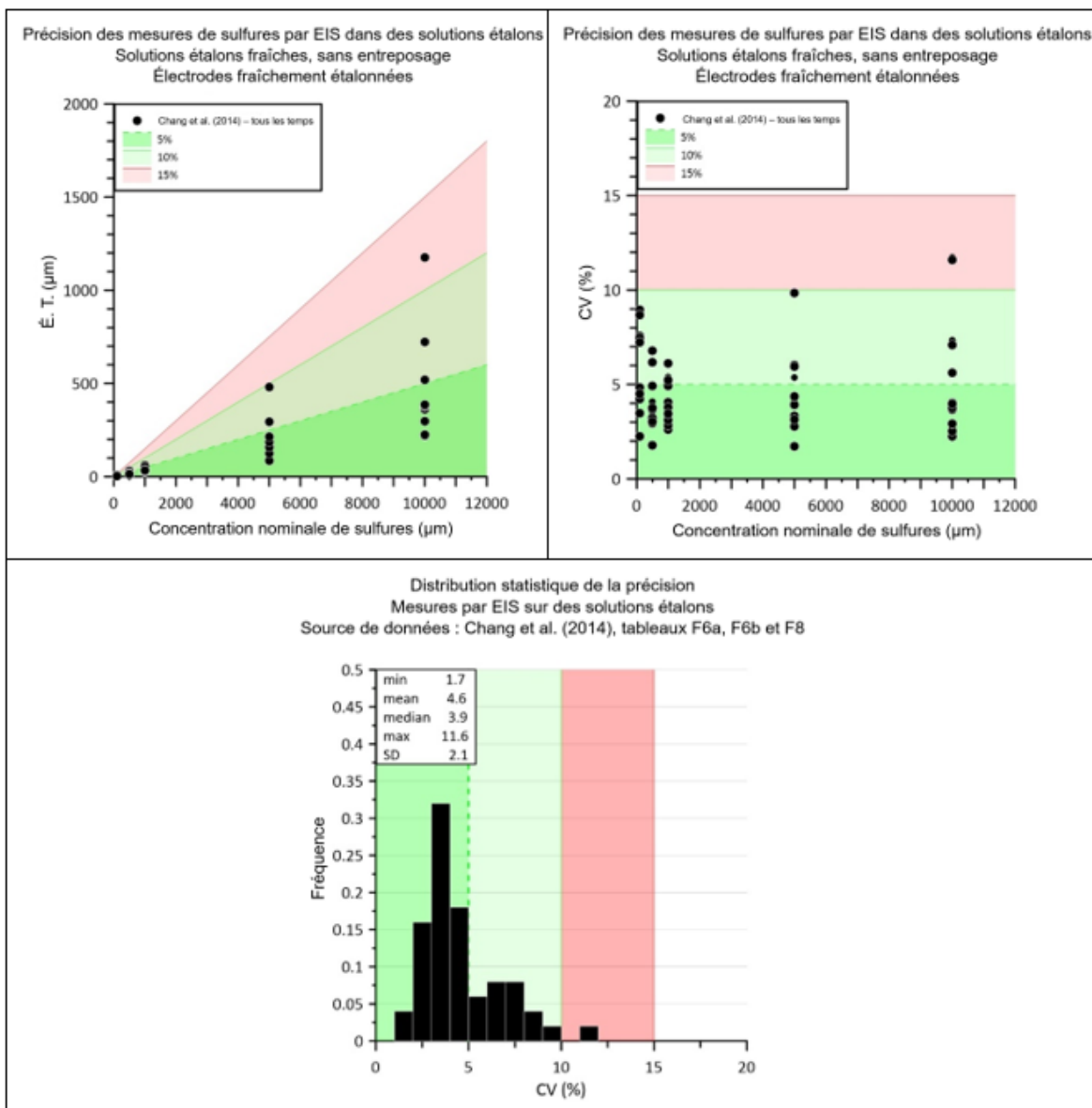


Figure 3 : Estimation de la précision dans les mesures de sulfures par EIS d'après les données rapportées par Chang et al. (2014). Les mesures ont été effectuées sur des solutions aqueuses préparées. Les concentrations nominales de sulfures dans les solutions ont été déterminées par titrage. Les solutions n'ont pas été entreposées. Toutes les estimations de précision ont été calculées pour des échantillons de taille $n = 10$.

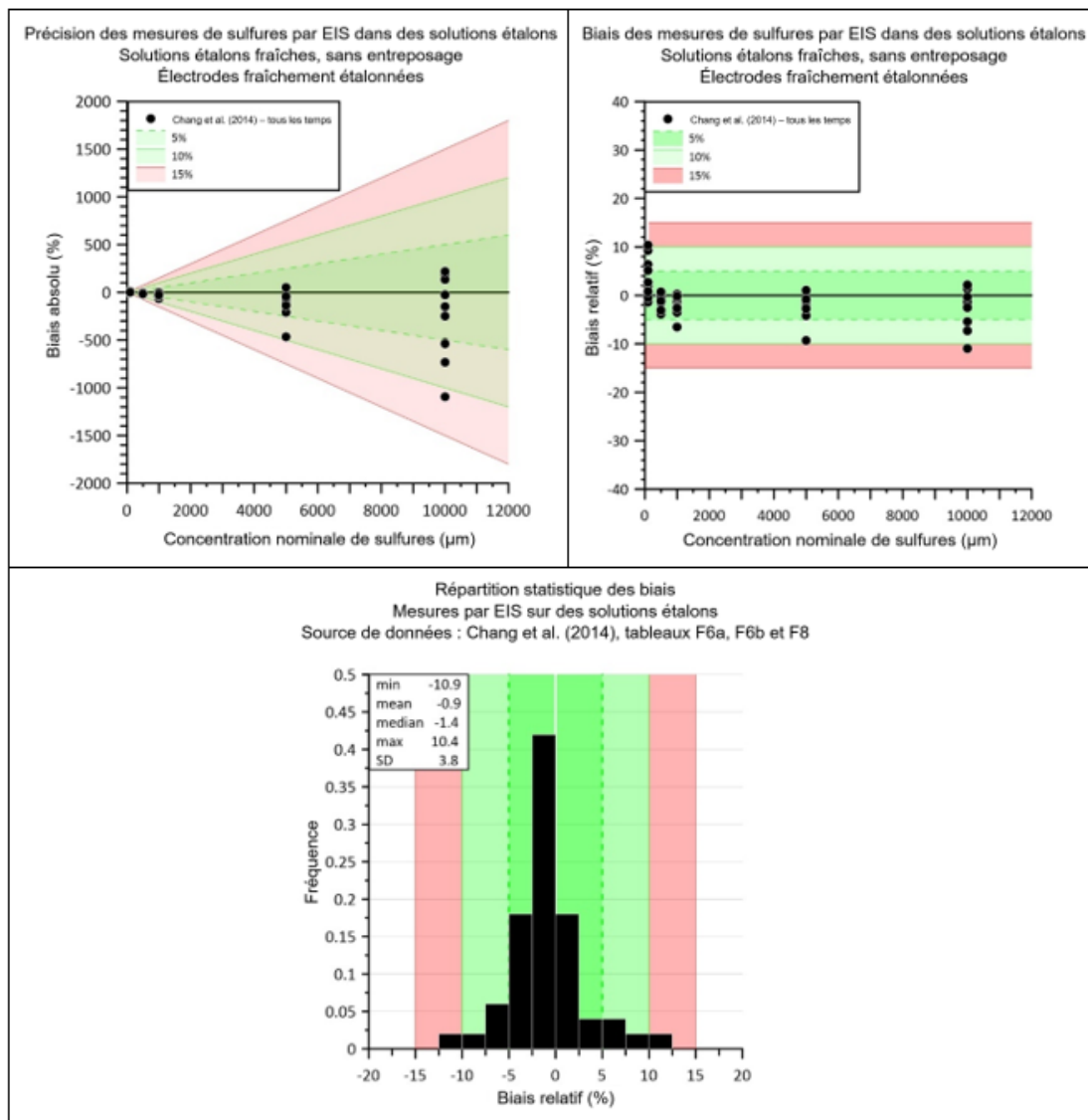


Figure 4 : Estimation du biais dans les mesures de sulfures par EIS d'après les données rapportées par Chang et al. (2014). Les mesures ont été effectuées sur des solutions aqueuses préparées. Les concentrations nominales de sulfures dans les solutions ont été déterminées par titrage. Les solutions n'ont pas été entreposées. Toutes les estimations de précision ont été calculées pour des échantillons de taille $n = 10$.

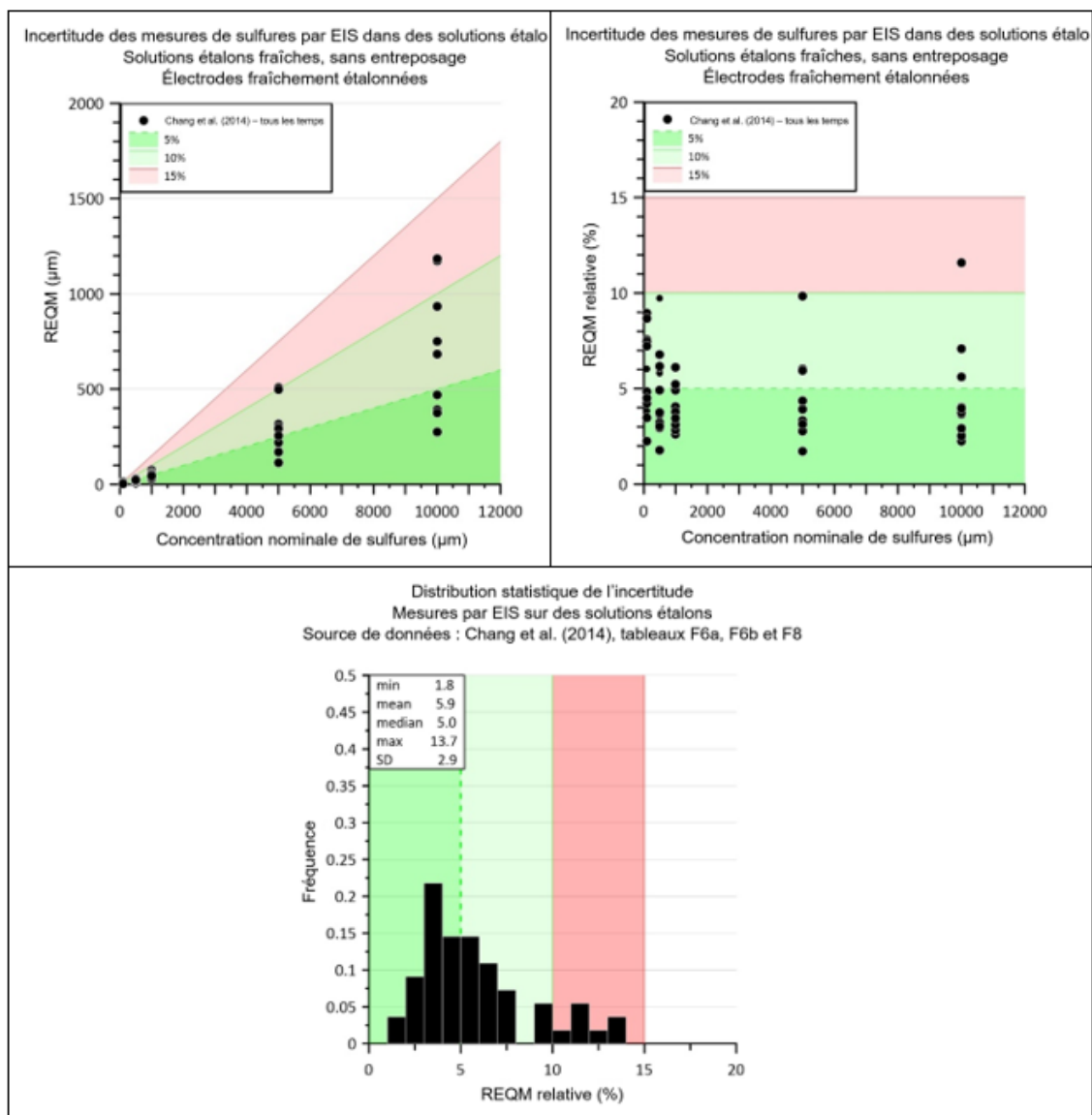


Figure 5 : Estimation de l'incertitude totale dans les mesures de sulfures par EIS d'après les données rapportées par Chang et al. (2014). Les mesures ont été effectuées sur des solutions aqueuses préparées. Les concentrations nominales de sulfures dans les solutions ont été déterminées par titrage. Les solutions n'ont pas été entreposées. Toutes les incertitudes ont été calculées en tant que REQM, les écarts ayant été calculés comme des différences entre les valeurs mesurées et les valeurs réelles. Dans tous les cas, la taille d'échantillon était $n = 10$.

Les considérations ci-dessus sur l'incertitude des mesures obtenues par EIS fournissent une indication de référence sur l'exactitude de cette méthode dans des conditions idéales. Les écarts par rapport à ces conditions augmentent l'incertitude. Nous examinons ci-dessous plusieurs facteurs qui causent des écarts par rapport aux valeurs de référence.

SECTION 3 : FACTEURS INFLUANT SUR LES INCERTITUDES DES MESURES PAR EIS

De nombreux facteurs sont susceptibles d'influer sur les mesures prises par EIS, notamment ceux touchant le prélèvement des échantillons sur le terrain, leur entreposage entre le prélèvement et l'analyse, l'analyse des échantillons en laboratoire, ainsi que les conditions *in situ* qui influent sur la matrice sédimentaire :

- le temps d'exposition à l'air après le prélèvement et le sous-échantillonnage des sédiments et leur mélange avec de l'acide L-ascorbique et de la SAOB (Hargrave *et al.*, 2008b);
- le temps écoulé entre l'ajout de l'acide L-ascorbique et de la SAOB et la lecture des mesures (Hargrave *et al.*, 2008b), bien que cet effet puisse être réduit si on prend les lectures dans les deux minutes suivant l'ajout de l'acide et de la SAOB;
- la teneur en eau de l'échantillon de sédiments (Hargrave *et al.*, 2008b);
- la nature de la matrice sédimentaire, y compris le type de sédiments, la teneur en aliments et en matières fécales, ainsi que les bactéries;
- la différence de température entre l'échantillon de sédiments analysé et celle des solutions étalons utilisées pour étalonner les EIS et le système de mesure (Hargrave *et al.*, 2008b);
- l'exactitude des solutions étalons;
- l'exactitude des lectures en mV;
- les compétences et l'expérience de l'analyste (Schaaning & Hansen, 2005) et la démonstration de l'utilisation de bonnes pratiques de laboratoire (Lewis-McCrea, comm. pers.).

Nous avons déjà examiné certains des facteurs ci-dessus et dans les documents d'accompagnement (Wong et Page 2025a, b). C'est pourquoi nous n'examinons ici que les incertitudes associées à certains facteurs. Nous tentons de quantifier certaines incertitudes associées à la méthode par EIS et de démontrer comment l'incertitude augmente quand on passe des situations idéales et bien contrôlées aux conditions réelles sur le terrain qui comportent des variations spatiales et temporelles dans la mesure des sulfures.

TEMPS DE STABILISATION DES LECTURES DES EIS

Une fois l'acide L-ascorbique et la SAOB ajoutés à un échantillon, la boue combinée contrôlée en température et agitée et l'électrode à ions spécifiques insérée, la lecture en mV évoluera. Dans de nombreux cas, le temps qui s'écoule entre la lecture stable en mV et l'insertion de l'électrode dans un échantillon additionné de SAOB est de 1 à 2 minutes (Hargrave *et al.*, 2008a; 2008b). Toutefois, il convient de noter que si l'électrode est toujours insérée, que l'agitation se poursuit ou qu'une lecture en mV est effectuée par la suite, en particulier après 5 minutes, cette lecture peut différer de la lecture initiale « stable », et la valeur mesurée devrait être examinée avec soin (Hargrave *et al.*, 2008b). Cela est dû au fait que l'équilibre chimique dans la boue n'a pas été établi : la solubilisation des sulfures en phase solide n'est pas terminée, et souvent le millivoltmètre est jugé stable lorsqu'il affiche une lecture inférieure à une unité de changement en un nombre de secondes donné.

Lorsque la méthode a été initialement développée, on pensait pouvoir réduire l'effet de solubilisation en prenant les mesures immédiatement après l'ajout de la SAOB (Hargrave, comm. pers.). Cependant, comme l'indiquent les données examinées ici, il est maintenant reconnu que cette hypothèse était erronée (Hargrave pers. comm.). Quoiqu'il en soit, la lecture

des mesures dans les 1 à 2 minutes qui suivent l'ajout de la SAOB permet de réduire l'effet de solubilisation et elle demeure l'approche privilégiée pour mesurer par EIS les sulfures « libres » *in situ* dans l'eau interstitielle. Ce critère opérationnel a été incorporé dans les protocoles utilisant cette méthode (Wong et Page, 2025a; 2025b). Il est clair qu'on devrait éviter de prendre des lectures après des périodes plus longues que ceux-ci (Hargrave *et al.*, 2008b).

VIEILLISSEMENT DES EIS

La pente des relations d'étalonnage des EIS change généralement au fil du temps pour de multiples raisons, notamment le vieillissement des sondes et leur contamination lors de leur utilisation dans des milieux déstabilisants (Rundle 2011). Ce changement peut entraîner une réduction de l'exactitude des mesures (Rundle 2011). Les laboratoires peuvent s'efforcer de réduire l'erreur associée à ces changements en faisant le suivi du rendement d'étalonnage des sondes, des taux de dérive, etc. (Lewis-McCrea, comm. pers.).

ENTREPOSAGE ET DÉRIVE DES ÉLECTRODES

Un des facteurs qui influe sur l'exactitude des mesures par EIS est le temps écoulé depuis l'étalonnage des électrodes. En principe, on s'attend à ce que l'incertitude des mesures effectuées avec des électrodes entreposées augmente, mais l'ampleur et le temps nécessaire pour que l'effet soit perceptible ne sont pas si évidents. Selon Rundle (2011), la pente des relations d'étalonnage des EIS change généralement et, plus précisément, diminue à mesure que les électrodes vieillissent et deviennent contaminées. Ce changement entraîne une réduction de l'exactitude de la mesure (Rundle 2011).

Heureusement, l'ampleur de cet effet a été étudiée. Chang *et al.* (2014) ont préparé de nouvelles solutions étalons de sulfures à des intervalles de 0, 1, 2, 3, 4, 12, 24, 48, 72 et 96 heures après la préparation des solutions au temps zéro. Pour déterminer les sulfures par EIS, on a utilisé des électrodes étalonnées juste avant les mesures et d'autres étalonnées au temps 0 h et réutilisées par la suite sans réétalonnage. Les résultats des mesures faites avec des électrodes fraîchement étalonnées ont été présentés à la section 2, dans les paragraphes traitant de l'incertitude de référence. Les résultats des mesures effectuées avec des électrodes non étalonnées ou entreposées figurent à l'annexe F de Chang *et al.* (2014), et nous présentons ici une nouvelle analyse dans le contexte de l'exactitude et de la précision.

La précision, indiquée par le CV pour les électrodes utilisées peu après l'étalonnage (0 h), était d'environ 5 % ou moins, et correspondait aux valeurs empiriques des CV de contrôle au temps 0 indiquées à la section précédente (figure 6). Les CV pour les temps d'entreposage de 1 à 4 h étaient variables et centrés autour de 5 %, tandis que les CV associés au temps d'entreposage de 12 à 96 h étaient systématiquement supérieurs à 5 %, certains dépassant 10 %, voire 15 % pour l'un d'entre eux (figure 6). À l'exception des concentrations nominales de 100 et 500 μM , les CV ont eu tendance à augmenter avec le temps d'entreposage (figure 5). Pour les concentrations nominales $\leq 1\,000\ \mu\text{M}$, les CV ont eu tendance à diminuer avec les concentrations nominales, tandis que pour les concentrations nominales $\geq 1\,000\ \mu\text{M}$, les CV ont eu tendance à augmenter avec les concentrations nominales (figure 6).

L'entreposage des électrodes a pour effet d'augmenter le biais par rapport aux biais de référence (figure 7). Les biais de référence étaient pour la plupart inférieurs à 5 % (voir également la section 2). Seuls les biais associés aux temps d'entreposage des électrodes de 0, 1 et 2 h étaient systématiquement inférieurs à 5 %. Les temps d'entreposage compris entre 2 et 4 h ont entraîné un biais compris entre 5 et 10 %, et les temps d'entreposage supérieurs à 4 h ont entraîné un biais supérieur à 10 % et, pour les temps d'entreposage les plus longs,

supérieurs à 20 %. Cela pourrait être une sous-estimation de l'ampleur de l'effet, car les sondes utilisées pour examiner le biais étaient relativement neuves.

L'incertitude totale par rapport à celle de référence est présentée sur la figure 8. L'incertitude totale pour les mesures effectuées avec des électrodes non entreposées (temps d'entreposage de 0 h), variait de 2,7 à 6,5 %, avec une médiane de 4,7 %. L'incertitude pour les mesures effectuées avec les électrodes entreposées pendant 1 à 2 heures a augmenté pour se situer entre 3,6 et 7,4 % avec une médiane de 5,6 h, et l'incertitude a varié de 5,9 à 11,3 % pour des temps post-étalonnage de 3 à 4 h. L'incertitude a augmenté pour dépasser 10 % pour des temps post-étalonnage de 12 h ou plus.

Selon les analyses ci-dessus, les électrodes à ions spécifiques perdent leur étalonnage au fil du temps. Les mesures des sulfures perdent en précision, comme le montre l'augmentation des écarts types et des CV, et deviennent plus négativement biaisées, c.-à-d. que les mesures sous-estiment la valeur vraie des sulfures, ce qui entraîne une augmentation de l'incertitude totale de la mesure des sulfures (réduction de l'exactitude). Pour des temps d'entreposage post-étalonnage supérieurs à 2 h, le biais médian augmente à plus de 5 % et après 4 h, il dépasse 10 %. L'incertitude totale passe d'une valeur de référence généralement inférieure à 5 %, 0 h après l'étalonnage, à plus de 5 % pour des temps post-étalonnage de 3 h ou plus. On peut éviter l'augmentation de l'incertitude en réétalonnant les électrodes toutes les 2 à 3 heures.

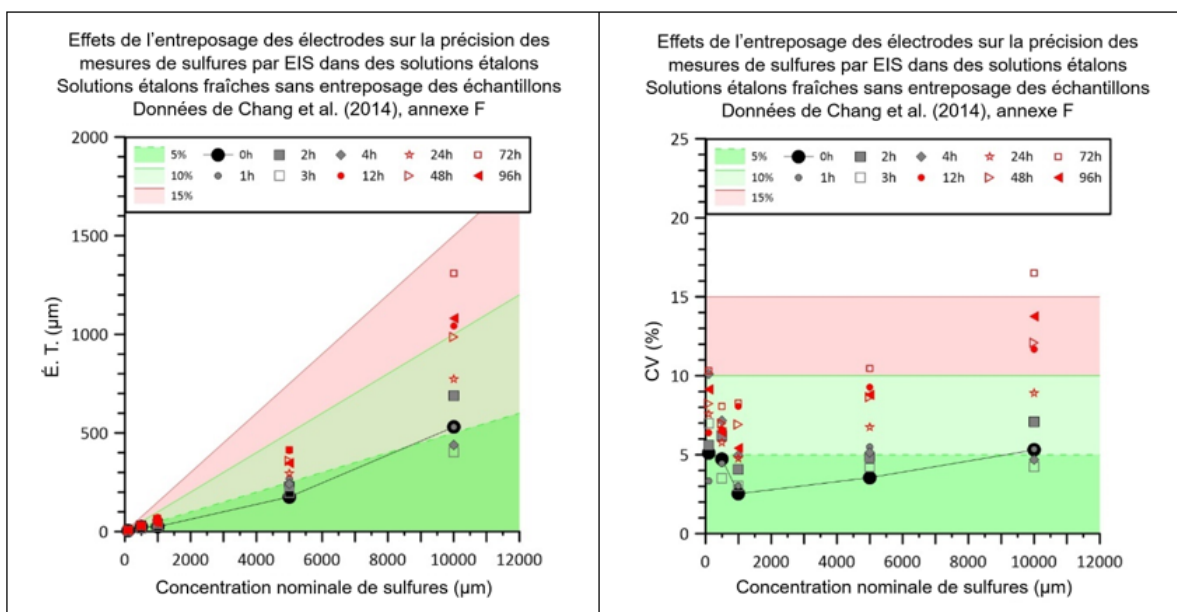


Figure 6 : Estimation de la précision des mesures de sulfures par EIS sur des solutions étalons de sulfures en fonction du temps d'entreposage de l'électrode. Les estimations de la précision sont tirées des données rapportées dans Chang et al. (2014), Annexe F. Les concentrations nominales de sulfures des solutions ont été déterminées par titrage. Les solutions n'ont pas été entreposées. Tous les calculs ont été effectués sur $n = 12$ échantillons. Les symboles en noir, en gris et en rouge indiquent des temps d'entreposage de 0 h, de 1 à 4 h et de 12 à 96 h, respectivement.

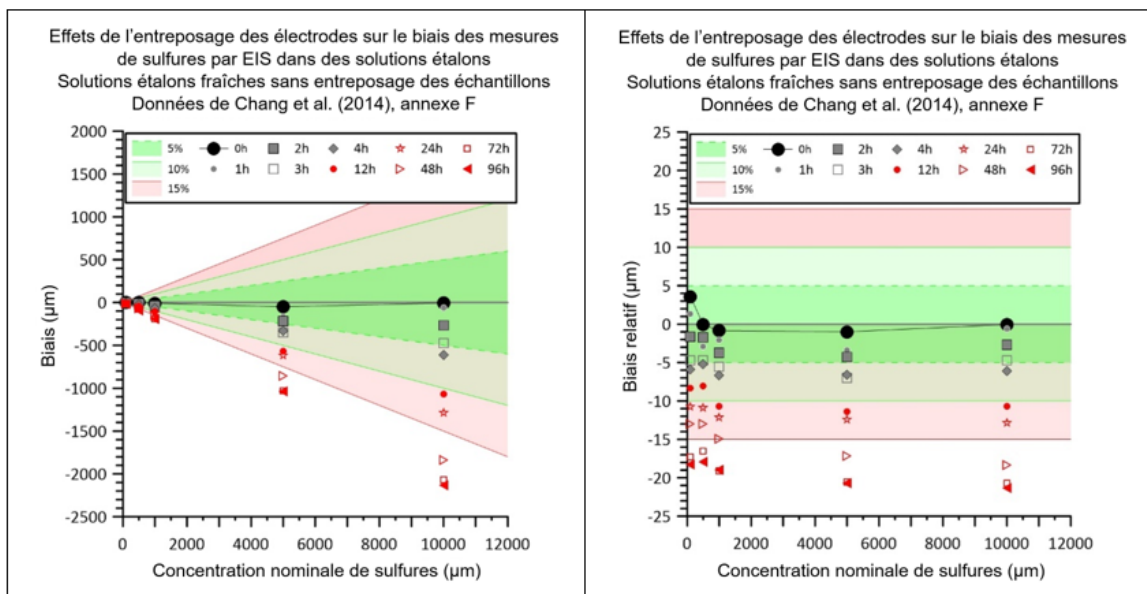


Figure 7 : Estimation du biais des mesures de sulfures par EIS sur des solutions étalons de sulfures en fonction du temps écoulé depuis l'étalonnage des électrodes, soit le temps d'entreposage des électrodes. Les estimations du biais sont tirées des données rapportées dans Chang et al. (2014), Annexe F. Les concentrations nominales de sulfures dans les solutions ont été déterminées par titrage. Les solutions étalons n'ont pas été entreposées, et la concentration des solutions mères a été vérifiée par titrage au perchlorate de plomb. Tous les calculs ont été effectués sur $n = 12$ échantillons. Les symboles en noir, en gris et en rouge indiquent des temps d'entreposage de 0 h, de 1 à 4 h et de 12 à 96 h, respectivement.

