



**Programme des
Nations Unies
pour l'environnement**



UNEP(DEC)/MED WG.231/15
17 avril 2003

FRANCAIS
Original : ANGLAIS



PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANÉE

Réunion des Coordonnateurs nationaux pour le MED POL

Sangemini, Italie, 27 - 30 mai 2003

PROGRAMME D'ACTIONS STRATEGIQUES

LIGNES DIRECTRICES

**PROGRAMME DE SURVEILLANCE CONTINUE DE LA POLLUTION FLUVIALE
(ESTUARIENNE Y COMPRISE)
POUR LA REGION MEDITERRANEENNE**

En coopération avec



Table des matières

Page n°

PRÉFACE	1
1. INTRODUCTION	2
2. APERÇU GÉNÉRAL DES PRINCIPAUX FLEUVES ET ESTUAIRES DE LA MEDITERRANÉE	2
2.1 Caractéristiques hydrologiques	2
2.2 Caractéristiques chimiques	4
2.2.1 Pollution organique	4
2.2.2 Éléments nutritifs	4
2.2.3 Métaux lourds	5
2.2.4 Micropolluants organiques	5
2.3 Caractéristiques microbiologiques	5
2.4 Caractéristiques physiques	6
3. ORGANISATION DE PROGRAMMES DE PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS - TECHNIQUES DE SURVEILLANCE ET D'ÉCHANTILLONNAGE	6
3.1 Stratégie de surveillance des fleuves	6
3.2 Organisation des réseaux d'échantillonnage	11
3.2.1 Surveillance des sources ponctuelles	11
3.2.2 Surveillance des sources diffuses et des eaux d'averse	11
3.3 Détermination des quantités des échantillons	14
3.4 Dispositifs d'échantillonnage	14
3.5 Préservation, transport et stockage des échantillons	16
3.6 Procédure de prélèvement des échantillons	18
3.6.1 Eaux de surface	18
3.6.2 Eaux usées (effluents)	19
3.6.3 Sédiments	19
3.7 Mesure des paramètres chimiques, physiques et biologiques	20
3.7.1 Eau et eaux usées	20
3.7.2 Sédiments et matières en suspension	28
3.8 Ecoauditing	29
4. ASSURANCE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