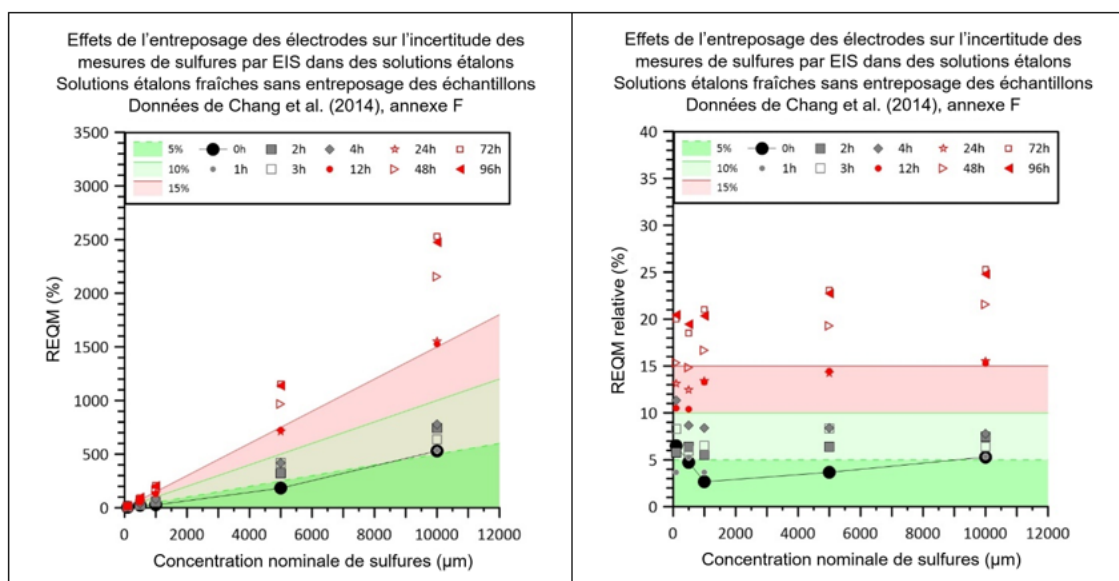


Figure 8 : Estimation de l'incertitude totale dans les mesures de sulfures par EIS sur des solutions étalons de sulfures en fonction des concentrations nominales de sulfures et du temps écoulé depuis l'étalonnage de l'électrode, soit le temps d'entreposage. Les estimations de l'incertitude sont tirées des données rapportées dans Chang et al. (2014), Annexe F. Les concentrations nominales de sulfures des solutions ont été déterminées par titrage. Les solutions nominales n'ont pas été entreposées. Tous les calculs ont été effectués sur $n = 12$ échantillons. Les symboles en noir, en gris et en rouge indiquent des temps d'entreposage de 0 h, de 1 à 4 h et de 12 à 96 h, respectivement.

ENTREPOSAGE DES ÉTALONS DE LABORATOIRE ET DES ÉCHANTILLONS DE TERRAIN

L'effet de l'entreposage des échantillons sur les estimations des mesures des sulfures par EIS dans les échantillons a été étudié en détail par Wong et Page (2025b). Nous décrivons ici comment le biais et la précision des mesures par EIS varient en fonction du temps d'entreposage.

Étalons aqueux

La figure 9 montre comment le biais relatif et le coefficient de variation changent en fonction du temps d'entreposage des solutions étalons aqueuses de sulfures. Les données présentées proviennent des expériences en laboratoire décrites par Chang *et al.* (2014). Les expériences ont été réalisées par le personnel de deux laboratoires distincts. Toutes les expériences ont été menées sur des solutions étalons de sulfures, c.-à-d. qu'il n'y avait aucun sédiment dans les échantillons dans les expériences. Les solutions pouvaient être considérées comme homogénéisées, et l'erreur de mesure (incertitude) n'incluait pas les effets de la matrice sédimentaire.

Le biais était principalement négatif. Seulement deux échantillons présentaient un biais positif (un point au-dessus de l'autre), tous deux pour des concentrations de sulfures très élevées et plutôt irréalistes (20 000 et 30 000 μM ; figure 9).

Le coefficient de variation était variable et avait tendance à augmenter avec le temps d'entreposage. Pour les temps d'entreposage allant jusqu'à 24 h, l'ampleur des CV était centrée autour de 5 % et généralement inférieure à 10 %. Les CV augmentaient considérablement après 24 h d'entreposage.

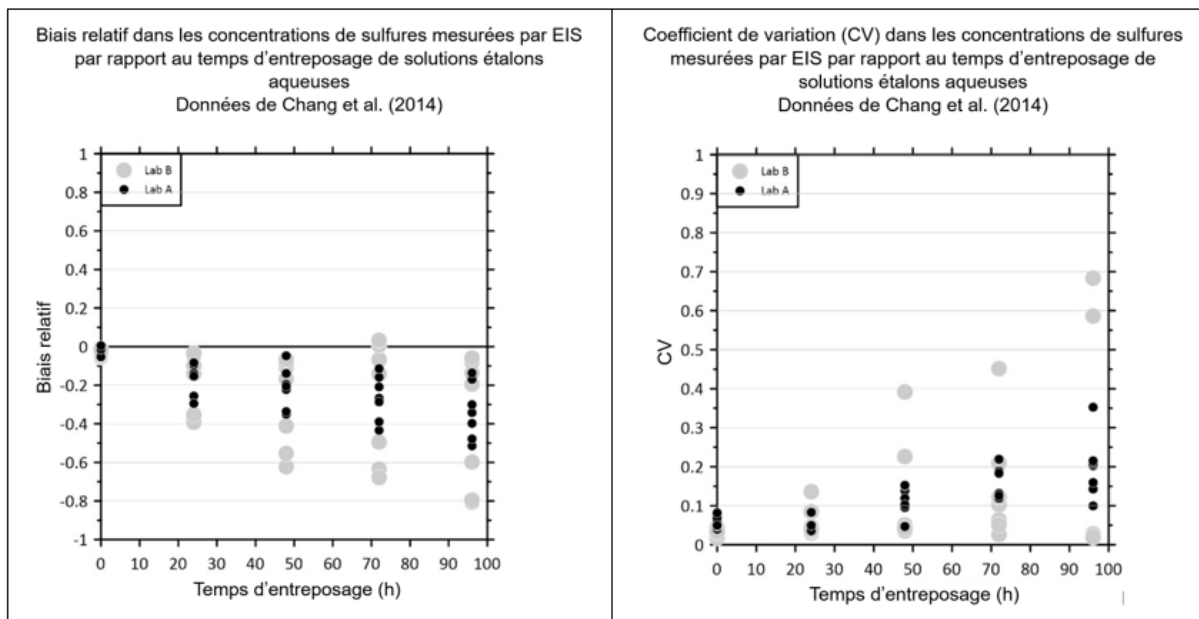


Figure 9 : Variation du biais relatif et de la précision (CV) des mesures par EIS effectuées sur des solutions étalons aqueuses entreposées. Les données sont associées aux expériences de stabilité à l'entreposage décrites à l'annexe E de Chang *et al.* (2014).

Sédiments

La figure 10 montre comment le biais relatif et le coefficient de variation changent en fonction du temps d'entreposage des échantillons de sédiments prélevés à plusieurs endroits. Wildish *et al.* (1999) ont prélevé des échantillons à deux sites de salmoniculture de la région de Quoddy, dans le sud du Nouveau-Brunswick, et un site intertidal du sud du Nouveau-Brunswick. Certains des échantillons prélevés ont été homogénéisés avant l'analyse, et d'autres n'ont pas été mélangés. Wong et Page (2025b) ont prélevé des échantillons à proximité de deux cages à filet ouvert de salmoniculture (saumon de l'Atlantique, *Salmo salar*) dans le secteur de la baie Lime Kiln, dans la baie de Fundy, au sud du Nouveau-Brunswick. Les sédiments ont été prélevés à l'aide d'une petite benne benthique Hunter-Simpson. Plusieurs échantillons ont été prélevés à la benne à chaque endroit, combinés dans un seau et homogénéisés à l'aide d'un mélangeur de peinture électrique, ce qui a probablement introduit un peu d'oxygène dans les sédiments. Trois sous-échantillons de sédiments homogénéisés ont été prélevés dans des seringues en plastique de 5 mL à neuf moments (0, 3, 6, 24, 48, 72, 96, 120 et 144 h) après la collecte. Les sous-échantillons ont été analysés pour mesurer les sulfures libres totaux selon la méthode par EIS décrite dans Wong et Page (Sous presse). Les biais ont été calculés en supposant que la valeur vraie était la première mesure. Les temps d'entreposage de référence de 36 et 72 h sont les limites proposées respectivement par la Norme relative à la surveillance de l'aquaculture de 2018 du MPO (MPO, 2018) et par Wildish *et al.* (1999). Le temps d'entreposage de 4 h a été utilisé à titre de temps de référence le plus court.

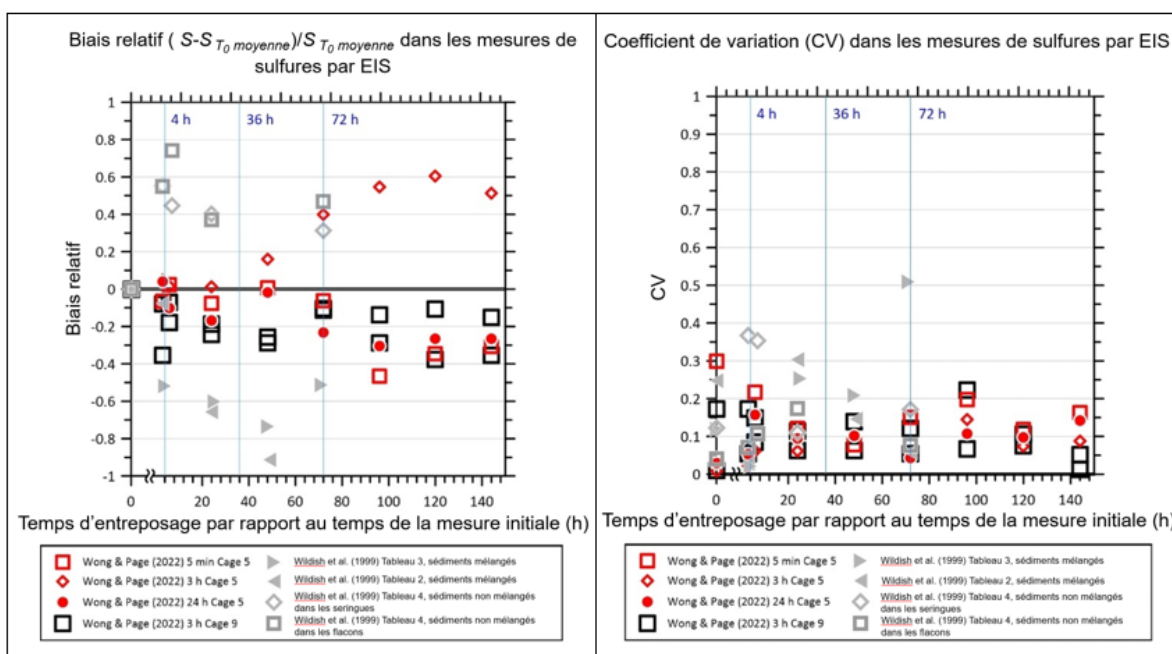
Presque toutes les mesures par EIS effectuées après les mesures initiales présentaient un certain biais (figure 10). Wildish *et al.* (1999) et Wong et Page (2025b) ont observé des biais positif et négatif, bien que le biais soit principalement négatif. Cinq des huit expériences ont présenté un biais négatif et trois des huit expériences, un biais positif. Wildish *et al.* (1999) ont proposé qu'il existait des différences entre les mesures initiales de sulfures par EIS (concentrations C_{T0}) et celles faites à 3 h (C_{T3}), mais cette observation n'était pas robuste en partie à cause de la taille limitée des échantillons. Ils ont constaté que les différences étaient statistiquement significatives ($p < 0,05$) pour les échantillons conservés dans des flacons, mais pas pour ceux conservés dans des seringues. Cependant, ils ont également conclu que la différence entre les mesures de sulfures par EIS effectuées à des temps d'entreposage identiques n'entraînait aucune différence statistiquement détectable entre les sédiments entreposés dans des flacons et ceux dans des seringues. Wong et Page (2025b) ont également constaté que les mesures de sulfures variaient avec le temps (figure 10, symboles rouges). Ils ont constaté que les mesures effectuées après la première mesure (t_0) différaient de celles effectuées à t_0 de 5 à environ 40 %, la différence variant selon les échantillons et les sédiments. Les différences n'étaient pas statistiquement significatives jusqu'à 48 h d'entreposage (Wong et Page 2025b). Bien que les données indiquent une variation considérable du biais relatif des mesures de sulfures par EIS, il convient de rappeler que le biais est relatif par rapport à la première mesure dans une série de temps d'entreposage, et non pas par rapport au moment où l'échantillon a été prélevé. Par conséquent, les biais sont probablement des sous-estimations du biais relatif par rapport à une mesure prise dès que le sédiment est échantillonné, car les concentrations de sulfures semblent commencer à changer dès qu'ils quittent le lieu de prélèvement. Un point intéressant à souligner est que les biais positifs étaient associés à des sédiments fortement enrichis en matières organiques. Bien que toutes les expériences aient été réalisées avec des échantillons de petite taille ($n < 5$), ces tailles d'échantillon sont similaires à celles requises pour l'échantillonnage réglementaire de niveau 1 au Nouveau-Brunswick (Chang *et al.*, 2013b).

Il convient également de noter que la répartition positive et négative du biais dans les mesures effectuées sur les sédiments entreposés diffère du biais presque exclusivement négatif associé

aux solutions étalons entreposées, bien que l'ampleur du biais soit similaire dans les deux cas, soit d'environ 0,0 à 0,8.

Le graphique composite du biais (figure 10) indique clairement que le biais associé aux sédiments entreposés est peu cohérent, de sorte qu'il n'est pas possible de procéder à une simple correction. Les données semblent indiquer que la distribution statistique du biais est à peu près normale, avec un biais relatif global moyen de -0,11 (-11 %) et un écart type du biais de 0,36 (36 %). Comme il n'y a pas eu beaucoup d'autres expériences et qu'il n'a donc pas été possible de regrouper les sédiments en fonction de caractéristiques facilement identifiables, il semble prudent de considérer le biais comme étant de nature aléatoire, avec une tendance centrale et un écart type. Il est peu probable que cette méthode soit satisfaisante pour détecter de manière fiable des signaux d'effets de l'ordre de 1 000 μM , en particulier lorsque les échantillons sont de petite taille.

Le coefficient de variation variait entre près de 0,0 et 0,5, bien que la plupart des valeurs étaient inférieures à 0,2 (figure 10). La tendance centrale des CV était d'environ 0,1 (10 %) et il ne semblait pas y avoir de tendance apparente avec le temps d'entreposage. Ces valeurs sont plus élevées que les CV obtenus pour les mesures effectuées sur des solutions aqueuses au cours des 24 premières heures d'entreposage. L'absence de tendance avec le temps d'entreposage diffère des résultats associés aux solutions aqueuses qui ont montré une augmentation du CV avec le temps d'entreposage. Ces différences sont probablement dues à la nature plus complexe de la matrice sédimentaire, par rapport à la matrice des solutions étalons aqueuses.



TENEUR EN EAU DES SÉDIMENTS

La méthode par EIS est basée sur l'établissement d'une relation d'étalonnage par rapport à une lecture en mV du courant généré par une électrode à ions spécifiques immergée dans une solution aqueuse de concentration connue de sulfures et connectée à un voltmètre. On obtient des concentrations connues en diluant une solution mère de sulfures par des quantités connues et en ajoutant un volume de solution tampon de pH, de l'acide L-ascorbique et de la SAOB, à chacun des étalons de concentration. Cela a pour effet de diluer la concentration de l'étalon, et la lecture en mV de l'EIS reflète alors l'activité ionique de la solution diluée. L'activité ionique et la valeur en millivolts varient en fonction du taux de dilution. L'effet de dilution est pris en compte dans la relation d'étalonnage, car elle existe entre les lectures en mV et la concentration étalon présumée, et non la concentration vraie. L'utilisation de la relation d'étalonnage pour estimer ou mesurer la concentration de sulfures dans un échantillon donne donc des résultats plus exacts lorsque le rapport entre le volume de la solution de l'échantillon contenant les sulfures et le volume du tampon ajouté est le même que le rapport entre le volume de l'échantillon et le volume du tampon utilisé pour établir la relation d'étalonnage. Le rapport entre le volume de l'étalon ou de l'échantillon et le volume du tampon recommandé par Wildish *et al.* (1999) et Wildish *et al.* (2004a) est de 1:1, soit celui utilisé par de nombreux chercheurs, y compris Chang *et al.* (2014). Les documents d'application de la réglementation répètent souvent la nécessité de maintenir un rapport de 1:1 entre le volume de sédiments analysé et le volume d'acide L-ascorbique et de SAOB. Cependant, ces mêmes documents ne mentionnent pas les corrections pour la teneur en eau (NBDELG, 2004; NBDELG, 2018).

On peut facilement maintenir le taux de dilution de 1:1 lorsque l'échantillon consiste en eau, en s'assurant que les volumes de l'eau de l'échantillon et du tampon sont les mêmes. Cependant, lorsque l'échantillon consiste en sédiments, le rapport est difficile à maintenir, car le volume de l'échantillon de sédiments n'est pas entièrement constitué d'eau. Dans les paragraphes qui suivent, nous décrivons l'influence des variations du taux de dilution sur les estimations de la concentration de sulfures dans l'eau interstitielle.

La quantité d'eau contenue dans les sédiments, c.-à-d. la proportion du volume de l'échantillon qui est constituée d'eau (l'eau interstitielle), varie d'un sédiment à l'autre, cette proportion étant fortement corrélée à la granulométrie des sédiments (Hargrave *et al.*, 2008a). La teneur en eau est généralement plus élevée dans les sédiments à grains fins que dans ceux à grains grossiers (Hargrave *et al.*, 1993a).

La teneur en eau des sédiments marins côtiers dans les zones aquacoles marine est très variable. La teneur en eau des échantillons individuels varie de 12 à 79,8 % (tableau 2). La teneur moyenne en eau selon les zones varie entre 32,8 et 64,8 % (tableau 2). L'écart type des valeurs à l'intérieur d'une zone varie de 1,0 à 17,4 % (tableau 2). Selon les données ouvertes de la Nouvelle-Écosse, la fourchette pourrait être encore plus large, allant de 13,4 à 91,1 % (Lewis-McCrea, comm. pers.).

La teneur en eau des échantillons de sédiments prélevés à proximité des cages à filet ouvert et celle des sédiments prélevés à des stations de référence sont semblables en ce sens qu'aucune tendance cohérente n'a été décelée, du moins dans la zone de salmoniculture du sud-ouest du Nouveau-Brunswick, soit dans la baie de Fundy (tableau 2, Hargrave *et al.*, 1995; Hargrave *et al.*, 1997). Des échantillons de sédiments prélevés à des stations adjacentes, à la lisière de cages en filet de salmoniculture dans le secteur de Bliss Harbour, Îles-de-Fundy, de la baie de Fundy, ont montré que la teneur en eau variait (de 51 à 74 %) d'une date d'échantillonnage à l'autre, ce qui semble indiquer qu'il n'y avait pas ou peu de tendances saisonnières dans la teneur en eau (Hargrave *et al.*, 1993b).

Tableau 2 : Résumé limité de certaines estimations de la teneur en eau des sédiments marins dans les zones côtières de pisciculture ou de conchyliculture. Les plages vont des valeurs minimales rapportées à celles maximales rapportées. L'abréviation σ désigne l'écart type.

Teneur en eau (%)	Emplacement et contexte	Source
Étendue : 12,0 à 57,8 Moyenne : 35,9 à 47,1 σ : 3,5 à 4,8	Région du bassin d'Annapolis, baie de Fundy (Nouvelle-Écosse)	(Hargrave <i>et al.</i> , 1993a) ³
Étendue : 51 à 74	Lisière des cages en filet à Bliss Harbour, Inlet Letang, baie de Fundy	(Hargrave <i>et al.</i> , 1993b)
Étendue : 34,3 à 73,7 Moyenne : 57,2 σ : 12,3	Région des îles Western de la baie de Fundy (Nouveau-Brunswick); à proximité d'exploitations piscicoles avec cages en filet ouvert	(Hargrave, <i>et al.</i> , 1995) ¹
Étendue : 18,9 à 71,8 Moyenne : 51,1 σ : 17,4	Région des îles Western, baie de Fundy (Nouveau-Brunswick); emplacements de référence	(Hargrave, <i>et al.</i> , 1995) ¹
Moyenne : 32,8 à 64,8 σ : 1,0 à 16,3	Baie de Passamaquoddy et Inlet Letang Sud-ouest de la baie de Fundy	(Bugden <i>et al.</i> , 2001) ²
Étendue : 39,1 à 79,8	Baie de Tracadie (Î.-P.-É.) à l'intérieur des zones des baux de culture de moules en suspension	(Hargrave <i>et al.</i> , 2008a)
Étendue : 33,4 à 75,9	Baie de Tracadie (Î.-P.-É.) à l'extérieur des zones des baux de culture de moules en suspension, en l'absence de zostère marine (<i>Zostera</i>)	(Hargrave <i>et al.</i> , 2008a)
Étendue : 21,9 à 50,7	Baie de Tracadie (Î.-P.-É.) à l'extérieur des zones des baux de culture de moules en suspension, en présence de zostère marine (<i>Zostera</i>)	(Hargrave <i>et al.</i> , 2008a)
Étendue : 29,5 à 80,3	Winter Harbour (Î.-P.-É.)	(Hargrave <i>et al.</i> , 2008a)
Moyennes (N.- B.) : 26,4 à 74,5 σ_x (N.- B.) : 1,2 à 7,7 Moyennes (N.- É.) : 25,9 à 62,6 σ_x (N.- É.) : 1,2 à 23,7	À proximité d'une exploitation piscicole au sud-ouest du Nouveau-Brunswick À proximité d'une exploitation piscicole en Nouvelle-Écosse	Données tirées de B.D. Chang, associées avec l'article de (Chang <i>et al.</i> , 2013)

¹ L'étendue, la moyenne et l'écart type (σ) ont été calculés à partir des données sur des sédiments à une profondeur de 0 à 2 cm, présentées dans l'annexe A de Hargrave *et al.* (1995). Il est à noter que certaines valeurs diffèrent légèrement (quelques points de pourcentage) de celles qui sont présentées dans le tableau 3 de Hargrave *et al.* (1995). Les valeurs des étendues de Hargrave *et al.* (1995) ont été répétées dans le tableau 3 de Hargrave *et al.* (1997).

² Les moyennes et les écarts types sont tirés du tableau 3 de (Bugden *et al.*, 2001).

³ Valeurs calculées à partir des données de l'annexe F de Hargrave *et al.* (1993a). Les valeurs diffèrent légèrement de celles de l'annexe A du présent rapport, car cette annexe contient les moyennes arithmétiques des valeurs moyennes des échantillons, plutôt que les moyennes arithmétiques des valeurs individuelles.

Wildish *et al.* (2004a) ont mené une expérience au cours de laquelle ils ont augmenté la quantité d'acide L-ascorbique et de SAOB par rapport à une quantité constante d'eau contenant des sulfures et ont mesuré la concentration de sulfures par EIS, d'après une relation d'étalonnage utilisant un rapport 1:1 entre l'étalon aqueux et la SAOB. Les résultats indiquent que l'estimation de la concentration de sulfures par EIS augmente à mesure que la quantité de SAOB augmente. Cette tendance est analogue à ce que l'on obtient avec l'ajout d'une quantité constante de SAOB à des sédiments ayant des teneurs en eau différentes. Dans les sédiments à forte teneur en eau, le rapport SAOB/eau est d'environ 1:1, tandis que dans les sédiments à faible teneur en eau, il est nettement supérieur à 1:1. Ces auteurs ont proposé que les mesures des sulfures par EIS devraient être modifiées pour tenir compte de cet effet, faute de quoi les estimations des concentrations de sulfures étaient négativement biaisées, c.-à-d. que la méthode par EIS consistant à conserver un rapport de volume SAOB/sédiments de 1:1 entraîne une sous-estimation de la concentration vraie de sulfures « libres » dans l'eau interstitielle.

Hargrave *et al.* (2008a) ont reconnu ce fait et ont proposé que les estimations par EIS de la concentration de sulfures « libres » dans l'eau interstitielle des sédiments ($S_{esu\ inter,}$) devraient tenir compte du fait que l'échantillon de sédiments n'est pas constitué à 100 % d'eau interstitielle, car les sédiments constituent une certaine proportion du volume analysé. Ces mêmes auteurs (Hargrave *et al.*, 2008a) ont également proposé d'estimer la concentration dans l'eau interstitielle en multipliant la concentration de sulfures mesurée par EIS (S_{ISE}) par la proportion du volume de l'échantillon de sédiments qui est constitué d'eau interstitielle ($100/WC$), c.-à-d.

$$S_{eau\ inter,} = S_{EIS} \times 100/WC.$$

L'importance de cette modification peut être considérable (tableau 3). Pour les sédiments ayant une teneur en eau typique des sédiments trouvés dans les zones aquacoles, c.-à-d. une teneur en eau de 50 %, le facteur de modification est de 2,0, ce qui donne un biais relatif négatif de 100 %. Si on tient compte de la teneur en eau, la concentration des sulfures peut être exprimée en $\mu\text{M S}^{-2} \text{ mL}^{-1}$, plutôt qu'en $\mu\text{M S}^{-2}$ par volume de sédiments, généralement 5 mL, comme c'est le cas lorsque la teneur en eau n'est pas prise en compte (Hargrave *et al.*, 2008b).

Bien que l'ampleur du facteur de modification puisse être importante, la teneur en eau des sédiments à proximité d'une même exploitation semble raisonnablement cohérente, c.-à-d. que les écarts types se situent dans une étendue d'environ 10 % par rapport à la moyenne (tableau 2). Pour des sédiments dont la teneur moyenne en eau est de 50 %, environ 95 % des valeurs de teneur en eau des échantillons se situeraient entre 30 et 70 % (moyenne $\pm 2 \sigma$) et les facteurs d'ajustement varieraient entre 3,3 et 1,4, soit $\pm 1,4$ fois le facteur d'ajustement moyen de 2.

La relation ci-dessus semble indiquer que si la concentration de sulfures dans l'eau interstitielle était constante, c.-à-d. qu'elle ne variait pas entre les échantillons de sédiments ayant des teneurs en eau différentes, l'estimation par EIS non modifiée de la concentration de sulfures augmenterait avec la teneur en eau ($S_{ISE} = S_{pw} \times WC/100$). Les données empiriques corroborent cette prévision. Les corrélations empiriques rapportées entre les sulfures mesurés par EIS et la teneur en eau sont en effet positives (Chang *et al.*, 2013). L'ampleur des corrélations a varié, ce qui est également prévisible, car la concentration de sulfures dans l'eau interstitielle des sédiments d'une zone, dans différents échantillons d'un site ou d'une même station n'est probablement pas constante. Elle devrait être variable pour de multiples raisons, et l'ampleur de cette variation dégradera la corrélation entre les sulfures mesurés par EIS et la teneur en eau des sédiments. Un coefficient de corrélation de Pearson (r^2) de +0,667 a été rapporté pour les mesures de sulfures et de teneur en eau dans des sédiments prélevés dans

une culture de moules en suspension dans la baie de Tracadie, à l'Île-du-Prince-Édouard (Hargrave *et al.*, 2008a). En utilisant les mêmes données, la corrélation entre $\log_{10}S_{ISE}$ et la teneur en eau était de 0,764. Les coefficients de corrélation de Pearson entre $\log_{10}S_{ISE}$ et la teneur en eau, déterminés pour des échantillons de sédiments prélevés sur un site de pisciculture marine avec cages en filet en Nouvelle-Écosse, étaient de +0,36 et +0,37 (Chang *et al.*, 2013).

On peut atténuer la perte d'exactitude associée à la teneur en eau en mesurant la teneur en eau des échantillons de sédiments selon la modification susmentionnée, ou en évitant de prendre une mesure supplémentaire, en extrayant l'eau interstitielle des sédiments et en mesurant ensuite la teneur en sulfures de l'eau interstitielle. La mesure de l'échantillon d'eau interstitielle peut notamment être effectuée par EIS. Cette approche a été adoptée dans certaines analyses récentes des sulfures dans les sédiments (Cranford *et al.*, 2020). Il faut du temps pour obtenir une quantité suffisante d'eau interstitielle pour l'analyse (L. McCrae, comm. pers.).

Tableau 3 : Effet des modifications de la teneur en eau des sédiments sur les mesures de sulfures par EIS. Le biais absolu est calculé comme suit : $B = S_{EIS} - S_{eau\ inter.}$, et le biais relatif est calculé comme suit : $100 (S_{EIS} - S_{eau\ inter.}) / S_{eau\ inter.}$. Un biais négatif signifie que la mesure initiale par EIS sous-estime la concentration d'eau interstitielle.

Teneur en eau des sédiments (%)	FA	Concentration de sulfures par EIS, valeur non modifiée (S_{EIS} , μM)	Concentration de sulfures dans l'eau interstitielle par EIS, valeur modifiée ($S_{eau\ inter.}$, μM)	Biais absolu (mM)	Biais relatif (%)
10	10,0	1000	10000	-9000	-900
20	5,0	1000	5000	-4000	-400
30	3,3	1000	3333	-2333	-233
40	2,5	1000	2500	-1500	-150
50	2,0	1000	2000	-1000	-100
60	1,7	1000	1667	-667	-67
70	1,4	1000	1429	-429	-43
80	1,3	1000	1250	-250	-25
90	1,1	1000	1111	-111	-11
100	1,0	1000	1000	0	0
10	10,0	3000	30000	-27000	-900
20	5,0	3000	15000	-12000	-400
30	3,3	3000	10000	-7000	-233
40	2,5	3000	7500	-4500	-150

Teneur en eau des sédiments (%)	FA	Concentration de sulfures par EIS, valeur non modifiée (S_{EIS} , μM)	Concentration de sulfures dans l'eau interstitielle par EIS, valeur modifiée ($S_{\text{eau inter,}}$, μM)	Biais absolu (mM)	Biais relatif (%)
50	2,0	3000	6000	-3000	-100
60	1,7	3000	5000	-2000	-67
70	1,4	3000	4286	-1286	-43
80	1,3	3000	3750	-750	-25
90	1,1	3000	3333	-333	-11
100	1,0	3000	3000	0	0

FA = facteur de modification.

PRÉLÈVEMENT PAR BENNE OU CAROTTES

En général, on prélève les sédiments à la benne ou par carottage pour mesurer par EIS les sulfures « libres » dans l'eau interstitielle. Les bennes sont déployées à partir de navires de surface, et leur interaction avec le fond n'est généralement pas connue d'un échantillon à l'autre. Les carottes peuvent être obtenues à partir de navires de surface ou par des plongeurs. Les bennes permettent généralement d'obtenir un échantillon sur une plus large plage granulométrique des sédiments que les carottes. On emploie de préférence le carottage dans les sédiments à granulométrie fine.

Les enregistrements vidéo de certaines activités d'échantillonnage à la benne montrent que la vague d'étrave provoquée par la benne lorsque celle-ci s'approche du fond marin peut parfois perturber l'interface sédiments-eau. De plus, les enregistrements vidéo du prélèvement d'échantillons à la benne montrent que l'échantillon de sédiments peut parfois être rincé ou lavé au cours de la remontée dans la colonne d'eau. En l'absence d'enregistrement vidéo, ce phénomène pourrait être indétectable par un simple examen de l'échantillon une fois ramené sur le pont. Il est généralement reconnu que les carottes perturbent moins les sédiments et fournissent donc des échantillons de meilleure qualité en vue des analyses. Cela est particulièrement vrai dans le cas des sédiments prélevés par les plongeurs. Les échantillons prélevés par carottage à distance sont souvent de grande qualité, mais les enregistrements vidéo montrent qu'ils peuvent également être lavés lors de la remontée si le dispositif d'échantillonnage ne scelle pas correctement la carotte avant l'extraction. Contrairement aux échantillons prélevés par carottes ou par bennes depuis la surface, les plongeurs peuvent faire introduire un « biais » lorsqu'ils choisissent un emplacement pour prélever un échantillon par carotte.

Compte tenu des différences entre l'échantillonnage à la benne et par carottage, il est naturel de se demander s'il existe une différence entre les estimations de sulfures « libres » dans l'eau interstitielle mesurées par EIS entre ces deux types de prélèvement. Bien que peu d'études semblent avoir examiné cette question, quelques comparaisons ont été effectuées.

Chang *et al.* (2013) ont constaté que la concentration moyenne de sulfures était plus élevée dans les échantillons prélevés à la benne que dans les carottes prélevées dans 1 des 8 stations d'échantillonnage où des échantillons ont été par carottage et à la benne. À chacune des 8 stations, 3 échantillons ont été prélevés à la benne, et 3 par carottage. Les carottes ont été prélevées par des plongeurs. Chaque échantillon a fait l'objet d'une mesure distincte des sulfures par EIS. Pour les concentrations moyennes des sulfures mesurés par EIS, les valeurs pour les échantillons prélevés à la benne étaient de 50 % inférieures à celles obtenues avec les carottes, mais la différence n'était que marginalement significative ($p = 0,04$; Chang *et al.*, 2013). Chang *et al.* (2013) n'ont pas traité des raisons de cette différence, qui est importante sur le plan de l'incertitude associée à la méthode de base des mesures par EIS.

On doit tenir compte de la possibilité que des techniques d'échantillonnage différentes entraînent des différences assez importantes lorsqu'on compare des concentrations de sulfures mesurées par EIS pour des sédiments prélevés à des endroits et à des moments différents. On peut atténuer ce facteur de confusion en adoptant une méthode normalisée d'échantillonnage qui serait utilisable dans une large fourchette de conditions sédimentaires et de profondeurs d'eau. Bien que la plongée en scaphandre autonome puisse faciliter l'obtention d'échantillons de haute qualité, on ne peut y recourir partout en raison de divers enjeux de sécurité, dont la profondeur et la durée de la plongée, ainsi que la réglementation encadrant ce domaine.

MOYENNE DES MESURES

Dans les sections précédentes, nous avons présenté des renseignements concernant l'incertitude, le biais et la précision de certaines mesures des concentrations de sulfures par EIS. Dans de nombreuses situations, les décisions réglementaires sont prises sur la base de la moyenne de plusieurs mesures des sulfures effectuées dans une exploitation. Habituellement, le calcul de la moyenne ($\bar{S}$) consiste à additionner les mesures individuelles (S_i) et à diviser le total par le nombre de mesures (n).

$$\bar{S} = \frac{\sum S_1 + S_2 + \dots S_i + S_n}{n} \quad \text{Éq. 9}$$

Ce calcul donne le même poids à chaque mesure. Ce n'est pas la manière la plus appropriée de calculer la moyenne lorsque la pondération varie d'une mesure à l'autre. Dans le cas des sulfures contenus dans les sédiments, l'incertitude associée à chaque mesure n'est pas égale, et l'incertitude indiquée par l'écart type augmente avec la grandeur de la mesure (section 2).

Lorsque les mesures sont associées à des incertitudes inégales, la meilleure estimation de la moyenne est la moyenne pondérée (Taylor, 1997). On calcule la moyenne pondérée ($\bar{S}_{\text{moy, pond.}}$) en additionnant chaque mesure pondérée et les poids ($w_i = 1/\sigma_i^2$) sont égaux à l'inverse de la variance associée à la mesure.

$$\bar{S}_{\text{moy, pond.}} = \frac{\sum_i w_1 S + w_2 S + \dots + w_n S}{\sum_i w_i} \quad \text{Éq. 10}$$

Cette pondération accorde davantage d'importance aux mesures plus précises (celles dont les variances sont les plus faibles), et moins aux mesures les moins précises (celles dont les variances sont les plus grandes). Dans le cas où les variances (σ_i^2) sont égales pour toutes les mesures, les poids sont égaux et la formule se réduit à la moyenne arithmétique simple classique ($\bar{S}$).

L'incertitude associée à la moyenne pondérée est donnée par l'équation 9 (Taylor, 1997). Cette incertitude est également appelée écart type de la moyenne ou erreur type de la moyenne. Cela se réduit à l'erreur type de la moyenne bien connue ($\sigma_{\bar{x}} = \sigma/\sqrt{n}$) lorsque les poids sont égaux, c.-à-d. que les écarts types associés aux mesures sont égaux ou constants.

$$\sigma_{moy, pond} = \frac{1}{\sqrt{\sum_i w_i}} \quad \text{Éq. 11}$$

Simulation : Poids et biais égaux

Pour illustrer la différence entre les moyennes non pondérées et les moyennes pondérées pour certaines mesures typiques de sulfures, nous avons réalisé une simulation dans laquelle 10 mesures de sulfures ont été générées au hasard à partir d'une distribution log-normale avec une moyenne et une variance spécifiées (tableau 4). On a supposé que l'incertitude (précision) associée à chaque valeur de sulfures était le CV avec une valeur de 5 % de la moyenne présumée de la population. L'écart type associé à chaque mesure a été considéré comme constant et calculé comme étant la concentration de sulfures ($\bar{S}$) fois le CV en pourcentage ($\sigma = \bar{S} \cdot CV/100$). La valeur présumée du CV est une valeur cohérente avec les CV décrits à la section 2 pour ce qui est de la variabilité de référence des concentrations de sulfures, et l'écart type calculé se rapproche des valeurs observées pour la concentration moyenne présumée. Bien que les chiffres changent pour différentes entrées et différents calculs avec les mêmes entrées, l'égalité des poids garantit que la différence entre les moyennes pondérées et non pondérées est nulle pour les calculs biaisés et non biaisés, et que l'erreur type associée à la moyenne pondérée constante est la même erreur type pour la moyenne non pondérée. Lorsqu'on ajoute aux mesures le biais, considéré comme une constante, c.-à-d. qu'il ne varie pas avec la valeur de la mesure, la différence entre les moyennes des mesures non biaisées et biaisées est la même que le biais introduit.

Cette simulation illustre l'effet des poids constants sur les moyennes et les erreurs types et démontre que le biais dans les mesures est propagé dans les calculs des moyennes sans que sa valeur ne soit modifiée. La simulation suivante explore les biais et les poids inégaux.

Tableau 4. Exemple de concentrations de sulfures simulées, avec les statistiques sommaires correspondantes lorsque la même pondération et des biais différents sont attribués aux mesures. Dans la partie (a), les mesures ne sont pas biaisées (biais = 0 μM), tandis qu'elles le sont (biais = -250 μM) dans la partie (b). Dans les deux simulations, dix répétitions ($n = 10$) ont été tirées d'une distribution logarithmique normale ayant une moyenne de 3,70 μM et un écart-type de 0,025. Les valeurs S non biaisées sont les valeurs inverses de ces dix répétitions. Les valeurs biaisées sont les valeurs non biaisées plus le biais, $\hat{E}-T$ est l'écart-type de l'erreur de mesure présumée pour chaque répétition et les pondérations sont l'inverse de la variance ($\hat{E}-T$).²). La partie (c) présente un résumé des moyennes pondérées par rapport aux moyennes non pondérées dans cette simulation.

(a)

S simulée S (μM)			Poids		Statistiques sommaires pour S non biaisée		
S non biaisée	Biais	S biaisée	σ	Poids	Résultats	Valeurs	Unités
5094	0	5094	250	0,00002	n	10	s.o.
5107	0	5107	250	0,00002	a Moyenne non pondérée	5073	μM
4856	0	4856	250	0,00002	b Moyenne pondérée	5073	μM
4824	0	4824	250	0,00002	Différence	0	μM
4720	0	4720	250	0,00002	σ avec a	265	μM
5381	0	5381	250	0,00002	σ avec b	265	μM
5527	0	5527	250	0,00002	CV avec a	5.2	%
5312	0	5312	250	0,00002	CV avec b	5.2	%
5021	0	5021	250	0,00002	σ_x non pondérée	84	μM
4885	0	4885	250	0,00002	σ_x pondérée	84	μM

(b)

S simulée S (μM)			Poids		Statistiques sommaires pour S non biaisée		
S non biaisée	Biais	S biaisée	σ	Poids	Résultats	Valeurs	Unités
5094	-250	4844	250	0,00002	n	10	s.o.
5107	-250	4857	250	0,00002	a Moyenne non pondérée	4823	μM
4856	-250	4606	250	0,00002	b Moyenne pondérée	4823	μM
4824	-250	4574	250	0,00002	Différence	0	μM
4720	-250	4470	250	0,00002	σ avec a	265	μM
5381	-250	5131	250	0,00002	σ avec b	265	μM
5527	-250	5277	250	0,00002	CV avec a	5.5	%
5312	-250	5062	250	0,00002	CV avec b	5.5	%
5021	-250	4771	250	0,00002	σ_x non pondérée	84	μM
4885	-250	4635	250	0,00002	σ_x pondérée	84	μM

(c)

Résumé des moyennes	Sans biais	Avec biais	Différence (µM)	Différence (%)
Moyenne non pondérée	5073	4823	-250	-5
Moyenne pondérée	5073	4823	-250	-5

Simulation : Poids et biais inégaux

Pour illustrer l'effet des poids et des biais inégaux sur la différence entre les moyennes non pondérées et pondérées, le même scénario que ci-dessus a été de nouveau exécuté, mais avec des poids inégaux (tableau 5). Une fois de plus, les concentrations de sulfures ont été générées au hasard à partir d'une distribution log-normale avec la même moyenne logarithmique et la même variance que la distribution logarithmique que ci-dessus. La précision associée à chaque concentration de sulfures a été présumée être le CV avec la même valeur de 5 % de la moyenne des concentrations de sulfures générées. On a calculé l'écart type associé à chaque mesure en multipliant la grandeur de chaque mesure d'une concentration de sulfures (S) par un CV constant en pourcentage ($\sigma = S \cdot CV/100$). Cela a généré des écarts types variables qui se rapprochent de la tendance observée dans la précision des mesures, qui diminue avec l'ampleur des concentrations de sulfures (l'écart type augmente avec la valeur de la concentration) tandis que le CV reste constant ou indépendant de cette valeur. Les moyennes pondérées et non pondérées et leurs erreurs types respectives diffèrent avec ces hypothèses. La différence entre les moyennes est d'environ 1 %, la moyenne pondérée étant inférieure à celle non pondérée. Un fait prévisible puisqu'on accorde plus de poids aux mesures les plus précises. À l'instar de la simulation avec des poids égaux, le biais ajouté aux mesures se propage dans le calcul, de sorte que la différence entre la moyenne des mesures non biaisées et biaisées est égale à l'ampleur du biais introduit.

Les différences entre les moyennes non pondérées et pondérées augmentent considérablement lorsque la variabilité des mesures augmente (tableau 6). Cela est illustré par une troisième simulation dans laquelle la variation des mesures de sulfures est élevée et conforme à celle rapportée par Cranford *et al.* (2011) pour les mesures effectuées par EIS dans le contexte de la mytiliculture. Dans ce cas, les moyennes non pondérées et pondérées diffèrent de plus de 200 %. Cette différence importante s'explique par le fait que la moyenne pondérée accorde un faible poids aux concentrations élevées de sulfures et que la moyenne non pondérée accorde un poids égal à ces concentrations. La différence est également suffisamment grande pour qu'une décision réglementaire différente soit prise, étant donné que la moyenne non pondérée dépasse plusieurs seuils qui ne le sont pas par la moyenne pondérée. Comme dans les autres cas, le biais se propage dans les calculs, de sorte que la différence entre les moyennes non biaisées et biaisées est égale au biais présumé.

Tableau 5. Exemple de concentrations de sulfures simulées ayant une faible variabilité, avec les statistiques sommaires correspondantes lorsque la même pondération (a) ou une pondération inégale (b) est attribuée aux mesures. Dans la partie (a), les mesures ne sont pas biaisées (biais = 0 μM), tandis qu'un biais de -5 % a été introduit dans la partie (b). Dans les deux simulations, dix répétitions ($n = 10$) ont été tirées d'une distribution logarithmique normale ayant une moyenne de 3,70 μM et un écart-type de 0,025. Les valeurs S non biaisées sont les valeurs inverses de ces dix répétitions. Les valeurs biaisées sont les valeurs non biaisées plus le biais, $\hat{E}-T$ est l'écart-type de l'erreur de mesure (5 %) présumée pour chaque répétition et les pondérations sont l'inverse de la variance ($\hat{E}-T^2$). La partie (c) présente un résumé des moyennes dans cette simulation.

(a)

S simulée S (μM)			Poids		Statistiques sommaires pour S non biaisée		
S non biaisée	Biais	S biaisée	σ	Poids	Résultats	Valeurs	Unités
4721	0	4721	236	0,00002	n	10	s.o.
5088	0	5088	254	0,00002	a Moyenne non pondérée	4847	μM
5043	0	5043	252	0,00002	b Moyenne pondérée	4816	μM
4435	0	4435	222	0,00002	Différence	31	μM
5423	0	5423	271	0,00001	σ avec a	282	μM
4626	0	4626	231	0,00002	σ avec b	284	μM
4818	0	4818	241	0,00002	CV avec a	6	%
4865	0	4865	243	0,00002	CV avec b	6	%
4827	0	4827	241	0,00002	σ_x non pondérée	89	μM
4620	0	4620	231	0,00002	σ_x pondérée	90	μM

(b)

S simulée S (μM)			Poids		Statistiques sommaires pour S non biaisée		
S non biaisée	Biais	S biaisée	σ	Poids	Résultats	Valeurs	Unités
4721	-236	4485	236	0,00002	n	10	s.o.
5088	-254	4834	254	0,00002	a Moyenne non pondérée	4604	μM
5043	-252	4791	252	0,00002	b Moyenne pondérée	4577	μM
4435	-222	4213	222	0,00002	Différence	28	μM
5423	-271	5152	271	0,00001	σ avec a	268	μM
4626	-231	4395	231	0,00002	σ avec b	270	μM
4818	-241	4577	241	0,00002	CV avec a	6	%
4865	-243	4621	243	0,00002	CV avec b	6	%
4827	-241	4586	241	0,00002	σ_x non pondérée	85	μM
4620	-231	4389	231	0,00002	σ_x pondérée	85	μM

(c)

Résumé des moyennes	Sans biais	Avec biais	Différence (μM)	Différence (%)
Moyenne non pondérée	4847	4604	-242	-5
Moyenne pondérée	4818	4577	-241	-5
Différence des moyennes (μM)	28	27	-	-
Différence des moyennes (%)	1	1	-	-

Tableau 6. Exemple de concentrations de sulfures simulées ayant une forte variabilité, avec les statistiques sommaires correspondantes lorsqu'une pondération inégale plus grande est attribuée aux mesures. Dans la partie (a), les mesures ne sont pas biaisées (biais = 0 μM), tandis qu'un biais de -5 % a été introduit dans la partie (b). Dans les deux simulations, dix répétitions ($n = 10$) ont été tirées d'une distribution logarithmique normale ayant une moyenne de 3,70 μM et un écart-type de 0,5. Les valeurs S non biaisées sont les valeurs inverses de ces dix répétitions. Les valeurs biaisées sont les valeurs non biaisées plus le biais, $\hat{E} \cdot T$ est l'écart-type de l'erreur de mesure (5 %) présumée pour chaque répétition et les pondérations sont l'inverse de la variance ($\hat{E} \cdot T^2$). La partie (c) présente un résumé des moyennes dans cette simulation.

(a)

S simulée S (μM)			Poids		Statistiques sommaires pour S non biaisée		
S non biaisée	Biais	S biaisée	σ	Poids	Résultats	Valeurs	Unités
9074	0	9074	454	0,00000	n	10	s.o.
16314	0	16314	816	0,00000	a Moyenne non pondérée	6598	μM
8373	0	8373	419	0,00001	b Moyenne pondérée	2126	μM
1299	0	1299	65	0,00024	Différence	4472	μM
8200	0	8200	410	0,00001	σ avec a	8261	μM
3995	0	3995	200	0,00003	σ avec b	4475	μM
8270	0	8270	414	0,00001	CV avec a	125	%
5085	0	5085	254	0,00002	CV avec b	210	%
3992	0	3992	200	0,00003	σ_x non pondérée	2612	μM
1376	0	1376	69	0,00021	σ_x pondérée	1415	μM

(b)

S simulée S (μM)			Poids		Statistiques sommaires pour S non biaisée		
S non biaisée	Biais	S biaisée	σ	Poids	Résultats	Valeurs	Unités
9074	-454	8620	454	0,00000	n	10	s.o.
16314	-816	15498	816	0,00000	a Moyenne non pondérée	6268	μM
8373	-419	7954	419	0,00001	b Moyenne pondérée	1927	μM
1299	-65	1234	65	0,00024	Différence	4249	μM

S simulée S (µM)			Poids		Statistiques sommaires pour S non biaisée		
S non biaisée	Biais	S biaisée	σ	Poids	Résultats	Valeurs	Unités
8200	-410	7790	410	0,00001	σ avec a	7848	µM
3995	-200	3796	200	0,00003	σ avec b	4251	µM
8270	-414	7857	414	0,00001	CV avec a	125	%
5085	-254	4831	254	0,00002	CV avec b	211	%
3992	-200	3792	200	0,00003	$\sigma_{\bar{x}}$ non pondérée	2482	µM
1376	-69	1307	69	0,00021	$\sigma_{\bar{x}}$ pondérée	1344	µM

(c)

Résumé des moyennes	Sans biais	Avec biais	Différence (µM)	Différence (%)
Moyenne non pondérée	6598	6268	-330	-5
Moyenne pondérée	2028	1927	-101	-5
Différence des moyennes (µM)	4569	4341	-	-
Différence des moyennes (%)	225	225	-	-

Simulation : Transformation logarithmique des mesures de sulfures

La distribution statistique des mesures de sulfures par EIS est asymétrique à droite (la distribution comporte une queue prolongée à droite du mode). La variance des sulfures mesurée par EIS augmente avec la concentration moyenne, et le coefficient de variation est approximativement indépendant de la concentration moyenne, ce qui correspond à l'écart type qui augmente avec l'ampleur de la mesure.

La transformation logarithmique des concentrations de sulfures déplace la distribution des valeurs vers une distribution log-normale plus symétrique (distribution normale de valeurs logarithmiques) et stabilise la variance, qui devient indépendante de la moyenne. Ces effets sont illustrés sur la figure 11. La transformation n'influe ni sur le rang des mesures ni sur les tests d'hypothèses non paramétriques dont les calculs de probabilité dépendent de la symétrie autour de la médiane de l'échantillon.

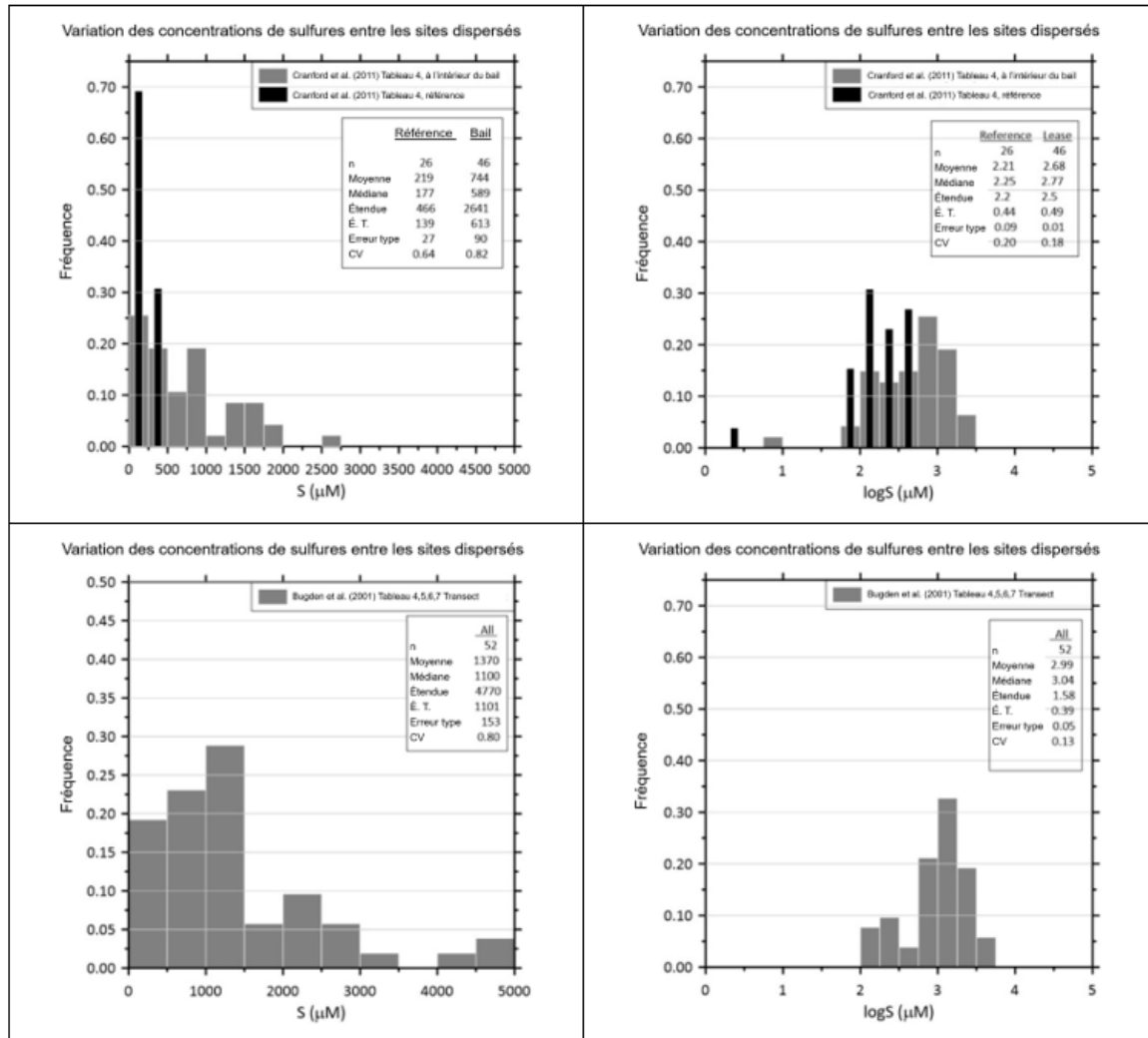


Figure 11 : Exemples de l'effet d'une transformation logarithmique des estimations de concentrations de sulfures mesurées par EIS sur la distribution statistique des données. Les graphiques de gauche présentent les mesures non transformées de sulfures par EIS et ceux de droite, les mesures transformées de sulfures par EIS en base 10 ($\log_{10}$). Les données dans les graphiques du haut sont tirées de Cranford et al. (2011) et ont été obtenues dans une zone côtière de conchyliculture. Les données des graphiques du bas proviennent de (Bugden et al., 2001), pour une zone côtière de pisciculture. Les deux sites se trouvent dans le Canada atlantique.

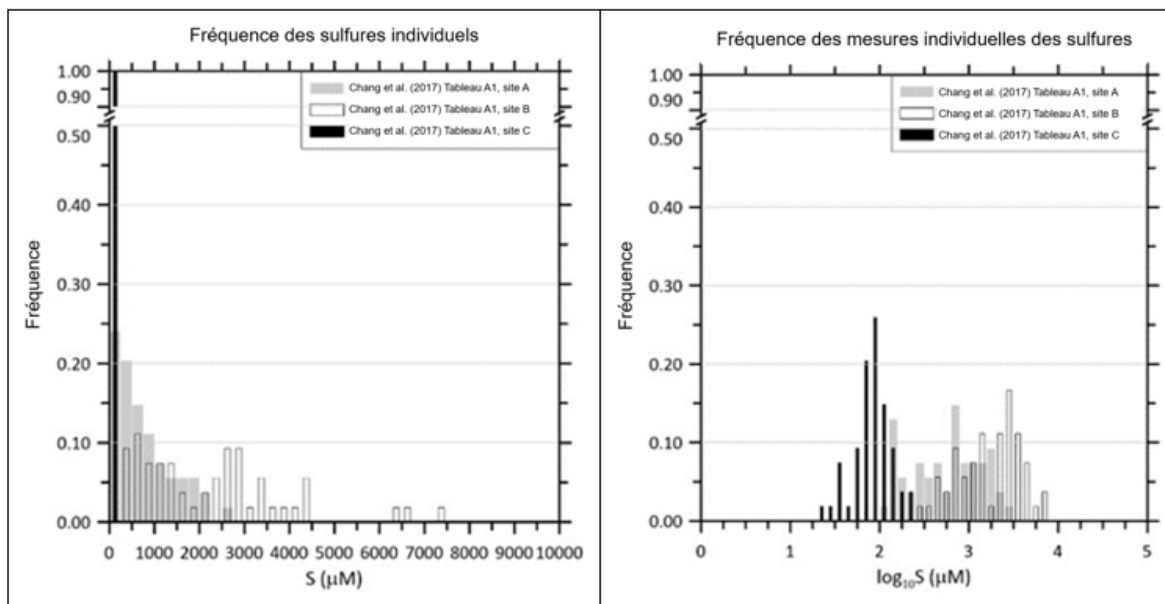


Figure 11 (suite) : Les données de ces graphiques sont tirées de Chang *et al.* (2017) pour une zone côtière de pisciculture marine dans le Canada atlantique.

SECTION 4 : CONSÉQUENCES POUR LA SURVEILLANCE DE L'ENVIRONNEMENT

CONTEXTE : VARIATION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS DE SULFURES MESURÉES PAR EIS

Une saisonnalité marquée, avec un maximum annuel en septembre, a été observée dans les mesures prises dans le secteur des îles-de-Fundy de la baie de Fundy (Hargrave *et al.*, 1993b; 1997). Une autre étude menée à proximité d'une salmoniculture à cages à filet ouvert dans le secteur de la baie de Passamaquoddy, dans la partie sud-ouest de la baie de Fundy (Nouveau-Brunswick), à quelques kilomètres au nord du secteur des Îles-de-Fundy, a également indiqué un maximum de sulfures dans les sédiments en septembre et en octobre (Wildish *et al.*, 2005). En revanche, l'échantillonnage mensuel effectué à deux endroits différents dans le secteur des Îles-de-Fundy, l'un à la lisière d'un réseau de cages en filet d'une salmoniculture et l'autre à plusieurs centaines de mètres de l'exploitation et près d'une barre inondée par les marées, a révélé une variation considérable dans les mesures de sulfures par EIS, mais aucune preuve de saisonnalité ou d'un maximum annuel en septembre (Wildish *et al.*, 2002). Ce constat est similaire à celui qui a été trouvé dans une étude plus restreinte dans le temps menée par Page *et al.* (2010) dans le secteur de Lime Kiln et de Bliss Harbour (Îles-de-Fundy). Dans cette étude, l'échantillonnage a été réalisé entre juillet et septembre, et les résultats ont indiqué une variation temporelle considérable, mais seulement une faible tendance temporelle (Page *et al.* 2010). Les données n'indiquent donc pas une saisonnalité claire et cohérente. Les tendances temporelles semblent varier selon les sites et les années, et la détection des tendances spatiales et temporelles est perturbée par les variabilités spatiale, temporelle *in situ* et des mesures. Par conséquent, il pourrait être utile de mieux quantifier statistiquement l'incertitude associée aux indicateurs réglementaires, c.-à-d. quel niveau d'incertitude est jugé acceptable pour répondre aux besoins réglementaires et au niveau d'échantillonnage requis à cette fin. Ces considérations permettraient de déterminer si des renseignements supplémentaires sont nécessaires et, le cas échéant, d'orienter le

développement de méthodes plus complètes d'analyse et d'échantillonnage aux fins de recherches, susceptibles d'éclairer davantage les activités d'échantillonnage à des fins réglementaires. Par exemple, une résolution temporelle plus élevée de l'échantillonnage permettrait de mieux quantifier le caractère statistique de la variabilité temporelle qui, à son tour, permettrait de déterminer si le moment de l'échantillonnage réglementaire influe sur les résultats et, le cas échéant, aiderait à déterminer le moment d'exécution de l'échantillonnage réglementaire pour atteindre les objectifs de la réglementation.

Bien que l'ampleur de la variation temporelle naturelle des concentrations de sulfures mesurées par EIS soit importante pour l'interprétation de ces mesures par rapport aux valeurs seuils, elle n'est pas l'objet du présent document qui traite des facteurs influant sur l'incertitude des mesures par EIS et de leurs moyennes lorsque les échantillons ont été prélevés à un seul moment ou dans une fenêtre temporelle étroite (quelques heures). Il est certain que si les échantillons sont prélevés dans une large fenêtre temporelle, les tendances temporelles des concentrations de sulfures peuvent influencer sur les estimations de la variation entre les échantillons et les moyennes pour ces échantillons.

CONTEXTE : EFFET DE L'ÉCHELLE SPATIALE SUR L'AMPLEUR DE LA VARIATION DES MESURES DE SULFURES PAR EIS

L'ampleur de la variabilité des mesures de sulfures par EIS a un effet sur la cohérence, et donc sur la crédibilité des résultats utilisés aux fins de réglementation, ainsi que sur la manière dont les statistiques sommaires réglementaires devraient être calculées. Ce point a été soulevé à plusieurs reprises par divers auteurs dans le contexte des programmes de surveillance des poissons (Chang *et al.*, 2011) et des mollusques et crustacés (Cranford *et al.*, 2011).

Dans la présente section, nous examinons la variabilité des mesures de sulfures par EIS dans le contexte de l'échantillonnage des sédiments prélevés dans les zones côtières marines où l'aquaculture a lieu. À cette fin, les estimations des coefficients de variation de ces mesures ont été regroupées en catégories qui représentent la distance approximative entre les sites de mesure et le classement des catégories, allant des estimations les plus stables aux plus variables. Les catégories et les sources de renseignements associés à chacune sont énumérées et décrites dans le tableau 7, et la distribution des CV associés à chaque catégorie est présentée sur la figure 12.

Précision

Les CV et l'étendue de leurs valeurs augmentent avec la distance entre les échantillons et les sous-échantillons (figure 9). Les CV les plus faibles sont associés aux mesures effectuées en laboratoire sur des solutions étalons de sulfures totalement homogènes et les CV les plus élevés, aux zones de référence et aux sites d'exploitation aquacole. Les CV associés aux mesures sur des solutions étalons représentent la variabilité de référence. Le CV médian est d'environ 0,05 (5 %), la valeur minimale est inférieure à 0,02 (2 %) et la valeur maximale est inférieure à environ 0,1 (10 %). Toutes les autres catégories concernent des mesures effectuées sur des sédiments. Le CV médian associé aux mesures effectuées sur des sédiments homogénéisés est similaire à celui des solutions étalons, soit 0,04 (5 %), mais la dispersion des valeurs est plus grande que pour les solutions étalons, le minimum étant inférieur à 0,01 (1 %) et le CV maximal étant d'environ 0,3 (30 %). Ces tendances sont probablement associées à la nature plus complexe des sédiments homogénéisés par rapport à la solution.

La variation dans les sous-échantillons prélevés dans une seule unité d'échantillonnage (p. ex. une benne) est plus importante que celle observée pour les échantillons homogénéisés en

raison de la variation spatiale à l'intérieur même de la benne. Les CV médians associés aux sites de référence et d'exploitation sont respectivement de 0,6 (60 %) et de 0,7 (70 %). Ces valeurs sont supérieures d'un ordre de grandeur aux CV médians des solutions étalons et des sédiments homogénéisés. L'augmentation des CV maximaux est encore plus importante, alors que l'augmentation des CV minimaux est inférieure à l'augmentation associée à la médiane, c.-à-d. que l'étendue des CV associés aux sites de référence et d'exploitation est également d'un ordre de grandeur plus important que pour les mesures faites sur les solutions étalons.

Biais

Les comparaisons ci-dessus ne tiennent pas compte du biais des mesures par EIS. Le biais est difficile à déterminer pour les mesures sur le terrain, car nous ne disposons généralement pas d'une valeur vraie ou d'une estimation très précise de la concentration de sulfures *in situ*. Malheureusement, l'introduction d'un biais peut mener à des conclusions erronées lorsque les mesures de terrain sont comparées à des valeurs seuils; un fait qui ne peut être compensé par la modification du nombre d'échantillons. Il ne peut être minimisé que par l'utilisation d'une bonne méthode normalisée.

En général, le biais dans les mesures ne nuit pas à la précision des mesures à condition d'être égal pour toutes les mesures. C'est le cas lorsque les procédures de laboratoire introduisent un biais pour toutes les mesures associées à un lot d'échantillons particulier. Toutefois, si le biais varie d'une mesure à l'autre, il devient un élément de la variabilité des mesures. Par exemple, si on ne tient pas compte de la teneur en eau des sédiments, cela générera assurément un biais considérable dans les mesures de sulfures par EIS, mais n'influera pas sur la variation de ces mesures que lorsque la teneur en eau n'est pas constante, ce qui est généralement le cas, et que l'ampleur de l'effet est proportionnelle à la variabilité de la teneur en eau entre les échantillons de sédiments. Comme le montre le tableau 2 (inclus dans la section Teneur en eau des sédiments du présent rapport), la teneur moyenne en eau des sédiments est généralement d'environ 50 %, selon un écart type d'environ 10 %. Le coefficient de variation correspondant de la teneur en eau est donc de l'ordre de 0,2 (20 %). Il est fréquent que cette valeur soit plus élevée (de l'ordre de 10 %). Cette variabilité est déjà incluse dans l'échelle de variation des sites de référence et des exploitations présentées sur la figure 12, car les mesures par EIS dans les études utilisées pour produire la figure n'ont pas fait l'objet d'une correction pour la teneur en eau.

Tableau 7 : Description des sources de données et des groupements d'échantillons utilisés pour estimer la variation des sulfures mesurée par EIS présentée sur la figure 9. Dans le tableau, 0() signifie « de l'ordre de ».

Échelle	Description	Source(s)
Solutions étalons mesurées par EIS	Mesures effectuées sur des solutions étalons aqueuses qui n'ont pas été entreposées et avec des électrodes fraîchement étalonnées sur des solutions mères titrées. Les solutions ne contenaient pas de sédiments. Les mesures sont séparées par des distances essentiellement de O(0,0 m).	(Chang <i>et al.</i> , 2014)
Sédiments mélangés	Mesures effectuées sur des sédiments homogénéisés. Les mesures sont	(Wildish <i>et al.</i> , 1999; 2004); (Wong et Page, 2025b)

Échelle	Description	Source(s)
	séparées par des distances essentiellement de O(0,0 m).	
À l'intérieur des échantillons	Mesures faites à l'intérieur d'une unité d'échantillonnage, comme une benne. Les mesures sont séparées par une distance de O(0,1 m).	(Chang <i>et al.</i> , 2011; 2013; 2017); (Wildish <i>et al.</i> , 2002; 2004)
À l'intérieur des stations	Mesures faites à la station d'échantillonnage. Plusieurs prélèvements par benne ou carottage ont été effectués à partir d'un même endroit en surface. Les mesures sont séparées par une distance de O(10 m).	(Chang <i>et al.</i> , 2011; 2013; 2017)
À l'intérieur des zones de référence	Mesures faites à plusieurs stations, séparées par des distances similaires à l'échelle de longueur des exploitations piscicoles. Les mesures sont séparées par des distances de O(100 m).	(Chang <i>et al.</i> , 2017); (Cranford <i>et al.</i> , 2011); (Bugden <i>et al.</i> , 2001)
À l'intérieur des exploitations	Mesures faites à plusieurs stations à l'intérieur et autour d'une exploitation piscicole. Les mesures sont séparées par une distance de O(100 m).	(Chang <i>et al.</i> , 2017); (Cranford <i>et al.</i> , 2011); (Hargrave <i>et al.</i> , 1998)

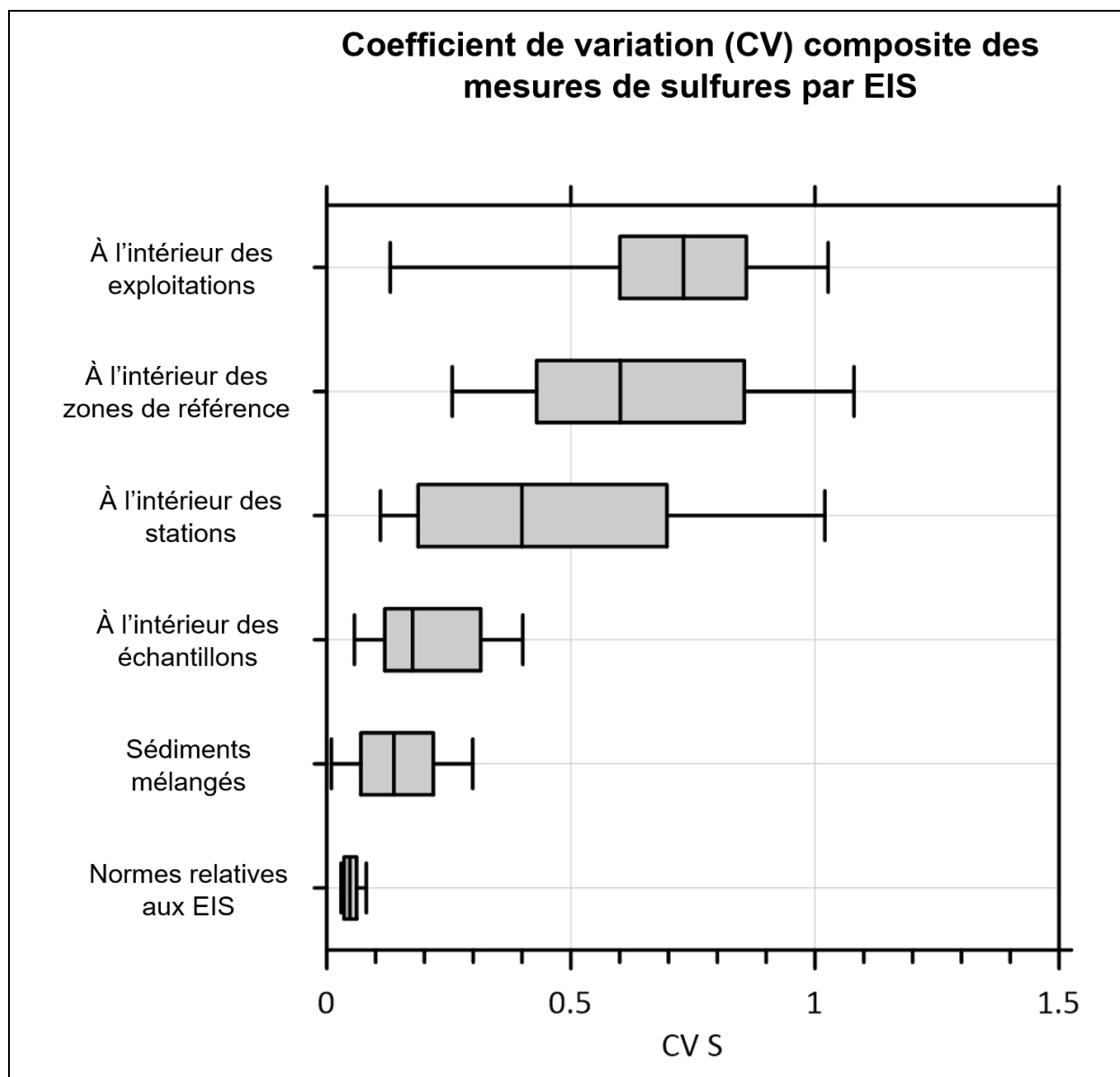


Figure 12 : Variation des mesures de sulfures par EIS par rapport à la distance séparant les échantillons. L'extrémité des moustaches représente les valeurs de 10 % et 90 %, les limites des rectangles ombrés représentent les valeurs entre les 25^e et 75^e centiles, et la ligne centrale représente la valeur médiane. Les sources de données sont énumérées dans le tableau 7.

CONSÉQUENCES DES FACTEURS INFLUANT SUR LES MESURES DE SULFURES PAR EIS

La tendance à la hausse de la variation des mesures en fonction de la distance entre les sites de mesure par EIS et les simulations liées au calcul des moyennes indiquent que l'augmentation de la précision de ces mesures ne réduirait probablement pas la variation des résultats de l'échantillonnage ou de la surveillance de l'environnement et des moyennes des sites. Cela est dû au fait que la plus grande contribution à la variation des résultats environnementaux est la variation spatiale dans l'environnement, plutôt que la méthode de mesure des sulfures, en particulier lorsque les mesures par EIS respectent les pratiques applicables décrites dans Wong et Page (2025a), notamment l'étalonnage opportun et fréquent,

l'entreposage limité des étalons, électrodes et échantillons, ainsi que le titrage exact des solutions mères étalons. Afin d'améliorer la robustesse (répétabilité) des décisions de surveillance environnementale, il faudra réduire largement la variation des concentrations mesurées par EIS induites par l'environnement.

Considérations relatives à la méthode par EIS

Dérive des électrodes

La dérive des électrodes peut accroître l'incertitude ou réduire la précision des mesures par EIS d'environ 5 % sur une période de 12 heures (section 1) et introduire un biais négatif de plus de 10 % après cette période (section 1). En d'autres mots, si la dérive des électrodes était le seul facteur augmentant l'incertitude de référence, le CV passerait d'une valeur de référence d'environ 5 % à une valeur comprise entre 5 et 10 % (section 3). Cette valeur est encore faible par rapport à la variation associée aux mesures environnementales.

On peut atténuer la dérive des électrodes en s'assurant qu'elles sont fréquemment étalonnées et qu'aucune dérive n'est détectée. Bien qu'on utilise souvent les électrodes moins de 3 ou 4 heures après leur étalonnage, cela n'exclut pas toute dérive, car l'historique de la sonde et l'exposition à des conditions d'empoisonnement peuvent l'accélérer. Pour effectuer cette vérification, il faut élaborer des critères robustes afin de maintenir l'ampleur de la dérive en deçà d'un pourcentage spécifié.

Entreposage des solutions étalons

La concentration de sulfures dans les solutions étalons diminue avec le temps d'entreposage, ce qui entraîne un biais négatif dans les estimations des concentrations de sulfures mesurées par EIS (section 3). L'ampleur du biais diminue avec l'augmentation de la concentration nominale de sulfures. L'ampleur du biais dépasse généralement 10 % et peut atteindre plus de 70 %. La précision des mesures par EIS diminue avec le temps d'entreposage, en d'autres mots la variabilité des mesures augmente avec le temps d'entreposage. L'ampleur de la variabilité va de moins de 10 % à plusieurs dizaines de points de pourcentage (section 3).

Lorsque les solutions étalons sont entreposées, l'ampleur du biais et de la précision peut être similaire à celle de la variabilité dans l'environnement. Cette situation n'est pas souhaitable, car l'ampleur de la variance dans les mesures par EIS d'échantillons de terrain devrait principalement refléter l'ampleur et la variance *in situ* des sulfures.

Comme le biais change avec l'entreposage des solutions étalons de sulfures, cela indique que l'entreposage de l'eau interstitielle extraite des sédiments entraînera également un biais plus important que celui qui est associé à l'absence d'entreposage. La méthode UV élaborée par Cranford *et al.* (2020) et la méthode au bleu de méthylène développée par Wong et mentionnée par Cranford *et al.* (2020) permettent d'éviter une partie du biais induit par la matrice sédimentaire, car on extrait l'eau interstitielle dès que l'échantillon est prélevé. La méthode par UV permet de réduire davantage le biais si on mesure l'eau interstitielle immédiatement (moins de quelques minutes) après l'extraction. La méthode au bleu de méthylène permet également de réduire le biais en ajoutant un fixatif à l'eau interstitielle extraite immédiatement après son extraction. Ces deux méthodes ont été mises en œuvre par leurs concepteurs (Cranford *et al.*, 2020).

Heureusement, il est possible d'atténuer ces deux effets en s'assurant que les solutions étalons sont fraîchement préparées avant chaque séance d'étalonnage et qu'elles ne sont entreposées que quelques heures au plus (elles sont utilisées la journée où elles ont été préparées).

Entreposage des échantillons

Tout comme dans le cas de l'entreposage des solutions étalons de sulfures, la concentration de sulfures dans les sédiments change avec le temps d'entreposage (section 3; Wong et Page, 2025b). L'entreposage introduit un biais négatif et variable dans les mesures, et la précision reste indépendante du temps d'entreposage (section 3).

Le biais associé à un échantillon environnemental n'est généralement pas connu, car on ne peut l'estimer qu'en effectuant des mesures à différents moments de l'entreposage, y compris en prenant une mesure très peu de temps après le prélèvement de l'échantillon. Dans le cas d'un entreposage quasi inexistant, le biais semble être d'environ $\pm 5\%$ (d'après les résultats des expériences menées par un seul laboratoire). Les données examinées semblent indiquer que le signe et l'ampleur du biais sont variables, mais qu'ils sont souvent de l'ordre de 20 %, bien qu'ils puissent parfois dépasser 40 % (section 3; Wong et Page 2025b). Lors de temps d'entreposage très courts, le biais est faible par rapport à la variation associée à la plupart des mesures environnementales. Cependant, il peut être comparable à la variabilité environnementale dans certains cas.

La précision des mesures par EIS semble variable et centrée autour de 10 % avec des CV dépassant parfois 20 %. Les CV sont indépendants du temps d'entreposage (section 3). Ces CV sont probablement sous-estimés, car ils sont basés sur des sédiments homogénéisés.

On peut atténuer les effets de l'entreposage en limitant ce dernier et, en théorie, en effectuant les mesures par EIS dans les minutes qui suivent le prélèvement des sédiments (le biais commence à apparaître très rapidement).

Modification de la teneur en eau des sédiments

La modification de la teneur en eau peut entraîner des différences substantielles dans les concentrations de sulfures (section 3). Lorsque les échantillons sont prélevés dans une zone où la teneur en eau des sédiments est homogène avec un faible CV, ce qui n'est pas souvent le cas, la modification de la teneur en eau n'aura aucun effet sur le CV des mesures par EIS. Cependant, si la teneur en eau des sédiments n'est pas homogène, ce qui est habituellement le cas, elle peut contribuer de manière substantielle à la variabilité des mesures de sulfures par EIS à l'échelle de référence et à l'échelle des sites.

Il est possible d'atténuer l'effet de la teneur en eau en mesurant celle-ci pour chaque échantillon et en modifiant de manière appropriée les concentrations de sulfures mesurées par EIS ou en extrayant l'eau interstitielle des sédiments et en analysant celle-ci pour déterminer la concentration de sulfures (Hargrave *et al.*, 2008a; Wildish *et al.*, 2002). À cette fin, on a utilisé des rhizomes dans l'étude récente des méthodes par UV et par bleu de méthylène pour mesurer les sulfures dans les sédiments (Cranford *et al.*, 2020). Il faut au moins quelques millilitres d'eau interstitielle pour analyser les sulfures par EIS dans celle-ci, car l'électrode doit y être suffisamment immergée. D'autres travaux sont nécessaires pour déterminer dans quelle mesure l'extraction de l'eau interstitielle réduit la variation des mesures de sulfures.

TEST D'HYPOTHÈSE : CONSIDÉRATIONS STATISTIQUES

De nombreux organismes de réglementation désirent maintenir les effets sur l'environnement en deçà de certains seuils. Au Canada, les autorités désirent maintenir la réduction de la biodiversité à des niveaux prescrits. Nous avons adopté la concentration de sulfures libres dans les sédiments de surface, car les analyses de la biodiversité prennent du temps et sont coûteuses (Wildish *et al.* 2001; 2004b), à titre de donnée indirecte ou indicatrice du déclin de la biodiversité. La réglementation cherche à maintenir les concentrations de sulfures libres dans

les sédiments en dessous des seuils prescrits (Wildish *et al.*, 1999, Hargrave *et al.*, 2008b, Chang *et al.*, 2011, RAA)¹.

En termes statistiques, l'objectif réglementaire est de tester l'hypothèse nulle (Éq. 10), selon laquelle la concentration moyenne (ou médiane) de sulfures libres mesurées ($\bar{S}_M$) est compatible avec la concentration moyenne (ou médiane) de fond ($\bar{S}_B$).

$$H_0 : \bar{S}_M = \bar{S}_B \quad \text{Éq. 12}$$

L'autre hypothèse (Éq. 11) est que la concentration de sulfures libres mesurée est supérieure à une certaine moyenne (ou médiane) de concentrations spécifiée.

$$H_0 : \bar{S}_M > \bar{S}_B \quad \text{Éq. 13}$$

Les tests de signification statistique sont souvent sensibles à l'hypothèse d'une distribution normale des données (van Belle, 2002; Qian, 2010), mais, plus souvent, ils sont davantage sensibles à l'hypothèse d'indépendance des valeurs des données (Qian, 2010).

Afin de pouvoir tester les hypothèses ci-dessus, plusieurs éléments doivent être déterminés ou présumés. Il s'agit notamment de l'incertitude associée à chaque mesure, de la variabilité associée aux mesures *in situ*, du degré de différence entre les sulfures de fond et les sulfures « touchés » (mesurés) et de la probabilité que la différence empirique existe réellement (niveau alpha et probabilité d'une erreur de type I).

Dans le contexte réglementaire canadien, les seuils d'effets des sulfures ont été fixés (annexe 3). La taille de l'échantillon et les plans d'échantillonnage ont également été fixés et varient d'une province à l'autre. Bien qu'un examen détaillé de l'effet du biais et de la précision des mesures par EIS sur les plans d'échantillonnage dépasse le cadre du présent document, nous formulons quelques commentaires préliminaires dans les sections suivantes. Un examen plus approfondi mériterait d'être entrepris ultérieurement.

Taille de l'échantillon et effets du biais

Un aspect particulier dont il faut tenir compte est le plan d'échantillonnage (nombre et répartition spatiale des échantillons. Même si une augmentation du nombre d'échantillons pourrait ne pas influencer de manière substantielle sur l'ampleur de la variabilité des mesures par EIS, elle réduira l'erreur type de la moyenne et améliorera donc la puissance des tests statistiques. Un plan d'échantillonnage optimal peut réduire la variation, ce qui peut également accroître la capacité à détecter les différences qui sont d'intérêt pour les organismes de réglementation. Ceux-ci sont souvent plus intéressés par la période de l'année où les valeurs maximales de sulfures sont attendues, de sorte que la variation temporelle potentielle des mesures par EIS puisse être atténuée en veillant à ce que l'échantillonnage soit effectué pendant la fenêtre appropriée correspondant aux concentrations maximales de sulfures.

¹ Remarque : Il est bien connu que les sulfures libres ne sont pas un bon indicateur du rétablissement de la biodiversité, car celle-ci ne peut survenir que lorsque les concentrations de sulfures se sont rétablies, ce qui permet la recolonisation et la stabilité biologiques. L'échelle de temps pour la récupération des sulfures est souvent plus courte que l'échelle de temps de récupération de la biodiversité.

Quel que soit le moment où un plan d'échantillonnage est mis en œuvre, l'une des premières questions souvent posées est de savoir combien d'échantillons devraient être prélevés pour détecter l'effet désiré. Une simple formule empirique (Éq. 10) permet d'estimer le nombre d'échantillons (n) en fonction du CV attendu dans les mesures et du changement proportionnel (CP) à détecter (van Belle, 2002). Dans ce calcul, le CP représente la différence entre les moyennes divisée par la valeur initiale.

$$n = \frac{8(CV)^2}{(CP)^2} [1 + (1 - CP)^2] \quad \text{Éq. 14}$$

L'utilisation de cette équation pour les valeurs de CV et de CP qui peuvent être représentatives de certaines considérations concernant les effets de l'aquaculture indique que la taille des échantillons peut être relativement faible (environ 5) dans de nombreuses situations. Par exemple, un organisme de réglementation souhaitant détecter si une concentration moyenne de sulfures de fond de 1 000 μM est passée à 1 500 μM , le CP est de $(1\,000 - 1\,500)/1\,000$, ce qui équivaut à 0,5. Le nombre d'échantillons nécessaire pour détecter ce changement varie en fonction du CV et est faible (< 4) lorsque le CV est égal ou inférieur à 0,3. Toutefois, lorsque le CV est égal ou supérieur à 0,5, le nombre d'échantillons nécessaire est supérieur à 10, il est de 23 pour un CV typique de 0,75 et de 40 lorsque le CV vaut 1. Lorsque le changement proportionnel augmente jusqu'à une valeur de 1,0, comme c'est le cas lorsqu'on désire savoir si la concentration moyenne de sulfures d'une exploitation est de 1 500 ou de 3 000 μM et que l'organisme de réglementation désire savoir si la moyenne a augmenté jusqu'à 3 000 ou 6 000 μM , la taille de l'échantillon pour un CV typique d'échantillons de terrain de 0,75 est de 5.

Ces calculs montrent que le besoin de disposer d'échantillons de grande taille ne limite pas de façon importante la capacité à détecter des différences entre les moyennes et les seuils des sites. En fait, des échantillons de taille relativement petite semblent suffisants dans de nombreuses situations pratiques.

Dans le cas où plusieurs échantillons sont prélevés à chaque station, comme l'exige le programme de surveillance environnementale de la Nouvelle-Écosse (NSFA, 2011), une moyenne de plusieurs mesures de sulfures devrait aider à réduire la variabilité à l'échelle de la station. L'approche consistant à fixer des seuils pour la proportion des moyennes qui se situent de part ou d'autre de ces seuils, utilisée par la Nouvelle-Écosse (NSFA, 2011), est intéressante, et son efficacité dans la stabilisation de la classification des sites devrait être examinée du point de vue de l'emplacement des stations et de la distance entre elles par rapport à l'ampleur de la variabilité des sulfures à l'échelle de l'exploitation et entre les stations.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le risque de biais dans les mesures des sulfures se veut l'élément le plus préoccupant, et l'augmentation de la taille de l'échantillon ne réduira pas le biais systématique. Comme nous l'avons indiqué à la section 2, si les échantillons de sédiments sont entreposés, le biais peut régulièrement atteindre 20 % ou plus. En supposant que le nombre relativement faible d'échantillons prélevés sur un site soit analysé en un seul lot, tout biais associé à la collecte, à l'entreposage et à l'analyse des échantillons aura une incidence directe sur la moyenne du site. Par exemple, un biais de 20 %, valeur facilement générée par l'entreposage des échantillons, modifiera une moyenne de site de 3 000 μM à des valeurs de 2 400 μM (biais négatif) ou de 3 600 μM (biais positif), en d'autres mots, la différence qui encadre le changement de classification réglementaire. Les valeurs correspondantes pour un biais de 0,4 (40 %) sont de 1 800 à 4 200 μM . Étant donné que les biais associés à un échantillonnage et à une analyse spécifiques ne sont pas connus et ne peuvent pas être atténués en augmentant la taille de l'échantillon, il semble prudent d'atténuer la possibilité d'un

biais de cette ampleur en n'entreposant pas les échantillons, les électrodes, les solutions étalons, etc.

Test de rangs signés de Wilcoxon

Le test de rangs signés de Wilcoxon est un test non paramétrique qui compare les médianes d'un ensemble unique de valeurs à une valeur spécifiée (Sheskin, 2007). Dans notre contexte, les valeurs sont des mesures de concentration de sulfures (S) et la valeur constante spécifiée est un seuil réglementaire ($S_{\text{rég}}$).

Les hypothèses de ce test sont les suivantes (Sheskin, 2007) :

les mesures sont continues;

les mesures sont indépendantes et choisies au hasard;

la distribution des mesures provient d'une distribution symétrique par rapport à sa médiane (nombre égal de mesures au-dessus et au-dessous de la médiane).

La distribution des échantillons peut être gaussienne ou normale, mais il n'est pas nécessaire qu'elle le soit. Toutefois, si la distribution est normale, un test paramétrique est plus puissant que le test de Wilcoxon (Sheskin, 2007).

Lorsque les valeurs proviennent d'une distribution symétrique, l'hypothèse nulle est que la médiane des concentrations de sulfures (S_{md}) est égale à la valeur spécifiée (Sheskin, 2007), soit :

$$H_0 : S_{\text{md}} = S_{\text{rég}}$$

Lorsque les mesures proviennent d'une distribution asymétrique, l'hypothèse est que les mesures sont différentes (ou non), mais pas que les médianes sont différentes (Sheskin, 2007).

Les autres hypothèses sont les suivantes :

$$H_A : S_{\text{md}} \neq S_{\text{rég}}$$

$$H_A : S_{\text{md}} < S_{\text{rég}}$$

$$H_A : S_{\text{md}} > S_{\text{rég}}$$

L'hypothèse alternative (H_A) qui nous intéresse, dans le contexte réglementaire, est que la médiane des mesures est supérieure ($>$) au seuil réglementaire.

La variable à tester par le test de Wilcoxon est T (décrite ci-dessous), et la valeur p bilatérale associée à la statistique de test indique la probabilité que les valeurs de l'échantillon proviennent d'une population symétrique dont la médiane est égale à la valeur spécifiée. Lorsque l'hypothèse alternative d'intérêt est que les échantillons proviennent d'une distribution dont la médiane est supérieure à la valeur constante, on utilise une *valeur p unilatérale* (Sheskin, 2007).

Le test génère une valeur p qui est la probabilité d'obtenir le résultat associé à une hypothèse nulle vraie, c.-à-d. que les mesures proviennent d'une population qui inclut la valeur seuil ou d'une population qui a la même médiane.

Comme pour tous les tests statistiques, la probabilité que la variable à tester ait une valeur égale à une valeur particulière dépend de la taille de l'échantillon et de la distribution des valeurs dans celui-ci.

Dans le cas du test de Wilcoxon, celui-ci rejettera toujours l'hypothèse nulle (H_0) que la médiane de l'échantillon est supérieure au seuil spécifié si aucune valeur de mesure n'est supérieure à la valeur constante, c.-à-d. si les mesures n'encadrent pas le seuil réglementaire, en d'autres mots dans l'intervalle des mesures. En outre, le test donnera toujours une valeur p supérieure à 0,05 lorsque $n \leq 5$ (annexe 7). Pour obtenir une valeur p inférieure à 0,05, la taille de l'échantillon doit être plus grande ou le nombre de mesures dépassant le seuil doit augmenter.

SECTION 5 : DISCUSSION

L'un des principaux objectifs de la réglementation concernant les effets de l'aquaculture sur l'environnement est de limiter la réduction de la biodiversité benthique. La biodiversité est liée à la concentration de sulfures libres dans l'eau interstitielle des sédiments (Hargrave *et al.*, 2008b), et la mesure des sulfures dans les sédiments étant plus rapide, plus facile et moins coûteuse que la mesure de la biodiversité, on a choisi au Canada les sulfures libres comme indicateur des effets des charges organiques sur les fonds meubles (DFO, 2018).

La méthode de mesure des sulfures par EIS dans l'eau interstitielle a été introduite à la fin des années 1990 et au début des années 2000 (Wildish *et al.*, 1999; 2004a). La méthode a fait l'objet de critiques au fil des ans pour diverses raisons, notamment le manque de reproductibilité sur les sites de surveillance, ce qui entraîne une incertitude quant à la valeur de la méthode.

Dans le présent document, nous tentons de placer l'incertitude associée aux mesures par EIS et certains des principaux facteurs influant sur sa variabilité dans le contexte de l'ampleur de la variabilité associée aux échantillons prélevés dans l'environnement naturel (sites de référence) et dans l'environnement touché (exploitations aquacoles). Même si nous sous-entendons que le biais et la précision ont un effet sur la vérification des hypothèses et la détermination du dépassement des seuils, nous n'examinons pas davantage ces implications statistiques qui pourraient faire l'objet d'un document distinct.

Nous proposons que la précision associée à la méthode par EIS lorsque l'équipement est correctement et fraîchement étalonné et que les échantillons ne sont pas entreposés, est généralement inférieure d'un ordre de grandeur à la variabilité entre les échantillons prélevés en divers endroits d'une exploitation ou d'un site de référence. Toutefois, dans certaines circonstances, lorsque la variabilité du site est faible, la variabilité de la méthode peut être similaire à celle du site. Le biais associé à des électrodes correctement et fraîchement étalonnées et à des échantillons non entreposés est faible, mais il augmente jusqu'à plusieurs dizaines de points de pourcentage lorsque des problèmes d'entreposage entrent en jeu. Cela souligne l'importance d'utiliser avec rigueur la méthode par EIS afin de maintenir le biais et l'incertitude des mesures à des valeurs aussi basses que le permettent la méthode et les considérations pratiques.

VARIABILITÉ DE BASE DANS LES SULFURES MESURÉS PAR EIS

La Norme canadienne relative à la surveillance de l'aquaculture, associée au *Règlement sur les activités d'aquaculture* du Canada précise que l'utilisation d'un millivoltmètre doté d'une résolution de 0,1 mV et d'une sonde à ions spécifiques d'une exactitude de $\pm 5\%$ est souhaitable, et que « la concentration des sulfures libres dans les échantillons de sédiments

doit être établie dans les 36 heures suivant le prélèvement, sauf en Colombie-Britannique, où les échantillons de sédiments doivent être analysés dans les cinq minutes suivant leur prélèvement » (DFO, 2018). La résolution du voltmètre de 0,1 mV devrait être accompagnée d'une déclaration concernant l'exactitude ou la justesse du voltmètre, car la résolution n'est pas synonyme d'exactitude.

Selon les renseignements examinés dans le présent document, le critère d'exactitude de 5 % correspond le mieux à une tendance centrale pour le biais de référence, la précision et la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) de la méthode par EIS dans les conditions idéales (solutions mères titrées, étalons fraîchement préparés, mesures effectuées avec des électrodes et des appareils de mesure fraîchement étalonnés, pas d'effet de matrice dans les sédiments, analystes expérimentés, etc.). Lorsque ces conditions idéales ou de référence ne sont pas réunies, le biais, la précision et la REQM peuvent fréquemment dépasser 5 %, voire 10 % ou plus.

FACTEURS DE DÉGRADATION DE L'EXACTITUDE

Plusieurs facteurs ont été examinés quant à leur effet sur le biais et la précision des mesures par EIS. Comme l'indiquent Wong et Page (2025b), l'entreposage des solutions étalons et des échantillons introduit un biais dans les mesures des sulfures, en supposant que la mesure d'intérêt est la concentration des sulfures *in situ* non perturbés, valeur qui est la mieux indiquée par la prise de mesures dès que l'échantillon de sédiments est prélevé. L'ampleur du biais dû à l'entreposage diffère selon les concentrations de sulfures, les matrices sédimentaires et les laboratoires, et est comprise entre quelques points de pourcentage et plus de 80 %. Le biais le plus faible était systématiquement associé aux solutions qui n'avaient pas été entreposées, et son ampleur maximale était de 6 %. Il semblerait donc prudent que des procédures opérationnelles normalisées de mesure par EIS, si elles visent à réduire le biais, devraient préciser que les solutions étalons ne doivent pas être entreposées.

Le tableau 8 résume les sources d'erreurs associées au processus analytique et compare la procédure recommandée aux procédures qui introduisent des erreurs. Les sources sont énumérées en fonction de l'ampleur de l'erreur. Les principales sources de biais, de variation et d'incertitude dans le processus analytique sont associées à la teneur en eau interstitielle, à l'entreposage des étalons et des électrodes, suivies par la variation ou le manque de stabilité des lectures en mV. D'autres sources contribuant à la variabilité de l'analyse n'ont pas été quantifiées dans la présente évaluation, notamment la désoxygénation de l'eau utilisée pour préparer les étalons et l'utilisation d'eau douce pour les étalons lorsque les échantillons proviennent de l'eau salée. On estime que l'incertitude introduite par chacune de ces procédures est faible par rapport à la teneur en eau interstitielle et aux problèmes d'entreposage. L'adoption des procédures recommandées pourrait réduire le risque de biais typique et l'incertitude totale dans les mesures à moins de 5 % et de 15 %, respectivement.

Tableau 8 : Résumé des sources et de l'ampleur de l'incertitude pour les différentes étapes d'analyse et de traitement des données. B = biais; CV = coefficient de variation; IT = incertitude totale. Les valeurs typiques de la tendance centrale (élevée) sont estimées à partir des données résumées dans les parties pertinentes du présent document. Ces valeurs sont censées illustrer des valeurs typiques et signaler les sources d'incertitude les plus importantes.

Étape de traitement / analyse	Procédure et incertitude	Procédure recommandée et incertitude
Extraction de l'eau interstitielle	Eau interstitielle non extraite B > 50 % (0-100 %); CV (inconnu) IT ~ 50 % (0-100+ %)	Eau interstitielle extraite B ~ 0 ; CV (inconnu) IT ~ 0
Entreposage des étalons	Titration et entreposage > 20 h B > 20 % (60 %); CV ~ 5 % (> 50 %) IT ~ 20 % (80 %)	Solution mère titrée, bonne dilution des étalons et entreposage 0 h B 1 % (10 %); CV 4 % (11 %) IT 5 % (14 %)
Entreposage des électrodes étalonnées	Titration et entreposage < 4 h B -4 % (~ 7 %); CV ~ 4 % (~ 7 %) IT ~ 5 % (~ 10 %) Titration et entreposage > 4 h B -15 % (-22 %); CV ~ 8 % (16 %) IT 15 % (25 %)	Titration et entreposage ~ 0 h B 1 % (10 %); CV 4 % (11 %) IT 5 % (14 %)
Lecture en millivolts	Voltmètre (précision incertaine) Les lectures varient de ± 1 - < 10 mV Lectures prises en deçà de 2 min B > 10 % (> 30 %); CV 10 % (50 %) IT ~ 20 % (> 80 %)	Voltmètre (précision ~ 0,2 mV) Les lectures varient de $\pm 0,1$ - 1 mV Lectures prises en deçà de 2 min B < 1 % (> 1 %); CV ~ 1 % (8 %) IT ~ 2 % (> 9 %)
Solution mère	Pas de titration Dépend de la pureté des substances chimiques IT ~ 20 %	Solution mère titrée IT ~ 0,1 % (pas d'info)
Production de séries de dilution	Piètre procédure de laboratoire IT probablement > 1 %	Bonne procédure de laboratoire IT < 1 % (pas d'info)
Relation d'étalonnage	Segmentation utilisée 2 points séquentiels utilisés Estimations de l'incertitude non disponibles IT > 1 %	Régression linéaire (~ 5 points) Incertaine obtenue par régression inverse

CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL

La variabilité des mesures de sulfures par EIS à l'échelle spatiale des exploitations piscicoles et des sites de référence est importante et fluctuante, avec une tendance centrale du CV supérieure à 60 % et une étendue comprise entre moins de 20 % et plus de 100 %. En revanche, la variabilité de la précision de référence ou idéale des mesures par EIS est généralement de l'ordre de 10 %, soit beaucoup moins que le coefficient de variation des mesures in situ.

De nombreuses raisons expliquent l'augmentation de la variabilité en fonction de la distance entre les sous-échantillons et les échantillons, notamment l'hétérogénéité naturelle de la teneur en eau des sédiments, la disparité des dépôts et enfouissements de matières organiques, la remise en suspension qui retire des matériaux de manière non uniforme dans les zones de dépôt élevé juste sous les cages en filet, la redéposition non homogène, la variation naturelle dans les quantités de FeS et d'autres sulfures métalliques et les variations associées au prélèvement des échantillons de sédiments (Hargrave, comm. pers.). La variabilité entre les procédures analytiques utilisées sur les échantillons, dans le cadre d'un même programme d'échantillonnage, peut également contribuer aux coefficients spatiaux de variabilité. Par exemple, les échantillons peuvent ne pas avoir été analysés avec la même fenêtre temporelle et donc les effets d'entreposage peuvent avoir accru la variabilité spatiale. Pour garantir une détection robuste du contexte environnemental, on devrait utiliser uniquement des procédures normalisées rigoureuses qui minimisent les contributions analytiques au biais et améliorent la précision et, par conséquent, l'incertitude totale.

CONSÉQUENCES POUR LA PRISE DE DÉCISIONS RÉGLEMENTAIRES

La variabilité et le biais des mesures de sulfures par EIS ont des répercussions sur la cohérence, et donc la crédibilité, des résultats réglementaires, ainsi que sur la manière dont les statistiques sommaires réglementaires devraient être calculées. Ce point a été soulevé à plusieurs reprises par divers auteurs dans le contexte des programmes de surveillance des poissons (Chang *et al.*, 2011) et des mollusques et crustacés (Cranford *et al.*, 2011).

À titre d'exemple, une comparaison de la détermination empirique des concentrations moyennes de sulfures sur les sites a été effectuée d'après les données de Chang *et al.* (2011). La comparaison de Chang *et al.* (2011) portait sur les concentrations moyennes de sulfures mesurées par EIS et déterminées par l'industrie privée dans le cadre du programme de réglementation environnementale de l'aquaculture de réglementation environnementale de l'aquaculture du Nouveau-Brunswick (NBDELG, 2018) et les concentrations déterminées par les chercheurs. Les deux moyennes étaient basées sur des échantillons prélevés à des endroits similaires dans le cadre du PSE, mais à des moments différents, et les sulfures mesurés par EIS ont été analysés par des analystes et des équipements différents. Les mesures effectuées par le programme PME tout comme celles de Chang *et al.* suivaient toutes deux des procédures analytiques conformes à la méthode décrite dans Wildish *et al.* (1999). Les données indiquent qu'il y a peu de relation entre les estimations répétées des moyennes des sites et que les différences sont parfois suffisamment importantes pour correspondre à des classifications de site différentes (figure 13).

Composite des comparaisons
Concentration moyenne de sulfures mesurée par EIS, sites analysés
PSE 1 par rapport à PSE 2

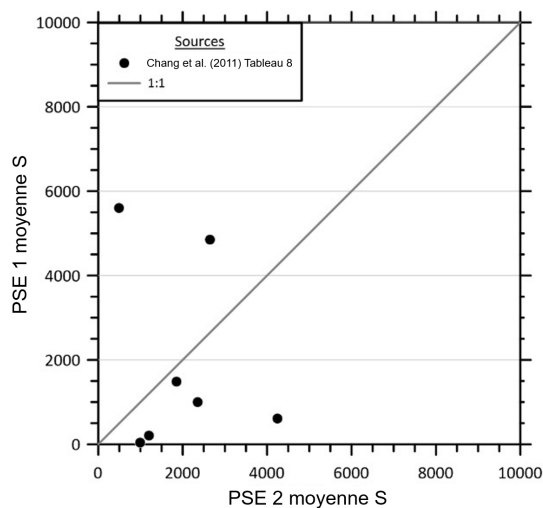


Figure 13 : Diagramme de dispersion composite illustrant les concentrations moyennes de sulfures mesurées par EIS dans le cadre du programme de surveillance environnementale (PSE 1) par rapport à une seconde détermination de la concentration moyenne des sulfures sur le site (PSE 2), d'après un échantillonnage indépendant et des analyses des sulfures présents à des stations similaires à celles du programme PSE 1.

L'ampleur du signal à détecter (différence entre les concentrations acceptables et inacceptables de sulfures) est de l'ordre de 1 000 μM (annexe 3). La variation relative associée aux mesures rigoureuses de sulfures par EIS est d'environ 10 %, ce qui correspond à 10 μM pour une valeur mesurée de 100 μM , 100 μM pour une valeur mesurée de 1 000 μM et 1 000 μM pour une valeur mesurée de 10 000 μM . Comme on considère que les sédiments touchés présentent des concentrations de sulfures mesurées par EIS supérieures à 1 500 μM , l'exactitude des mesures n'est que légèrement inférieure à l'ampleur du signal à détecter.

Il convient d'étudier de manière plus approfondie la possibilité de déterminer de manière statistique et robuste si les concentrations de sulfures et les conditions d'une exploitation dépassent ou non des seuils spécifiques ou diffèrent des conditions du site de référence. Cela dépendra probablement des variations spatiales spécifiques, et peut-être temporelles, des concentrations mesurées par EIS et de l'efficacité du plan d'échantillonnage lorsqu'une approche rigoureuse de mesures par EIS, qui atténue les facteurs pouvant entraîner un biais important et réduire la précision des valeurs mesurées, est mise en œuvre.

Les données disponibles indiquent que la variation des mesures de sulfures par EIS augmente avec l'ampleur de la concentration de sulfures. Le calcul des moyennes arithmétiques donne le même poids à chaque mesure : on suppose que l'incertitude associée à chaque mesure est la même. Toutefois, dans le cas des mesures par EIS, l'incertitude n'est pas constante. Dans un tel cas, les concentrations moyennes de sulfures devraient être calculées comme des moyennes pondérées dans lesquelles les poids sont définis par la variance associée à chaque mesure (Taylor, 1997). Cependant, dans le cas des échantillonnages réglementaires existants, ces variances sont rarement connues, car des échantillons multiples ou répétés ne sont pas prélevés à chacun des points d'échantillonnage inclus dans le calcul de la moyenne. Une autre approche consiste à transformer en log10 les concentrations de sulfures estimées ou mesurées et à prendre la moyenne de ces valeurs logarithmiques transformées. La transformation logarithmique normalise la distribution des concentrations de sulfures, mais ne semble pas

stabiliser entièrement la variabilité. En d'autres mots, la variance observée dans les concentrations de sulfures transformées en log10 présente une légère relation négative par rapport à la moyenne des valeurs transformées (figure 14). Une autre approche consisterait à utiliser des indicateurs statistiques non paramétriques, tels que la médiane. Toutefois, les seuils réglementaires devraient être réexaminés et définis de sorte que ces seuils soient des médianes plutôt que des moyennes.

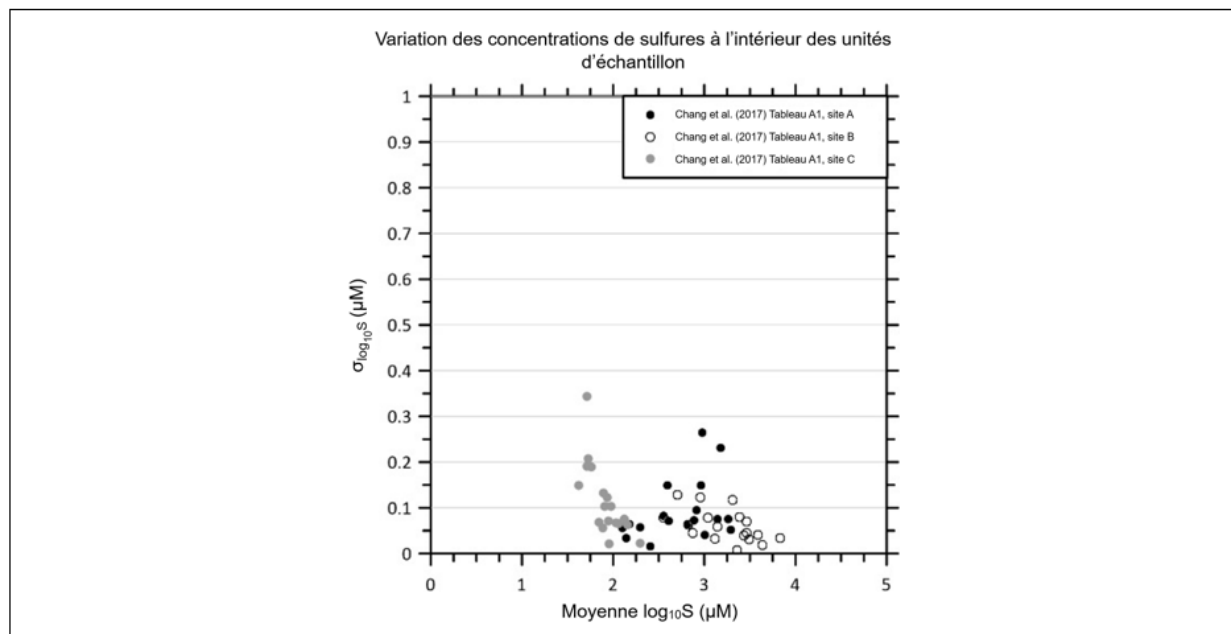


Figure 14 : Exemple de la relation entre l'écart type et la moyenne des mesures de sulfures transformées en log10. Les données proviennent du tableau A1 de Chang et al. (2017).

En plus de considérer la variabilité des sulfures dans le contexte des cadres réglementaires existants, la variabilité pourrait être étudiée en tant qu'indicateur de l'hétérogénéité de l'habitat, comme indicateur de l'évolution de l'activité aquacole ou encore comme indicateur de l'effort d'échantillonnage requis pour atteindre les niveaux d'incertitude souhaités par les organismes de réglementation (comme l'a suggéré B. Hargrave, comm. pers.).

SECTION 6 : RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Voici quelques points qui résument notre examen :

Toutes les mesures sont entachées d'une erreur (incertitude), et les mesures de sulfures dans les sédiments par EIS n'y échappent pas.

L'incertitude de mesure peut être considérée comme étant composée d'une erreur systématique (biais) et d'une erreur non systématique (aléatoire). L'erreur aléatoire est indiquée par l'écart type et le coefficient de variation.

La quantification des erreurs systématiques et non systématiques est essentielle pour que les mesures aient un sens et puissent être interprétées de manière crédible.

L'erreur systématique (biais) associée aux mesures de sulfures par EIS est variable. En d'autres mots, elle n'est pas constante d'une expérience à l'autre, mais elle augmente généralement si on entrepose les électrodes après leur étalonnage, les solutions étalons et les échantillons de sédiments.

Le biais le plus faible et la précision la plus élevée sont obtenus lorsque les analyses ont été effectuées très rapidement après la préparation ou la collecte de l'échantillon, c.-à-d. avec un temps d'entreposage presque nul.

Lorsque les électrodes n'étaient pas entreposées (utilisées peu après l'étalonnage), le biais était inférieur à 5 %. Le biais augmentait avec le temps d'entreposage, de sorte qu'en moins de 4 h, le biais était systématiquement supérieur à ± 5 % et, après 12 heures, il atteignait 10 %. Le biais associé aux étalons et aux échantillons qui ne sont pas entreposés est généralement inférieur à ± 10 %.

Le biais associé à l'entreposage des étalons et des échantillons est généralement négatif et peut régulièrement dépasser 10 % lorsque le temps d'entreposage dépasse 4 h. Dans un tel cas, l'ampleur et la variabilité du biais augmentent et dépassent parfois 20 %. Le biais ne peut alors plus être considéré comme constant. Il semble également varier en fonction de l'analyste, de l'équipement et des sédiments.

La précision des électrodes non entreposées est généralement d'au plus 5 %. Le biais dû aux électrodes entreposées pendant 4 h ou moins après l'étalonnage est généralement proche de 5 %, et ceux associés à des temps d'entreposage supérieurs à 12 h se situent systématiquement entre 5 et 10 %.

La précision (CV) associée aux étalons et aux échantillons non entreposés est centrée autour de 5 % et est généralement inférieure à 10 %.

La précision associée aux étalons entreposés diminue avec le temps d'entreposage. Après 24 heures, le coefficient de variation peut dépasser 10 %, et après 48 à 72 h, il peut dépasser 20 %. Le CV le plus élevé était de 45 % après 72 h d'entreposage.

La précision associée aux échantillons entreposés est variable, mais ne semble pas changer avec le temps d'entreposage.

L'erreur non systématique est aléatoire et n'est prévisible que dans un sens probabiliste ou statistique.

La distribution statistique des concentrations non transformées de sulfures mesurées par EIS est asymétrique à droite (positive), c.-à-d. que la queue de la distribution des données s'étend à la droite, vers les valeurs plus élevées. Le mode est à la gauche.

La transformation logarithmique des mesures par EIS entraîne des distributions d'erreur moins asymétriques. Cela est à prévoir, car les mesures par EIS sont basées sur une relation logarithmique inverse entre les mV et la concentration de sulfures. La distribution statistique des concentrations de sulfures mesurées par EIS et transformées en $\log_{10}$ se rapproche d'une distribution normale.

Les indices de variabilité de ces concentrations ne sont pas indépendants de la concentration moyenne de sulfures. La variabilité de la concentration de sulfures sédimentaires non homogénéisés, mesurée dans les échantillons de terrain, augmente avec la concentration moyenne de sulfures. La transformation logarithmique des mesures par EIS réduit cette dépendance.

La plus grande source d'erreur non systématique dans les mesures de sulfures par EIS est associée à l'inhomogénéité de l'environnement. L'erreur non systématique associée à la méthode par EIS est généralement plus faible par rapport à la variabilité induite par l'environnement.

Les mesures par EIS les moins biaisées et les plus précises semblent être obtenues lorsque les électrodes sont étalonnées immédiatement avant leur utilisation avec des solutions étalons fraîchement préparées et que les échantillons ne sont pas entreposés.

Tant qu'on ne disposera pas de techniques de mesure plus exactes, il est essentiel de respecter strictement une méthode par EIS bien définie et robuste pour réduire l'incertitude des mesures. On devrait privilégier les méthodes qui présentent une relation linéaire entre les sulfures et la valeur vraie mesurée à celles qui présentent des relations non linéaires, comme dans le cas des mesures de sulfures par EIS, à moins que les mesures et leurs manipulations ne soient réalisées sous la forme $\log_{10}S$.

CONSÉQUENCES POUR L'INTERPRÉTATION DES DONNÉES ET L'INFÉRENCE STATISTIQUE

Les mesures par EIS sont sujettes à des incertitudes systématiques (biais) et non systématiques, qui devraient être prises en compte de manière appropriée lors de l'interprétation de données et la prise de décisions.

Les comparaisons statistiques paramétriques entre les données provenant des sites d'essai (exploitations piscicoles) et les zones de contrôle ou de référence, ainsi qu'entre les données des zones d'essai et les seuils spécifiés, devraient être basées sur des transformations logarithmiques des mesures de sulfures par EIS. Cela permet de prendre en compte le fait que les concentrations de sulfures ne peuvent être inférieures à zéro et que la méthode par EIS est basée sur une relation d'étalonnage logarithmique.

Les comparaisons statistiques non paramétriques entre les zones d'essai et de contrôle ou les seuils spécifiés ne sont pas sensibles à l'hypothèse de normalité et sont préférables pour les ensembles de données comportant un faible nombre d'échantillons. La statistique non paramétrique examinée dans le présent rapport, en l'occurrence le test des rangs signés de Wilcoxon, suppose toutefois une symétrie dans la distribution des données.

On devrait prélever au moins cinq échantillons dans les zones d'essai afin de détecter statistiquement les dépassements de seuils au niveau alpha de 0,05, c.-à-d. pour attribuer les résultats de l'essai à une fréquence inférieure à 5 % du temps si l'hypothèse nulle de non-dépassement est vraie. Un plus grand nombre d'échantillons permettra une détection plus robuste des différences. Cela ne s'applique que si les échantillons ne sont pas biaisés.

Il n'est pas nécessaire de transformer les concentrations de sulfures si on entend utiliser des tests non paramétriques pour vérifier les hypothèses, c.-à-d. que les résultats seront les mêmes si les concentrations de sulfures sont transformées ou non, car les tests sont basés sur des rangs de valeur qui ne sont pas affectés par la transformation des valeurs.

La précision des mesures attribuable à la technique ne représente qu'une faible partie de la variabilité des mesures sur le terrain. La majeure partie de cette variabilité est liée aux hétérogénéités systématiques et non systématiques de l'environnement. Le biais qui peut être associé aux mesures effectuées sur des échantillons entreposés ou à l'aide d'électrodes ou de concentrations étalons entreposées peut entraîner un décalage des valeurs mesurées susceptible d'affecter les interprétations de la classification du site.

Les plans d'échantillonnage doivent tenir compte de l'ampleur de l'erreur environnementale localisée.

L'interprétation des données et la prise de décisions doivent tenir compte des incertitudes de mesure et des plans d'échantillonnage.

SECTION 7 : RECOMMANDATIONS

Pour éliminer le risque de biais et d'augmentation de la variabilité, il ne faut pas entreposer les étalons et les échantillons.

Il y a lieu d'examiner l'énoncé actualisé et détaillé des procédures opérationnelles normalisées (PON) afin de déterminer si elles peuvent être mises en œuvre dans la pratique (sont-elles techniquement réalisables, rentables, etc.?) par les personnes chargées de la réglementation, de la vérification et des analyses et recherches auxiliaires.

Si une PON révisée demande la modification des concentrations de sulfures mesurées par EIS en fonction de la teneur en eau, il faudra peut-être envisager de rétablir les seuils de sulfures, puisqu'ils ont été établis à partir de concentrations de sulfures non modifiées.

S'il est impossible d'éliminer l'entreposage des étalons et des échantillons, l'interprétation des résultats de la surveillance devra tenir compte de la possibilité d'un biais variable de 10 à 50 %, voire plus.

Il faut examiner les avantages et les inconvénients des mesures par EIS par rapport aux autres méthodes de mesure potentielles et aux seuils réglementaires afin de déterminer s'il existe des approches plus appropriées. Cela devrait également tenir compte de l'extraction de l'eau interstitielle et des méthodes d'analyse. L'extraction de l'eau interstitielle permet de réduire les incertitudes introduites par les effets de la matrice sédimentaire et de la teneur en eau.

On devrait examiner les programmes de surveillance réglementaire et les plans d'échantillonnage afin de déterminer s'ils tiennent compte de manière appropriée et adéquate de l'incertitude de mesure associée à la méthode par EIS, aux plans d'échantillonnage et aux critères de décision connexes. Par exemple, devrait-on fixer des seuils pratiques à un ou deux écarts types ou erreurs types sous les seuils les plus préoccupants afin de réduire la probabilité de faux dépassements des seuils?

SECTION 8 : REMERCIEMENTS

Les auteurs ont profité de plusieurs conversations et de données provenant de la littérature scientifique fournie par B.D. Chang à différents moments de la préparation du document. Les auteurs remercient également les nombreuses personnes qui ont relu le document et dont les commentaires et idées ont permis d'en améliorer considérablement le contenu. La proposition d'inclure un tableau récapitulatif des effets du biais et de la précision a particulièrement amélioré le manuscrit.

SECTION 9 : RÉFÉRENCES CITÉES

Berendsen, H.J. 2011. A Student's Guide to Data and Error Analysis. Cambridge University Press.

Bugden, J.B., Hargrave, B.T., Strain, P.M., & Stewart, A.R. 2001. Spatial Patterns of Some Physical and Chemical Variables in Passamaquoddy Bay and Letang Inlet, Southwestern Bay of Fundy, September 1999. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2356: iv + 96 p.

Chang, B.D., Page, F.H., Losier, R.J., McCurdy, E.P., & MacKeigan, K.G. 2011. Characterization of the spatial pattern of benthic sulfide concentrations at six salmon farms in southwestern New Brunswick, Bay of Fundy. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2915: iv + 24 p.

-
- Chang, B.D., Balch, T., Bennett, A.T., Buchan, C.M., Page, F.H., Jacobi, C.A., Bagnall, A.G. 2013. Spatially-intensive sediment surveys at two salmon farms in New Brunswick and Nova Scotia in September-October 2011. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 3035: v + 32 p.
- Chang, B.D., Bennett, A.T., Lyons, T.A., Parker, E.V., & Page, F.H. 2013b. Analysis of sediment sulfide concentration data from Environmental Management Program Tier 2 monitoring at salmon farms in southwestern New Brunswick. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 3033: v + 49 p.
- Chang, B.D., Lewis-McCrea, L.M., Wong, D.K., MacKeigan, K.G., Page, F.H., Cameron, S.L., Smith, A.E. 2014. InterLaboratory research on factors affecting the calibration of electrodes used for sediment sulfide analyses at fish farms. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 3090: v + 66 p.
- Chang, B.D., Cooper, J.A., Page, F.H., & Losier, R.J. 2017. Benthic macrofaunal biodiversity in relation to sediment sulfide concentration under salmon farms in southwestern New Brunswick, Bay of Fundy. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 3202: v + 71 p.
- CoastalSmith. 2002. Standard Operating Practices for the Monitoring Program of the Environmental Management Guidelines for the Marine Finfish Cage Aquaculture Industry in New Brunswick. CoastalSmith, Inc., 26 p.
- Cranford, P.J., Balch, T., Buchan, C., Crocker, J., Filgueira, R., Grant, J., Stuart, R. 2011. Mussel aquaculture regulatory effectiveness monitoring: Validation of the St. Ann's Harbour environmental assessment and monitoring program. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2905: vi + 25 p.
- Cranford, P., Brager, L., Elvines, D., Wong, D., & Law, B. 2020. A revised classification system describing the ecological quality status of organically enriched marine sediments based on total dissolved sulfides. Mar. Poll. Bull. 154.
- DFO. 2018. [AAR Monitoring Standard 2018](#). Fisheries and Oceans Canada.
- Fischer Scientific. 2014. Eletrochemistry Handbook. Thermo Fischer Scientific Inc.
- Hall, B.D., & White, D.R. 2020. [An Inroduction to Measurement Uncertainty](#). Measurement Standards Laboratory of New Zealand.
- Hargrave, B.T., Doucette, L.I., & Milligan, T.G. 1993a. Geochemical Characteristics and Benthic Macrofauna Biomass in Intertidal and Subtidal Sediments of Annapolis Basin, Nova Scotia, 1993. Can. Data Rep. Fish. Aquat. Sci. 915: iv + 88 p.
- Hargrave, B.T., Duplisea, D.E., Pfeiffer, E., & Wildish, D.J. 1993b. Seasonal changes in benthic fluxes of dissolved oxygen and ammonium associated with marine cultured Atlantic salmon. Mar. Ecol. Prog. Ser. 96: 249-257.
- Hargrave, B.T., Phillips, G.A., Doucette, L.I., White, M.J., Milligan, T.G., Wildish, D.J., & Cranston, R.E. 1995. Biogeochemical observations to assess benthic impacts of organic enrichment from marine aquaculture in the Western Isles region of the Bay of Fundy, 1994. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2062: v + 159 p.
- Hargrave, B.T., Phillips, G.A., Doucette, L.I., White, M.J., Milligan, T.G., Wildish, D.J., & Cranston, R.E. 1997. Assessing Benthic Impacts of Organic Enrichment From Marine Aquaculture. Water, Air and Soil Pollution. 99: 641-650.

-
- Hargrave, B.T., Doucette, L.I., Phillips, G.A., Milligan, T.G., & Wildish, D.J. 1998. Biogeochemical observations to assess benthic impacts of organic enrichment from marine aquaculture in the Western Isles region of the Bay of Fundy, 1995. *Can. Data Rep. Fish. Aquat. Sci.* 1031: iv + 50p.
- Hargrave, B.T., Doucette, L.I., Cranford, P.J., Law, B.A., & Milligan, T.G. 2008a. Influence of mussel aquaculture on sediment organic enrichment in a nutrient-rich coastal embayment. *Mar Ecol Prog Ser.* 365: 137–149.
- Hargrave, B.T., Holmer, M., & Newcombe, C.P. 2008b. Towards a classification of organic enrichment in marine sediments based on biogeochemical indicators. *Mar. Poll. Bull.* 810-824.
- Maley, C.H. 2012. *Project Management Concepts, Methods, and Techniques*. CRC Press, Taylor Francis Group.
- NBDELG. 2004. *Standard Operating Practices for the Environmental Monitoring Program of the Environmental Management Guidelines for the Marine Finfish Cage Aquaculture Industry in New Brunswick*. New Brunswick Department of Environment and Local Government (NBDELG), 25 p.
- NBDELG. 2018. *Standard Operating Practices for the Environmental Monitoring of the Marine Finfish Aquaculture Industry in New Brunswick*. New Brunswick Department of Environment and Local Government, 38 p.
- NICO. 2000. Frequently asked questions about ion-selective electrode measurements. Retrieved 11 26, 2017.
- NSFA. 2011. *Environmental Monitoring Program Framework For Marine Aquaculture In Nova Scotia*. Nova Scotia Fisheries and Aquaculture (NSDA).
- Page, F.H., Chang, B.D., Losier, R.J., McCurdy, E.P., Reid, J.C., Hanke, A.R., & Cooper, A.J. 2010. Temporal changes in sediment sulphide levels under salmon farms in southwestern New Brunswick, Bay of Fundy, during the autumn environmental monitoring period. Presentation to the AAC.
- Page, F.H., Chang, B.D., Losier, R.J., McCurdy, E.P., Reid, J.C., & Hanke, A.R. 2011. Temporal variations in sediment sulfide levels under marine salmon farms in southwestern New Brunswick, Bay of Fundy, during the annual environmental monitoring period. p. 64-66 in *Aquaculture Canada 2010 and Cold Harvest 2010 – Proceedings of the Contributed Papers*, AAC Special Publication No. 17.
- Qian, S.S. 2010. *Environmental and Ecological Statistics with R*. Chapman & Hal/CRC, Taylor & Francis Group.
- Rowe, S.F. 2015. *Project Management for Small Projects Second Edition*. Management Concepts Press.
- Rundle, C.C. 2011. *A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements*. London, UK.: NICO2000 Ltd.
- Rundle, C.C. 2011. *A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements*. Nico2000 Ltd, London, UK.
- Schaaning, M.T., & Hansen, P.K. 2005. The suitability of electrode measurements for assessment of benthic organic impact and their use in a management system for marine fish farms. In B. T. Hargrave, *Environmental Effects of Marine Finfish Aquaculture*. Handbook of Env. Chem. Vol. 5 Part M (2005) (pp. 381-408). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

-
- Sheskin, D.J. 2007. Handbook of Parametric and Nonparametric Statistical Procedures, Fourth Edition. Chapman & Hall/CRC.
- Taylor, J.R. 1997. An Introduction to Error Analysis The Study of Uncertainties in Physical Measurements Second Edition. Sausalito, California: University Science Books.
- TFS. 2007. User Guide Silver/Sulfide Ion Selective Electrode. Thermo Fisher Scientific Inc.
- van Belle, G. 2002. Statistical Rules of Thumb. John Wiley & Sons, Inc. Wiley Series in Probability and Statistics.
- Wildish, D.M., Akagi, H.M., Hamilton, N., & Hargrave, B.T. 1999. A recommended Method for Monitoring Sediments to detect Organic Enrichment from Mariculture in the Bay of Fundy. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2286: iii + 31 p.
- Wildish, D.J., B.T. Hargrave and G. Pohle. 2001. Cost-effective monitoring of organic enrichment resulting from salmon aquaculture. ICES J. Mar. Sci. 58: 469-476
- Wildish, D.J., Akagi, H.M., & Martin, A. 2002. Seasonal Patterns of Biological and Physical Variables in Sediments of Lime Kiln Bay during 2000-2001. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2447: iii + 46 p.
- Wildish, D.W., Akagi, H.M., Hargrave, B.T., & Strain, P.M. 2004a. Inter-laboratory Calibration of Redox Potential and Total Sulfide Measurements in Interfacial Marine Sediments and the Implications for Organic Enrichment Assessment. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2546: iii + 25 p.
- Wildish, D.J., M. Dowd, T.F. Sutherland and C.D. Levings. 2004b. A scientific review of the potential environmental effects of aquaculture in aquatic ecosystems. Volume III. Near-field organic enrichment from marine finfish aquaculture. Can. Tech. Rept. Fish. Aquat. Sci. 2450: ix + 117
- Wildish, D.J., Akagi, H.M., & Hamilton, N. 2005. Interfacial Geochemistry and Macrofauna at a New Salmon Farm in Passamaquoddy Bay, Bay of Fundy. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2574: iii + 40 p.
- Wong, D., Page, F.H. 2025a. Aperçu de la méthode de mesure des sulfures dans les échantillons de sédiments marins par électrode à ions spécifiques (EIS) et variantes de sa mise en œuvre. Secr. can. des avis sci. du MPO. Doc. de rech. 2022/015. iv + 56 p
- Wong, D. et Page, F. 2025. Stabilité à l'entreposage : Effet du temps d'entreposage, de la température et de la méthode de conservation sur la mesure des sulfures libres totaux dans les sédiments benthiques marins. Secr. can. des avis sci. du MPO. Doc. de rech. 2025/016. iv + 46 p.
- Zar, J.H. 1999. Biostatistical Analysis Fourth Edition. Prentice Hall.

ANNEXE 1 : CALCUL DE LA MODIFICATION DE LA TENEUR EN EAU DANS LES SÉDIMENTS POUR LA MESURE DES SULFURES PAR EIS

L'équation d'étalonnage associée à la méthode de mesure des sulfures libres totaux par EIS est une relation entre les lectures en (mV) associés à une solution de sulfures et de tampons dont les concentrations sont connues (S_{CC}), c.-à-d. les concentrations nominales des solutions étalons. Les concentrations nominales sont préparées sous forme d'une série de dilutions à partir d'une solution mère dont la concentration est établie par titrage (Wong et Page, le présent avis soumis au SCAS). Les volumes des concentrations diluées sont davantage dilués lorsqu'ils sont mélangés avec de l'acide L-ascorbique et du tampon SAOB. La concentration de sulfures dans la solution dans laquelle l'électrode est immergée est donnée par :

$$S_{sol, \text{ étal.}} = \frac{S_{CC} \times V_{CC}}{V_{CC} + V_{SAOB}}$$

Dans la méthode par EIS décrite par Wildish *et al.* (2004a) et Wong et Page (le présent avis soumis au SCAS), le volume (5 ml) de chaque étalon de sulfures (V_{CC}) est spécifié comme étant égal au volume (5 ml) de SAOB (V_{SAOB}), c.-à-d. le rapport (R) du volume de la solution de sulfures sur le volume de SAOB est 1:1, ou $R = V_{CC}/V_{SAOB} = 1$. La lecture en mV liée à la courbe d'étalonnage est donc associée à une concentration étalon qui est la moitié de la concentration nominale, soit :

$$S_{sol, \text{ étal.}} = \frac{S_{CC} \times V_{CC}}{V_{CC} + V_{SAOB}} = \frac{S_{CC} \times 5 \text{ ml}}{5 \text{ ml} + 5 \text{ ml}} = \frac{S_{CC}}{2} = 0.5 S_{CC}$$

L'équation de la mesure des sulfures par EIS devient donc :

$$mV = \beta_0 + \beta_1 \log_{10}(0.5 S_{CC}) = \beta_0 + \beta_1 \log_{10}(0.5) + \beta_1 \log_{10}(S_{CC})$$

En écrivant $\beta_0 + \beta_1 \log_{10}(0.5)$ sous la forme β'_0 , l'équation d'étalonnage (celle que nous utilisons) peut être réécrite comme suit :

$$mV = \beta'_0 + \beta_1 \log_{10}(S_{CC})$$

L'utilisation directe de cette équation est appropriée lorsque l'électrode EIS est insérée dans une solution composée de volumes égaux de solution et de SAOB, car les lectures en mV enregistrées sont converties en concentrations de sulfures, grâce à l'équation d'étalonnage. Les valeurs des coefficients de la relation (β'_0 et β_1) sont calculées, par segmentation ou par régression, d'après les lectures en mV de la procédure d'étalonnage et les données sur la concentration de la solution étalon nominale de sulfures. C'est la situation décrite dans les analyses rapportées dans Chang *et al.* (2014).

L'utilisation directe de l'équation n'est pas appropriée lorsque l'électrode EIS est insérée dans une solution composée de volumes inégaux de solution et de SAOB. L'application de la méthode par EIS pour déterminer la concentration de sulfures dans l'eau interstitielle des sédiments représente un cas de volumes inégaux de solution et de SAOB. Dans un tel cas, l'électrode EIS est immergée dans une solution composée d'un volume de sédiments ($V_{séd}$) mélangé à un volume de SAOB. Ce dernier est le même qui est utilisé pour établir la relation d'étalonnage, mais le volume de la solution à l'essai, ($V_{séd}$), n'est pas entièrement constitué d'eau. Il se compose de substances inorganiques et organiques, et d'eau interstitielle. Le volume d'eau interstitielle ($V_{eau \text{ int}}$), est donné par $V_{eau \text{ int}} = V_{séd} \times TE/100$, où TE est la teneur

en eau en pourcentage. La lecture en mV obtenue lors de l'immersion de l'électrode dans le sédiment et la solution SAOB est le résultat de l'activité des ions sulfures dans l'eau interstitielle modifiée par les effets de la matrice sédiments-eau interstitielle qui peuvent être présents. L'approche consiste habituellement à supposer que les effets de matrice sont sans conséquence et que la lecture en mV est représentative de la concentration de sulfures dans le volume de sédiments, c.-à-d. les ions sulfures dans l'eau interstitielle diluée dans tout le volume de sédiments. Pour corriger cet effet, la concentration de sulfures mesurée par EIS (S_{EIS}) doit être modifiée pour tenir compte du fait que les ions sulfures ne sont en réalité présents que dans une fraction du volume de sédiments. Hargrave *et al.* (2010) ont proposé que la concentration de sulfures dans l'eau interstitielle ($S_{eau\ int,}$) est donnée par l'équation suivante :

$$S_{eau\ int,} = \frac{Q_S}{V_{eau\ int,}} = \frac{S_{EIS} \times V_{séd}}{V_{séd} \times TE / 100} = S_{EIS} \times 100 / TE$$

Cette relation est basée sur la prémisse voulant que la quantité de sulfures (Q_S) dans le volume de sédiments, $Q_S = S_{EIS} \times V_{séd}$, est obtenue par l'estimation de la concentration de sulfures, S_{EIS} , calculée lors de l'étalonnage, multipliée par le volume des sédiments ($V_{séd}$). En supposant que ces sulfures se trouvent effectivement dans le volume d'eau interstitielle ($V_{eau\ int,}$), la concentration de sulfures dans l'eau interstitielle ($S_{eau\ int,}$) est donnée par la relation ci-dessus.

ANNEXE 2 : PRINCIPES DE L'INCERTITUDE DE MESURE

ERREUR SYSTÉMATIQUE OU BIAIS

L'erreur systématique ($S_{\varepsilon b}$) est constante dans des circonstances définies et peut, du moins en théorie, être connue. L'erreur systématique est cohérente et constitue une surestimation ou une sous-estimation de la valeur vraie. L'ampleur du biais (B) est indiquée par la différence absolue (Éq. A2-1) ou relative (Éq. A2-2) entre la valeur moyenne mesurée ($\bar{S}_m$) et la valeur vraie (S_V). Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, l'erreur associée à chaque mesure individuelle comprend le biais et l'incertitude aléatoire. Le biais ne peut pas être déterminé à partir de mesures uniques. Il ne peut être estimé qu'à partir de plusieurs mesures effectuées sur un échantillon unique ou homogène, de manière cohérente. Malheureusement, les sédiments *in situ* ne sont généralement pas homogènes.

Il est difficile de déterminer le biais des mesures par EIS, car la valeur vraie est rarement connue. Les estimations du biais de mesure ne peuvent donc être obtenues que par des échantillons qui ont été préparés pour avoir une concentration connue de sulfures.

$$B_R = (\bar{S}_M - S_V)/S_V \quad \text{Éq. A2-2}$$

$$B_A = \bar{S}_M - S_V \quad \text{Éq. A2-1}$$

ERREUR NON SYSTÉMATIQUE OU INCERTITUDE ALÉATOIRE

L'erreur aléatoire ($S_{\varepsilon a}$) associée à des mesures individuelles ne peut être prédite. Seules les propriétés statistiques de l'erreur aléatoire peuvent être connues. L'erreur aléatoire dans les mesures de sulfures peut être indiquée par plusieurs statistiques, y compris l'étendue (R_S), l'écart type (σ_S), l'erreur type et le coefficient de variation (CV_S). Les statistiques sont calculées à partir de plusieurs mesures effectuées de manière cohérente. L'étendue (Éq. A2-3) représente la valeur maximale moins la valeur minimale, l'écart type non biaisé (Éq. A2-4) est calculé comme étant la somme des différences au carré entre les valeurs mesurées individuelles et la moyenne divisée par le nombre d'échantillons (n) moins un, le coefficient de variation (Éq. A2-5) est calculé comme étant l'écart type divisé par la moyenne et l'erreur type (Éq. A2-6) est calculée comme étant l'écart type divisé par la racine carrée du nombre d'échantillons.

$$R_S = \max(S) - \min(S) \quad \text{Éq. A2-3}$$

$$\sigma_S = \left(\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2 / (n - 1) \right)^{0.5} \quad \text{Éq. A2-4}$$

$$CV_S = \sigma_S / \bar{S} \quad \text{Éq. A2-5}$$

$$SE_{\bar{S}} = \sigma_S / \sqrt{n} \quad \text{Éq. A2-6}$$

INCERTITUDE TOTALE

L'incertitude totale (U) est la combinaison de l'erreur systématique ou biais (B) et de l'incertitude non systématique (σ) ou erreur aléatoire (Taylor, 1997), et est indiquée par les estimations de l'incertitude absolue (U_A , Éq. A2-7) ou de l'incertitude relative (U_R , Éq. A2-8).

$$U_A = \sqrt{(B_A)^2 + (\sigma_S)^2} \quad \text{Éq. A2-7}$$

$$U_R = \sqrt{(B_R)^2 + (CV)^2} \quad \text{Éq. A2-8}$$

L'incertitude est souvent exprimée par les termes exactitude et précision. L'exactitude incorpore le concept de proximité d'une mesure par rapport à sa valeur vraie, et inclut le concept de précision. L'exactitude est indiquée par l'incertitude totale (U_A ou U_B). La précision incorpore le concept de similitude des mesures répétées d'une même entité ou de proximité des mesures entre elles (Zar, 1999). La précision est souvent considérée comme la dispersion des mesures répétées, et cette dispersion est généralement considérée comme aléatoire et imprévisible. La précision est indiquée par les paramètres de variabilité de la mesure (R_S , σ_S , CV_S ou $SE_{\bar{S}}$).

L'Organisation internationale de normalisation (ISO) considère qu'une mesure est exacte lorsque la tendance centrale est très proche de la valeur vraie, en théorie identique, et que la dispersion ou la variation est très faible, en théorie nulle. En d'autres termes, le biais et l'erreur aléatoire sont faibles ou inexistantes et, par conséquent, l'incertitude totale est faible ou inexistante.

Dans le cas des mesures environnementales telles que les concentrations de sulfures mesurées par EIS, les erreurs systématiques et non systématiques peuvent varier dans l'espace et dans le temps. Les mesures peuvent éventuellement être ajustées pour tenir compte de l'erreur systématique (biais) lorsque l'erreur a été quantifiée pour tenir compte des conditions de mesure particulières, car le biais est constant et prévisible dans ces conditions. Les mesures individuelles ne peuvent pas être ajustées pour tenir compte de l'erreur aléatoire, parce qu'elle est imprévisible. Toutefois, lorsque les propriétés de l'erreur aléatoire sont quantifiées, le plan d'échantillonnage permet de tenir compte des incertitudes et de formuler des hypothèses efficaces et statistiquement correctes pour les inférences probabilistes à partir des mesures.

Dans les sections suivantes, nous examinons l'ampleur des incertitudes systématiques (biais) et non systématiques (aléatoires) associées à la méthode par EIS.

INCERTITUDE ASSOCIÉE AU CALCUL DE LA MOYENNE DES MESURES PAR EIS

Comme il est indiqué ci-dessus, les mesures par EIS (S_M) comme toutes les mesures comportent une valeur vraie (S_V), mais généralement inconnue, plus une incertitude ($U_{\epsilon T}$, Éq. A2-9).

$$S_M = S_V + U_{\epsilon V} \quad \text{Éq. A2-9}$$

L'incertitude totale dans les mesures de sulfures par EIS ($U_{\epsilon V}$) comporte une erreur systématique ($U_{\epsilon b}$) ou un biais (B), plus une erreur non systématique ou aléatoire ($U_{\epsilon a}$, Éq. A2-10).

$$U_{\epsilon V} = U_{\epsilon b} + U_{\epsilon a} \quad \text{Éq. A2-10}$$

Lorsqu'on calcule la moyenne de plusieurs mesures de sulfures, la concentration moyenne de sulfures ($\bar{S}_M$) est associée à une erreur totale ($\bar{\epsilon}_V$) (Éq. A2-11), et lorsque l'erreur est constante, $\bar{\epsilon}_V = \epsilon_V$.

$$\begin{aligned}
\bar{S}_M &= \frac{\sum_{i=1}^n (S_{M\,i} \pm \varepsilon_V)}{n} \\
&= \frac{\sum_{i=1}^n (S_{M\,i}) \pm \sum_{i=1}^n (\varepsilon_V)}{n} \\
&= \bar{S}_M \pm \bar{\varepsilon}_V
\end{aligned}
\tag{Éq. A2-11}$$

Lorsque l'erreur n'est pas constante, le calcul de la moyenne doit en tenir compte. Une façon de le faire est d'utiliser une moyenne pondérée (voir le texte principal).

ANNEXE 3 : RÉSUMÉ DES SEUILS DE SULFURES AU CANADA

Tableau A3- 1 : Résumé des seuils de sulfures mesurés par EIS dans l'eau interstitielle des sédiments, avec quelques renseignements supplémentaires. Les colonnes $\log_{10}$, Sulfures et Millivolts ne figurent pas dans le document source. Les valeurs en millivolts sont présentées à titre d'exemple, car les valeurs vraies en millivolts varieront avec chaque étalonnage. Les millivolts présentés en exemple ont été calculés en supposant que la relation d'étalonnage est $mV = -798,0 - 29,5\log_{10}(S)$, où l'ordonnée à l'origine et la pente sont arrondies à la première décimale.

Classification des sédiments	Description qualitative	Sulfures (μM)	Sulfures $\log_{10}(S)$	Millivolts (mV)
Concentrations de fond				
Oxique	Concentrations de fond typiques ou normales ²	< 300 ²	< 2,48	< -871,0
Seuils indiquant un impact par rapport à une concentration oxique				
Oxique A	Faibles effets	< 750	< 2,88	-871 à < -882,7
Oxique B	Faibles effets	750 à < 1 500	2,88 à < 3,18	-882,7 à < -891,6
Post-oxique	Effets transitoires ²	300 à 1 300 ²	-	-
Hypoxique A	Effets nocifs possibles	1 500 à < 3 000	3,18 à < 3,48	-891,6 à < -900,5
Hypoxique B	Effets nocifs probables	3 000 à < 4 500	3,48 à < 3,65	-900,5 à < -905,7
Hypoxique C	Cause des effets nocifs	4 500 à < 6 000	3,65 à 3,78	-905,7 à < -909,4
Anoxique	Cause des effets graves	> 6 000	> 3,78	> -909,4
Autres définitions du seuil				
Oxique	Concentration normale ³	< 50 ³	-	-
Oxique	Effets transitoires ³	> 50 ³	-	-
Post-Oxique ²	Effets transitoires ²	300 à 1 300 ²	-	-
Hypoxique	Pollution ³	> 200 ³	-	-

Classification des sédiments	Description qualitative	Sulfures (µM)	Sulfures Log ₁₀ (S)	Millivolts (mV)
Hypoxique ² Sulfurée ²	Pollution ²	1 300 à 6 000 ²	-	-
Anoxique	Pollution grave ³	> 2 000 ³	> 3,30	-895,3
Anoxique ² Méthanée ²	Pollution grave ²	> 6 000 ²	-	-
Différences entre les seuils				
Anoxique – concentration de fond	Concentration de fond à effets graves	5 700	1,30	-38,4
Hypoxique B – hypoxique A	Effets nocifs probables à dommages possibles	1 500	0,30	-8,9
Hypoxique A – hypoxique C	Dommages possibles à effets nocifs	3 000	0,48	-14,1
Hypoxique A – anoxique	Dommages possibles à dommages graves	> 4 500	0,60	-17,8

¹ Il faut souligner que ce ne sont pas tous les environnements de fond qui sont oxiques avec de faibles teneurs en sulfures. Certaines zones présentent des concentrations de sulfures naturellement élevées.

² Hargrave *et al.* (2008b).

³ Hargrave *et al.* (1997).

Au Canada, les classifications réglementaires provinciales de l'impact sur l'environnement varient d'une province à l'autre. Les tableaux suivants présentent un résumé des exigences concernant les sulfures dans les sédiments. L'interprétation réglementaire des effets environnementaux associés aux mesures des sulfures dans les sédiments a changé au fil des ans au Nouveau-Brunswick. Les classes réglementaires d'effets les plus récentes comprennent les sédiments oxiques, hypoxiques et anoxiques, et ne reconnaissent plus les subdivisions à l'intérieur de ces classes (tableau A-NB2).

Tableau A3-NB1. Classification des sites de pisciculture au Nouveau-Brunswick en fonction de la concentration moyenne de sulfures dans les sédiments lors de la surveillance annuelle des piscicultures au Nouveau-Brunswick d'après le MEGLNB (2012a), selon Chang et al. (2013).

Classification du site	Description qualitative	Concentration moyenne de sulfures dans les sédiments
Oxique A	Faibles effets	< 750 µM

Classification du site	Description qualitative	Concentration moyenne de sulfures dans les sédiments
Oxique B	Faibles effets	750 à 1 499 µM
Hypoxique A	Effets nocifs possibles	≥ 1 500 à 2 999 µM
Hypoxique B	Effets nocifs probables	≥ 3 000 à 4 999 µM
Hypoxique C	Effets nocifs	≥ 4 999 à 5 999 µM
Anoxique	Effets graves	> 6 000 µM

Tableau A3-NB2 : Critères de classification des sites contenant des sulfures dans les sédiments de piscicultures à cages en filet au Nouveau-Brunswick (Canada), décrits sur le site Web du Nouveau-Brunswick le 2 avril 2022. La source est indiquée ci-dessous.

Classification du site	Description qualitative	Concentration moyenne de sulfures dans les sédiments	Action réglementaire
Oxique	Site ne présentant pas de problème	< 1 500 µM	Mesures d'atténuation minimales requises.
Hypoxique	Sites susceptibles de causer des effets nocifs sur l'environnement	≥ 1 500 à 6 000 µM	Sites devant réaliser un certain nombre de mesures d'atténuation.
Anoxique	Sites causant des effets nocifs sur l'habitat marin	> 6 000 µM	Sites ayant reçu l'instruction de travailler étroitement avec les organismes de réglementation afin de corriger la situation.

Source : [Aquacole marin - Environnement et Gouvernements locaux](#), consulté le 2 avril 2022.

Tableau A3-NS : Classification des sites de pisciculture d'après les concentrations de sulfures dans les sédiments en Nouvelle-Écosse. Renseignements tirés de la figure 1 dans (NSFA, 2011).

Classification du site	Concentration moyenne de sulfures dans les sédiments (S ²⁻ total)	Effets sur les sédiments marins	Seuils d'intervention
Oxique A	< 1 500 µM	Faibles effets	Sites ni hypoxiques ni anoxiques
Oxique B	> 750 et < 1 500 µM	Faibles effets	
Hypoxique A	> 1 500 µM et < 3 000 µM	Effets nocifs probables près de certaines structures de cage	≥ 50 % des stations ont des concentrations moyennes > 1 500 µM
Hypoxique B	> 3 000 µM et < 6 000 µM	Effets nocifs probables près de certaines cages	≥ 50 % des stations ont des concentrations moyennes > 3 000 µM
Anoxique	> 6 000 µM	Effets nocifs sur une grande partie du site	≥ 70 % des stations

Tableau A3- 2 : Résumé du nombre de stations d'échantillonnage et d'échantillons requis pour l'échantillonnage des sédiments par EIS en Nouvelle-Écosse et au Nouveau-Brunswick, d'après la Norme canadienne fédérale relative à la surveillance de l'aquaculture (DFO, 2018). Le tableau ci-dessous est le tableau 1 tiré de cette norme.

Nombre maximal de poissons dans un ensemble de cages durant un cycle de production	Nombre de transects	Nombre de stations d'échantillonnage requises (sans compter les stations de référence)	Nombre d'échantillons (trois échantillons par station pour les sites affichant des fonds meubles à 0 m de la structure de confinement)
1-200 000	2	2	6
200 001-300 000	3	3	9
300 001-400 000	4	4	12
400 001-500 000	4	5	15
500 001-600 000	4	6	18
600 001-700 000	4	7	21
700 001-800 000	4	8	24
800 001-900 000	4	9	27

Nombre maximal de poissons dans un ensemble de cages durant un cycle de production	Nombre de transects	Nombre de stations d'échantillonnage requises (sans compter les stations de référence)	Nombre d'échantillons (trois échantillons par station pour les sites affichant des fonds meubles à 0 m de la structure de confinement)
900 000-1 000 000	4	10	30

ANNEXE 4 : RÉSUMÉ DES STATISTIQUES DE BASE

Cette annexe présente certaines statistiques de référence utilisées dans le document. Elles figurent dans le tableau A4-1, et sont accompagnées d'une brève explication de la signification de chaque statistique et des formules utilisées pour calculer leurs valeurs. Le tableau A4-2 présente un ensemble de mesures simulé ainsi que les valeurs calculées des statistiques.

Tableau A4-1 : Sommaire de certaines statistiques de référence mentionnées dans le présent document. Les statistiques sur l'écart type (σ) et le coefficient de variation (CV) sont plus significatives pour les distributions normales et devraient être combinées avec d'autres estimations de dispersion pour les données non normales telles que les concentrations sur les sulfures mesurés par EIS.

Statistique	Commentaire	Formule
Biais ou B	Biais des valeurs des échantillons. Estimation de la différence systématique entre la valeur vraie des concentrations de sulfures et la moyenne des valeurs mesurées dans l'échantillon.	$B = \bar{S} - S_T$
CV	Le coefficient de variation est une mesure relative de la variabilité relative des mesures. Environ ~ 68 %, 95 % et 99,7 % (presque toutes) des mesures individuelles se situent à ± 1 CV, ± 2 CV et ± 3 CV de la moyenne de l'échantillon. C'est une estimation de la précision relative.	$CV = \frac{\sigma}{\bar{S}}$ $2CV = 2\sigma/\bar{S}$
i	Numéro de l'échantillon	i
Moyenne ou $\bar{S}$	Moyenne arithmétique des mesures. Lorsque les échantillons présentent une distribution symétrique, ~ 50 % des valeurs sont supérieures à la moyenne et ~ 50 % sont inférieures à la moyenne.	$\bar{S} = \sum_{i=1}^n S_i$
Min	Plus petite valeur mesurée dans l'échantillon.	-
Max	Plus grande valeur mesurée dans l'échantillon.	-
EQM	Erreur quadratique moyenne. C'est la moyenne des différences au carré entre les valeurs de l'échantillon et la valeur vraie ou sa meilleure estimation. C'est une estimation de l'exactitude.	$EQM = \frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_T)^2}{n}$ $EQM = B^2 + \sigma^2$
REQM	Racine de l'erreur quadratique moyenne. C'est une estimation de l'exactitude.	$REQM = \sqrt{EQM}$
n	Nombre de mesures de l'échantillon.	n
S	Concentration de sulfures dans l'échantillon.	S_i

Statistique	Commentaire	Formule
S_T	Valeur vraie de l'échantillon. Cette valeur est habituellement inconnue.	S_T
$\bar{S}$	Voir « Moyenne ».	-
É.-T. ou σ	Écart type des mesures dans l'échantillon. Cette valeur indique la dispersion absolue des valeurs autour de la moyenne de l'échantillon. C'est une estimation de la précision absolue. Environ 68 %, 95 % et 99,7 % (presque toutes) les mesures individuelles se situent à $\pm 1 \sigma$, $\pm 2 \sigma$ et $\pm 3 \sigma$ de la moyenne de l'échantillon. C'est une estimation de la précision relative.	$\sigma = \sqrt{\sigma^2}$
$\sigma_{\bar{x}}$ (erreur type)	Erreur type de la moyenne estimée de l'échantillon. Elle donne une indication de la dispersion des valeurs moyennes en cas d'échantillonnages multiples. Lorsque les valeurs de l'échantillon suivent une distribution normale par rapport à la moyenne, la moyenne vraie devrait être en deçà de $2 \sigma_{\bar{x}}$ de la moyenne de l'échantillon dans environ 95 % des cas.	$SE = \sigma/\sqrt{n}$
Étendue ou R	Écart entre les valeurs de l'échantillon. C'est une estimation de la précision absolue.	$\max(S_i) - \min(S_i)$
U	Incertitude totale. Elle est équivalente à la REQM. Comprend le biais absolu et la précision.	$U = EQM = B^2 + \sigma^2$
Var ou σ^2	Variance des mesures de l'échantillon. Elle indique la dispersion des valeurs autour de la moyenne de l'échantillon et constitue une indication de la précision. Divisée par $n-1$, cette valeur donne l'estimation non biaisée de la variance.	$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n}$ $\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n - 1}$

Tableau A4-2 : Ensemble de données simulées et valeurs de diverses statistiques calculées à partir de ces données simulées. Les valeurs EQM^1 et $REQM^1$ ont été calculées directement d'après les valeurs simulées, à l'aide des formules indiquées dans le tableau A- 1. Les valeurs EQM^2 et $REQM^2$ ont été calculées à l'aide de l'équation $EQM = \text{biais au carré} - \text{variance}$. Les paramètres d'entrée de la simulation sont présentés dans la partie (a). Les valeurs, les statistiques des valeurs, le biais et la précision sont présentés dans la partie (b). Remarquez que 3 CV @ l'étendue , $EQM^1 = EQM^2$, $REQM^1 = REQM^2$, et la valeur vraie est à l'extérieur de l'étendue de la valeur moyenne estimée de l'échantillon.

(a)

Paramètres d'entrée de la simulation				
Valeur vraie (mM)	Biais vrai (mM)	Biais vrai (%)	É.-T. vrai (µM)	CV vrai (%)
2000	200	10,0	100	4,5

(b)

Valeurs (mM)	Valeur de la statistique		
	Statistique	Valeur	Unités
2003	n	10	s.o.
2046	moyenne	2118	mM
2035	Biais (erreur systématique)		
2182	biais	118	mM
2078	biais	5.9	%
2166	$\sigma_{\bar{x}}$	22	mM
2143	Précision (erreur aléatoire)		
2228	min	2003	mM
2124	max	2228	mM
2176	étendue	225	mM
-	s^2	4937	mM ²
-	s	70,3	mM
-	2s	140,5	mM
-	3s	210,8	mM
-	CV	3,3	%
-	2CV	6,6	%

Valeurs (mM)	Valeur de la statistique		
	Statistique	Valeur	Unités
-	3CV	10,0	%
-	EQM ¹	18863	mM ²
-	REQM ¹	137	mM
-	EQM ²	18863	mM ²
-	REQM ²	137	mM
-	$\sigma_{\bar{x}}$	22,2	mM
-	$2 \sigma_{\bar{x}}$	44,4	mM
-	$3 \sigma_{\bar{x}}$	66,7	mM
-	moyenne - $3 \sigma_{\bar{x}}$	2051,4	mM
-	moyenne + $3 \sigma_{\bar{x}}$	2184,7	mM

ANNEXE 5 : PROPAGATION DE L'INCERTITUDE EN MILLIVOLTS DANS LES RELATIONS D'ÉTALONNAGE

L'équation d'étalonnage des mesures par EIS (Éq. A5-1) établit un lien entre les lectures en millivolts et les concentrations de sulfures transformées en valeurs logarithmiques. Les estimations des concentrations de sulfures transformées inconnues sont calculées d'après l'inverse de l'équation d'étalonnage (Éq. A5-2).

L'exactitude des mesures en millivolts associées à la méthode par EIS varie pour plusieurs raisons, notamment : le millivoltmètre peut avoir une exactitude limitée, l'analyste qui utilise le millivoltmètre peut influencer sur la lecture par des variations subtiles dans le taux d'agitation de l'échantillon, la température de l'échantillon peut différer de la température d'étalonnage, l'électrode EIS peut dériver, le moment de la lecture en millivolts peut différer par rapport à l'insertion de l'électrode EIS (Hargrave *et al.*, 2008b; Wong and Page 2025a,b) peut avoir une incidence sur la précision des mesures.

Pour mesurer les concentrations par EIS, on emploie couramment le multivoltmètre Accumet AP125. Ce voltmètre a été utilisé par Chang *et al.* (2014) et son exactitude spécifiée par le fabricant est de $\pm 0,2$ mV (Fischer Scientific, 2014). La Norme canadienne fédérale relative à la surveillance de l'aquaculture, associée au *Règlement sur les activités d'aquaculture* du Canada, exige l'utilisation d'un appareil de mesure ayant une résolution de $\pm 0,1$ mV (DFO, 2018). Nous considérons qu'il s'agit là de la meilleure estimation de l'exactitude pratique, car la lecture réelle en mV sera probablement supérieure à cette valeur, en raison des facteurs mentionnés ci-dessus, qui entraînent une erreur systématique dans une lecture en mV ou qui font que les lectures en mV « sautent » et obligent l'analyste à estimer une valeur de tendance centrale. L'exactitude pratique peut donc se situer entre $\pm 0,2$ mV et ± 1 mV, ou plus.

Les lectures en millivolts associées aux mesures de sulfures par EIS se stabilisent généralement dans les 1 à 2 minutes qui suivent l'insertion de l'électrode EIS dans la bouillie, sédiments-SAOB (Hargrave *et al.*, 2008b).

L'effet de l'erreur de lecture en millivolts sur la concentration de sulfures transformée en valeur logarithmique est donné par l'Éq. A1-2, et un exemple est présenté dans le tableau A5-1. Dans ce tableau, la colonne Valeur vraie en mV correspond à la concentration vraie en $\log_{10}$ de sulfures. On obtient les limites supérieures et inférieures de sulfures en additionnant et soustrayant l'erreur spécifiée en mV de la valeur vraie en mV et en résolvant pour la concentration en $\log_{10}$ de sulfures. Pour des erreurs en mV de $\pm 0,1$ mV, les valeurs $\log_{10}(S)$ correspondantes présentent une différence absolue de 0,003 unité logarithmique par rapport à la valeur vraie et une différence relative inférieure à 0,17 %. Pour des erreurs en mV de ± 1 mV, les valeurs $\log_{10}(S)$ correspondantes présentent une différence absolue de 0,034 unité logarithmique et une différence relative de moins de 1,7 %. Le tableau montre également que les différences absolues sont indépendantes des concentrations de sulfures et que les différences relatives diminuent avec l'augmentation de la concentration pour une incertitude en millivolts donnée. Dans tous les cas, le biais absolu et relatif est nul.

$$V_S = \beta_0 + \beta_1 \log_{10}(S_{CC}) + \varepsilon \quad \text{Éq. A5-1}$$

$$\log_{10}(S_{CC}) = (V_S \pm \varepsilon - \beta_0) / \beta_1 \quad \text{Éq. A5-2}$$

Tableau A5-1 : Effet de l'incertitude dans les lectures en millivolts sur les concentrations $\log_{10}$ de sulfures. L'incertitude absolue est égale à la moitié de la différence entre les concentrations supérieures et inférieures. L'incertitude relative est l'incertitude absolue divisée par la concentration vraie. Le biais absolu est égal à la moyenne des concentrations supérieures et inférieures moins la concentration vraie. Le biais relatif est le biais absolu divisé par la concentration vraie. Abs. = absolu, rel. = relative. Les calculs supposent une relation d'étalonnage avec une ordonnée à l'origine β_0 et une pente β_1 .

Erreur (mV)	Lecture vraie en mV	Concentration $\log_{10}(S)$ de sulfures ($b_1 = -29,5$, $b_0 = -797,9$)			Incertitude (étendue/2)		Biais	
		Valeur vraie (μM)	Limite inférieure (μM)	Limite supérieure (μM)	Abs. ($\pm \mu M$)	Rel. ($\pm \%$)	Abs. ($\pm \mu M$)	Rel. ($\pm \%$)
0	-856,9	2,0	2,00	2,00	0,0	0,0	0,00	0,00
	-877,5	2,7	2,70	2,70	0,0	0,0	0,00	0,00
	-886,4	3,0	3,00	3,00	0,0	0,0	0,00	0,00
	-907,0	3,7	3,70	3,70	0,0	0,0	0,00	0,00
	-915,9	4,0	4,00	4,00	0,0	0,0	0,00	0,00
0,1	-856,9	2,0	2,00	2,00	0,000	0,00	0,00	0,00
	-877,5	2,7	2,70	2,70	0,000	0,00	0,00	0,00
	-886,4	3,0	3,00	3,00	0,000	0,00	0,00	0,00
	-907,0	3,7	3,70	3,70	0,000	0,00	0,00	0,00
	-915,9	4,0	4,00	4,00	0,000	0,00	0,00	0,00
1	-856,9	2,0	2,00	2,00	0,000	0,0	0,00	0,00
	-877,5	2,7	2,70	2,70	0,000	0,0	0,00	0,00
	-886,4	3,0	3,00	3,00	0,000	0,0	0,00	0,00
	-907,0	3,7	3,70	3,70	0,000	0,0	0,00	0,00
	-915,9	4,0	4,00	4,00	0,000	0,0	0,00	0,00
10	-856,9	2,0	2,00	2,00	0,000	0,0	0,00	0,00
	-877,5	2,7	2,70	2,70	0,000	0,0	0,00	0,00
	-886,4	3,0	3,00	3,00	0,000	0,0	0,00	0,00
	-907,0	3,7	3,70	3,70	0,000	0,0	0,00	0,00
	-915,9	4,0	4,00	4,00	0,000	0,0	0,00	0,00

L'erreur dans les concentrations de sulfures non transformées générée par l'incertitude dans la lecture en mV est obtenue par l'Éq. A1- 3, qui est l'inverse de l'équation d'étalonnage (Éq. A5-2). Les limites absolues sont données par les Éq. A5-1 à A5-4, et l'Éq. A5- 5, et les

limites relatives (U_{Srel}) sont données par l'Éq. A1- 6. Dans ces équations, la concentration de sulfures avec erreur est représentée par S_M et la concentration vraie de sulfures, c.-à-d. la mesure sans erreur ($\varepsilon = 0$) est représentée par S_V .

Le tableau A5-1 présente un exemple de ces calculs. Dans ce tableau, la colonne Lecture vraie en mV est la valeur en millivolts correspondant à la concentration vraie des sulfures. On obtient les limites supérieures et inférieures des concentrations de sulfures par addition et soustraction de l'erreur spécifiée en millivolts aux lectures réelles en millivolts et en résolvant pour la concentration de sulfures. L'incertitude absolue de la concentration de sulfures générée par l'incertitude des mesures de tension varie en fonction de l'ampleur de l'incertitude des lectures en millivolts, tandis que l'incertitude relative ne varie pas avec la concentration. Pour des erreurs en millivolts de $\pm 0,1$ mV, les concentrations de sulfures correspondantes ont une différence absolue de 0,8 à 78 μM par rapport à la valeur vraie, et une différence relative de 0,8 %. Pour des erreurs en millivolts de ± 1 mV, les incertitudes correspondantes sont d'un ordre de grandeur supérieur à $\pm 0,1$ mV. Les valeurs supérieures et inférieures des concentrations de sulfures présentent maintenant une différence absolue de 7,8 à 781 μM par rapport à la valeur vraie et une différence relative de 7,8 %. Il s'agit de la valeur indiquée par Rundle (2011) comme étant typique pour les mesures, par EIS, d'ions divalents tels que les sulfures. Contrairement aux différences dans les concentrations de sulfures transformées, la différence absolue augmente avec la concentration et la différence relative reste constante pour une incertitude donnée en millivolts.

De plus, contrairement aux concentrations de sulfures transformées, on a maintenant un biais positif introduit par la nature non linéaire, c.-à-d. logarithmique, de la relation d'étalonnage. Ceci est dû au fait que la nature non linéaire de la relation d'étalonnage génère une asymétrie dans les estimations des concentrations de sulfures par rapport à la valeur vraie. Pour une incertitude constante en millivolts, le biais absolu, défini comme étant la moyenne des concentrations supérieures et inférieures associées à l'incertitude en millivolts moins la concentration vraie, augmente avec l'incertitude en millivolts et avec la concentration (tableau A5-2). Le biais relatif, défini comme étant le biais absolu divisé par la concentration vraie, augmente également avec l'incertitude en millivolts et, contrairement à l'incertitude totale, le biais relatif est indépendant de la concentration. Dans le cas des lectures de $\pm 0,1$ et ± 1 mV, le biais relatif est faible, c.-à-d. inférieur à 1 %. Cependant, à mesure que l'erreur en millivolts augmente, le biais relatif augmente, de sorte qu'une erreur de 10 mV entraîne un biais positif de 32 % dans les concentrations de sulfures. La Norme relative à la surveillance de l'aquaculture de 2018 associée au *Règlement sur les activités d'aquaculture* exige l'utilisation d'une électrode à ions spécifiques et d'un appareil de mesure qui offre une exactitude de 5 % ou plus (DFO, 2018).

$$S_M = 10^{(V \pm \varepsilon - \beta_0)/\beta_1} \quad \text{Éq. A5-3}$$

$$S_M^{sup} = 10^{(V + \varepsilon - \beta_0)/\beta_1} = 10^{(V - \beta_0)/\beta_1} 10^{+\varepsilon/\beta_1} \quad \text{Éq. A5-4}$$

$$S_M^{inf} = 10^{(V - \varepsilon - \beta_0)/\beta_1} = 10^{(V - \beta_0)/\beta_1} 10^{-\varepsilon/\beta_1} \quad \text{Éq. A5-5}$$

$$U_{Srel} = \frac{S_M}{S_T} = \frac{10^{(V \pm \varepsilon - \beta_0)/\beta_1}}{10^{(V - \beta_0)/\beta_1}} = 10^{\pm \varepsilon/\beta_1} \quad \text{Éq. A5-6}$$

Malheureusement, le nombre de chiffres affichés sur un millivoltmètre n'est pas forcément représentatif de l'exactitude réelle de l'appareil et l'analyste devrait examiner plus à fond son exactitude afin de mieux la déterminer (Taylor, 1997).

Ces caractéristiques de l'incertitude sont illustrées sur la figure A5-1, dans laquelle on a présumé que l'incertitude en millivolts était normalement distribuée, avec une moyenne de 0 mV et un écart type de 1 mV. Trente concentrations de sulfures ont été générées pour cinq valeurs en millivolts correspondant à cinq concentrations étalons de sulfures (100, 500, 1 000, 5 000 et 10 000 μM). La relation d'étalonnage utilisée était représentative des relations d'étalonnage rapportées dans Chang *et al.* (2014).

Tableau A5-2 : Effet de l'incertitude des lectures en millivolts sur les concentrations de sulfures non transformées. L'incertitude absolue est égale à la moitié de la différence entre les concentrations supérieures et inférieures. L'incertitude relative est l'incertitude absolue divisée par la concentration vraie. Le biais absolu est égal à la moyenne des concentrations supérieures et inférieures moins la concentration vraie. Le biais relatif est le biais absolu divisé par la concentration vraie. Abs. = absolu, rel. = relative. Les calculs supposent une relation d'étalonnage avec une ordonnée à l'origine β_0 et une pente β_1 .

Erreur (mV)	Lecture vraie en mV	Concentration de sulfures ($b_1 = -29,5$, $b_0 = -797,9$)			Incertainde (U) (étendue/2)		Biais	
		Valeur vraie (μM)	Limite inférieure (μM)	Limite supérieure (μM)	Abs. ($\pm \mu\text{M}$)	Rel. ($\pm \%$)	Abs. ($\pm \mu\text{M}$)	Rel. ($\pm \%$)
0	-856,9	100	100	100	0,0	0,0	0,00	0,000
	-877,5	500	500	500	0,0	0,0	0,00	0,000
	-886,4	1000	1000	1000	0,0	0,0	0,00	0,000
	-907,0	5000	5000	5000	0,0	0,0	0,00	0,000
	-915,9	10000	10000	10000	0,0	0,0	0,00	0,000
0.1	-856,9	100	99	101	0,8	0,8	0,00	0,003
	-877,5	500	496	504	3,9	0,8	0,02	0,003
	-886,4	1000	992	1008	7,8	0,8	0,03	0,003
	-907,0	5000	4961	5039	39,0	0,8	0,15	0,003
	-915,9	10000	9922	10078	78,1	0,8	0,30	0,003
1	-856,9	100	92	108	7,8	7,8	0,3	0,305
	-877,5	500	462	541	39,1	7,8	1,5	0,305
	-886,4	1000	925	1081	78,1	7,8	3,0	0,305
	-907,0	5000	4625	5406	390,7	7,8	15,2	0,305
	-915,9	10000	9249	10812	781,3	7,8	30,5	0,305
10	-856,9	100	46	218	86,2	86,2	32,0	32,0
	-877,5	500	229	1091	431,1	86,2	160,2	32,0
	-886,4	1000	458	2183	862,2	86,2	320,4	32,0
	-907,0	5000	2291	10913	4311,2	86,2	1602,0	32,0
	-915,9	10000	4582	21826	8622,4	86,2	3204,0	32,0

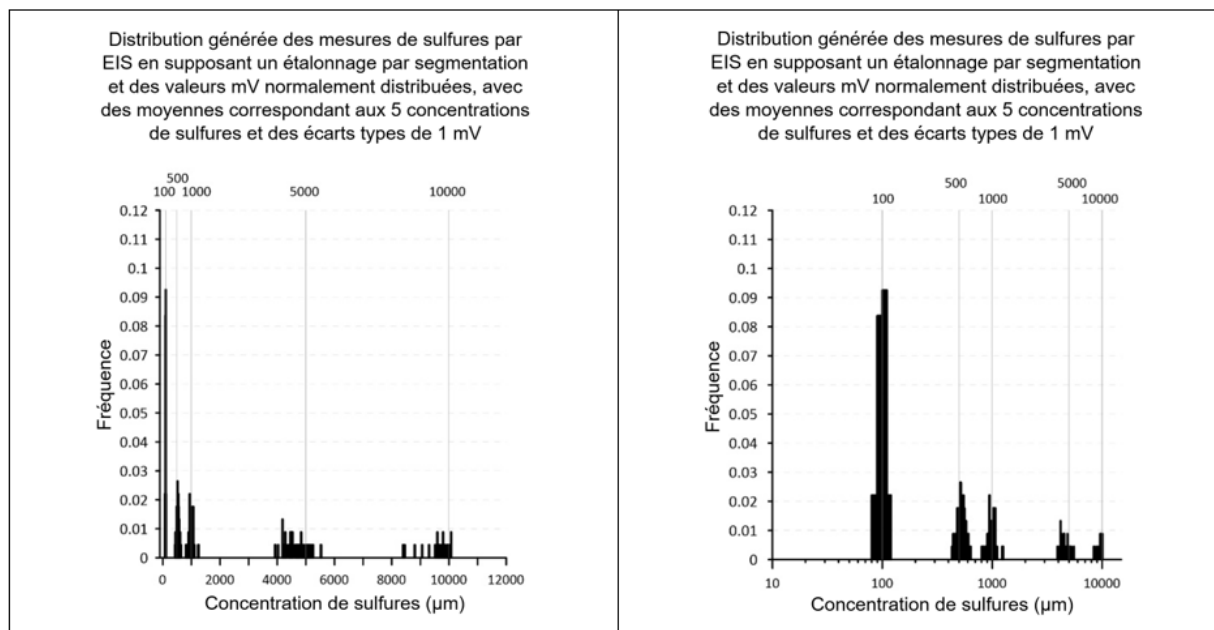


Figure A5-1 : Distributions simulées des concentrations nominales et logarithmiques de sulfures en supposant un écart type de 1 mV et des concentrations moyennes spécifiques de sulfures.

ANNEXE 6 : PROPAGATION DE L'ERREUR DANS LES CONCENTRATIONS ÉTALONS

Lorsque seule l'erreur associée aux solutions étalons ou aux concentrations nominales est prise en compte, l'erreur relative est faible. L'incertitude dans le titrage des solutions étalons a été estimée à $\pm 0,1 \%$ (TFS, 2007). Lorsque seule cette erreur est prise en compte, l'équation d'étalonnage devient l'Éq. A6-1 et la concentration de sulfures (S_{CC}) est donnée par l'Éq. A6-2. On calcule l'erreur relative dans S_{CC} en divisant la concentration qui contient l'incertitude par la concentration sans incertitude, c.-à-d. $\alpha = 0$ (Éq. A6-3).

$$V_S = \beta_0 + \beta_1 \log_{10}(S_{CC} \pm \epsilon) = \beta_0 + \beta_1 \log_{10}(S_{CC} \pm \alpha S_{CC}) \quad \text{Éq. A6-1}$$

$$S_{CC} = \frac{10^{(V-\beta_0)/\beta_1}}{1 + \alpha} \quad \text{Éq. A6-2}$$

$$U_{Srel} = \frac{\frac{10^{(V-\beta_0)/\beta_1}}{1 + \alpha}}{\frac{10^{(V-\beta_0)/\beta_1}}{1 + \alpha}} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad \text{Éq. A6-3}$$

Ces équations indiquent que l'incertitude dans les mesures de sulfures par EIS générée par une erreur de titrage de $0,1 \%$ ($\alpha = 0,1/100 = 0,001$) est d'environ 0,999 à 1,001. Si on augmente d'un facteur de dix cette erreur pour passer à 1% ($\alpha = 1/100 = 0,01$) afin de tenir compte des erreurs de dilution et peut-être d'une technique de laboratoire moins qu'idéale, l'incertitude relative passe de 0,99 à 1,01. Cette ampleur de l'erreur est similaire à celle qui est associée à l'exactitude du voltmètre.

ÉTALONNAGE PAR SEGMENTATION

Le voltmètre Accumet estime la pente entre les différences par tranches de 10 des points d'étalonnage, estime les concentrations de sulfures pour les échantillons en appliquant une interpolation linéaire de la relation d'étalonnage qui contient la tension mesurée et inverse la valeur estimée de $\log_{10}(S)$.

Dans l'approche d'étalonnage par segmentation, la relation linéaire entre la variable Y (mV) et la variable X ($\log_{10}$ x concentration de sulfures) décrite ci-dessus est divisée en segments, chaque segment correspondant à deux points d'étalonnage adjacents. Par exemple, dans un étalonnage en trois points, il y a trois paires de coordonnées d'étalonnage (X_1, Y_1), (X_2, Y_2) et (X_3, Y_3) et deux segments linéaires, l'un entre (X_1, Y_1) et (X_2, Y_2), et l'autre entre (X_2, Y_2) et (X_3, Y_3). La relation linéaire de référence pour chaque segment est l'équation d'interpolation linéaire de référence (Éq. A6-4), dans laquelle Y est la valeur mV inconnue associée à un logarithme de concentration de sulfures (X) connue.

$$Y = Y_1 + \frac{(Y_2 - Y_1)}{(X_2 - X_1)}(X - X_1) \quad \text{Éq. A6-4}$$

Dans la pratique, l'inverse de l'Éq. A6-4, c.-à-d. les Éq. A6-5 et Éq. A6-6, sont des relations fonctionnelles qui relient la valeur mesurée (Y en mV) à la valeur souhaitée (X en log de concentration de sulfures).

$$X = X_1 + \frac{(X_2 - X_1)}{(Y_2 - Y_1)}(Y - Y_1) \quad \text{Éq. A6-5}$$

$$\log (S) = \log (S_1) + \frac{(\log (S_2) - \log (S_1))}{(mV_2 - mV_1)} (mV - mV_1) \quad \text{Éq. A6-67}$$

Selon cette approche, les erreurs associées aux lectures en mV sont censées s'annuler, car il s'agit des erreurs associées aux lectures d'étalonnage en mV (mV1 et mV2), qui sont présumées être identiques à l'erreur associée à la lecture en mV pour l'échantillon inconnu (mV). La seule façon d'estimer l'erreur dans les estimations des valeurs log(S) associées est de réaliser quelques expériences empiriques en utilisant des valeurs mesurées en mV et des valeurs connues de log(S), et de les comparer aux valeurs estimées en utilisant l'Éq. A6-6.

ANNEXE 7 : TEST DES RANGS SIGNÉS DE WILCOXON POUR LES ÉCHANTILLONS DE PETITE TAILLE

De nombreux travaux d'échantillonnage, tant aux fins de recherche que de réglementation, consistent à prélever un petit nombre d'échantillons, en partie pour des raisons de coût et de temps, et les valeurs de l'échantillon ne suivent pas nécessairement selon une loi normale. Cela peut limiter la capacité de faire des inférences probabilistes robustes à partir des données. L'échantillonnage de sédiments et la mesure des concentrations de sulfures dans l'eau interstitielle ne font pas exception à la règle.

On postule comme hypothèse nulle que les mesures des échantillons proviennent d'une population de mesures dont la médiane des concentrations de sulfures est égale à une médiane spécifiée ($H_0 : S_{\text{méd}} = S_{\text{seuil}}$). Les scénarios ne considèrent que l'hypothèse alternative selon laquelle la médiane de l'échantillon est supérieure au seuil spécifié ($H_A : S_{\text{méd}} > S_{\text{seuil}}$). Lorsque l'hypothèse nulle est vraie, il existe une certaine probabilité qu'un échantillon tiré de la population ait une valeur médiane supérieure à la distribution nulle. Lorsque la probabilité (p) est faible, habituellement inférieure à 5 % ($p < 0,05$), on en déduit qu'il est peu probable que l'échantillon provienne de la distribution nulle, et donc que l'échantillon est significativement différent d'une distribution nulle. Toutefois, le chiffre de 5 % n'a rien de magique : l'organisme de réglementation peut choisir n'importe quelle probabilité qu'il juge adaptée à ses objectifs.

Le test statistique utilisé est le test non paramétrique des rangs signés de Wilcoxon. Nous avons choisi ce test parce que les mesures de l'échantillon peuvent ne pas suivre une loi normale de distribution et que la taille des échantillons est généralement faible. Dans ce test, les statistiques et les probabilités ne varient qu'en fonction des rangs relatifs des écarts des échantillons par rapport au seuil réglementaire et au nombre d'échantillons. Par exemple, les concentrations de sulfures de 5 998, 5 999 et 6 005 μM donnent les mêmes résultats d'essai que les concentrations de 4 500, 5 000 et 8 000 μM lorsque le seuil d'intérêt est de 6 000 μM .

Deux scénarios sont envisagés. Dans un scénario, l'organisme de réglementation cherche à savoir si la médiane de l'échantillon est supérieure à un seuil donné. Dans l'autre scénario, l'organisme de réglementation cherche à savoir si la médiane de la population de l'échantillon est supérieure, par une valeur spécifiée, à la valeur médiane de la population non touchée ou de la population de fond. La statistique d'essai utilisée est le test des rangs signés de Wilcoxon, car la taille de l'échantillon est faible, et les écarts par rapport à la valeur seuil ne suivent probablement pas une loi normale. Dans tous les scénarios, les échantillons sont présumés être sélectionnés au hasard et les mesures, ainsi que leurs écarts, sont présumées être distribuées de manière symétrique autour d'une médiane.

Nous présentons seulement les échantillons comportant trois, quatre ou cinq mesures.

PREMIER SCÉNARIO

Les combinaisons possibles de l'échantillon du scénario 1 sont résumées dans les tableaux A7-1 pour des échantillons comportant trois, quatre et cinq mesures. Dans chaque tableau, les combinaisons possibles des rangs des échantillons sont indiquées avec la statistique du test de Wilcoxon correspondante et la probabilité que la valeur statistique se manifeste lorsque l'hypothèse nulle est vraie. Seuls les rangs des écarts des mesures d'échantillon individuelles par rapport au seuil sont indiqués, car, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, seule la combinaison relative des rangs influe sur le résultat du test des rangs signés de Wilcoxon, c.-à-d. que le scénario s'applique à toutes les valeurs réelles de l'échantillon qui donnent les rangs indiqués.

Dans le premier tableau (tableau A7-1), on suppose que trois mesures sélectionnées au hasard sont disponibles, que la valeur seuil a été soustraite de chaque mesure et que le rang signé de chaque valeur a été déterminé conformément au protocole du test de Wilcoxon (Sheskin, 2007). Les neuf combinaisons possibles de valeurs classées par rang, les statistiques du test de Wilcoxon et la probabilité que la statistique du test ait la valeur qu'elle a en supposant que l'hypothèse nulle est vraie sont présentées ci-dessous. Seules trois des neuf possibilités montrent qualitativement que dans cet échantillon, la médiane de la population échantillonnée peut dépasser le seuil et que, dans tous ces scénarios, la plus grande différence entre la valeur mesurée et le seuil est positive ($S > S_{\text{rég}}$) et a un rang de +3. Malgré ces suggestions, le test indique toutefois qu'il y a une faible probabilité que l'un des dépassements de seuil suggérés signale clairement que la population échantillonnée a effectivement une médiane qui est supérieure au seuil. Cela revient à dire que la probabilité que la population échantillonnée provienne effectivement d'une population dont la médiane est égale à la valeur seuil est assez grande. La plus faible probabilité (p), compte tenu d'un échantillonnage avec $n = 3$, est de 0,125 (12,5 %). En d'autres mots, les décisions prises sur la base d'un échantillon de trois mesures doivent accepter : a) l'incapacité de détecter les dépassements de seuil souhaité avec peu de chance de se tromper, b) l'incapacité de détecter les écarts par rapport aux seuils à des valeurs p habituelles de 0,05 ou moins, et c) le fait que l'effort d'échantillonnage ne détectera jamais les dépassements si les valeurs p doivent être inférieures à 0,05, ou même à 0,1.

Dans le deuxième tableau (tableau A7-2), on suppose que l'on dispose de quatre mesures choisies au hasard (tableau A4). Dans ce cas, il existe 13 combinaisons de rangs. Même lorsque tous les échantillons ont des rangs positifs, c.-à-d. que toutes les mesures sont supérieures au seuil, la probabilité que cela soit vrai avec l'hypothèse nulle n'est que de 0,0625 (6,25 %).

Enfin, dans le troisième tableau (tableau A7-3), on suppose que l'on dispose de cinq mesures choisies au hasard (tableau A5). Dans ce cas, il y a 23 combinaisons de rangs. Toutes les combinaisons ont des probabilités supérieures à 0,05 à l'exception de la combinaison dans laquelle tous les rangs sont positifs, c.-à-d. que toutes les mesures sont supérieures au seuil. La probabilité que cela soit vrai avec l'hypothèse nulle est de 0,0313 (3,13 %).

Tableau A7-1 : Statistiques du test de Wilcoxon et valeurs p unilatérales associées aux combinaisons des différences de rang entre les valeurs de l'échantillon et une valeur seuil constante pour les cas où $n = 3$. Les probabilités (p) ont été déterminées à l'aide de la fonction du test des rangs signés de Wilcoxon, distribuée avec le logiciel R version 4.1.1 (2021-08-10).

Commentaire	Rang signé des différences absolues			H0 : Smd = Srég; HA : Smd > Srég					
				Statistique du test			Interprétation		
				n = 3 Texp = 3			Cohérence qualitative avec HA (oui ou non)		
N° 1	N° 2	N° 3	W+	W-	T				
L'étendue des valeurs S comprend Srég									
une S > Srég	-1	-2	+3	3	3	3	non	0,625	
une S > Srég	-1	+2	-3	2	4	2	non	0.750	

Commentaire	Rang signé des différences absolues			H0 : Smd = Srég; HA : Smd > Srég				
				Statistique du test			Interprétation	
				n = 3 Texp = 3			Cohérence qualitative avec HA (oui ou non)	Probabilité (valeur p unilatérale)
	N° 1	N° 2	N° 3	W ⁺	W ⁻	T		
une S > Srég	+1	-2	-3	1	5	1	non	0,875
deux S > Srég	-1	+2	+3	5	1	1	oui	0,250
deux S > Srég	+1	-2	+3	4	2	2	oui	0,500
deux S > Srég	+1	+2	-3	3	3	3	non	0,625
L'étendue des valeurs S ne comprend pas Srég								
trois S < Srég	+1	+2	+3	6	0	0	oui	0,125
trois S < Srég	-1	-2	-3	0	6	0	non	1,000

Tableau A7-2 : Statistique du test de Wilcoxon et valeurs p unilatérales associées aux combinaisons des différences de rang entre les valeurs de l'échantillon et une valeur seuil constante pour les cas où n = 4. Les probabilités (p) ont été déterminées à l'aide de la fonction du test des rangs signés de Wilcoxon, distribuée avec le logiciel R version 4.1.1 (2021-08-10).

Commentaire	Rang signé des différences absolues				H0 : Smd = Srég; HA : Smd > Srég					
					Statistique du test			Interprétation		
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	W ⁺	W ⁻	T	Cohérence qualitative avec HA (oui ou non)	Probabilité (valeur <i>p</i> unilatérale)	
L'étendue des valeurs S comprend Srég										
une S > Srég	-1	-2	-3	+4	4	6	4	non	0,688	
une S > Srég	-1	-2	+3	-4	3	7	3	non	0,812	
une S > Srég	-1	+2	-3	-4	2	8	2	non	0,875	
une S > Srég	+1	-2	-3	-4	1	9	1	non	0,938	
deux S > Srég	-1	-2	+3	+4	7	3	3	oui	0,312	
deux S > Srég	-1	+2	-3	+4	6	4	4	oui	0,438	
deux S > Srég	+1	-2	-3	+4	5	5	5	non	0,562	
deux S > Srég	-1	+2	+3	-4	5	5	5	non	0,562	
deux S > Srég	+1	+2	-3	-4	3	7	3	non	0,812	
trois S > Srég	-1	+2	+3	+4	9	1	1	oui	0,125	

Commentaire	Rang signé des différences absolues				H0 : Smd = Srég; HA : Smd > Srég				
					Statistique du test			Interprétation	
					n = 4 Texp = 5			Cohérence qualitative avec HA (oui ou non)	Probabilité (valeur p unilatérale)
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	W ⁺	W ⁻	T		
trois S > Srég	+1	+2	+3	-4	6	4	4	oui	0,438
L'étendue des valeurs S ne comprend pas Srég									
quatre S > Srég	+1	+2	+3	+4	10	0	0	oui	0,062
quatre S > Srég	-1	-2	-3	-4	0	10	0	non	1,000

Tableau A7-3 : Statistique du test de Wilcoxon et valeurs p unilatérales associées aux combinaisons des différences de rang entre les valeurs de l'échantillon et une valeur seuil constante pour les cas où $n = 5$. Les probabilités (p) ont été déterminées à l'aide de la fonction du test des rangs signés de Wilcoxon, distribuée avec le logiciel R version 4.1.1 (2021-08-10).

Commentaire	Rang signé des différences absolues					H0 : Smd = Srég; HA : Smd > Srég				
						Statistique du test			Interprétation	
						n = 4 Texp = 5			Cohérence qualitative avec HA (oui ou non)	Probabilité (valeur p unilatérale)
N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	W ⁺	W ⁻	T			
L'étendue des valeurs S comprend Srég										
une S > Srég	-1	-2	-3	-4	+5	5	10	5	non	0,781
une S > Srég	-1	-2	-3	+4	-5	4	11	4	non	0,844
une S > Srég	-1	-2	+3	-4	-5	3	12	3	non	0,906
une S > Srég	-1	+2	-3	-4	-5	2	13	2	non	0,938
une S > Srég	+1	-2	-3	-4	-5	1	14	1	non	0,969
deux S > Srég	-1	-2	-3	+4	+5	9	6	6	oui	0,406
deux S > Srég	-1	-2	+3	-4	+5	8	7	7	oui	0,500
deux S > Srég	-1	+2	-3	-4	+5	7	8	7	non	0,594
deux S > Srég	-1	-2	+3	+4	-5	7	8	7	non	0,594
deux S > Srég	+1	-2	-3	-4	+5	6	9	6	non	0,688
deux S > Srég	-1	+2	-3	+4	-5	6	9	6	non	0,688
deux S > Srég	+1	-2	-3	+4	-5	5	10	5	non	0,781

Commentaire	Rang signé des différences absolues					H0 : Smd = Srég; HA : Smd > Srég				
						Statistique du test			Interprétation	
						n = 4 Texp = 5			Cohérence qualitative avec HA (oui ou non)	Probabilité (valeur p unilatérale)
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	W+	W-	T		
deux S > Srég	-1	+2	+3	-4	-5	5	10	5	non	0,781
deux S > Srég	+1	+2	-3	-4	-5	3	12	3	non	0,906
trois S > Srég	-1	-2	+3	+4	+5	12	3	3	oui	0,156
trois S > Srég	-1	+2	+3	-4	+5	10	5	5	oui	0,312
trois S > Srég	-1	+2	+3	+4	-5	9	6	6	oui	0,406
trois S > Srég	+1	+2	-3	-4	+5	8	7	7	oui	0,500
trois S > Srég	+1	+2	+3	-4	-5	6	9	6	non	0,688
quatre S > Srég	-1	+2	+3	+4	+5	14	1	1	oui	0,062
quatre S > Srég	+1	+2	+3	+4	-5	10	5	5	oui	0,312
L'étendue des valeurs S ne comprend pas Srég										
cinq S > Srég	+1	+2	+3	+4	+5	15	0	0	oui	0,031
cinq S > Srég	-1	-2	-3	-4	-5	0	15	0	non	1,000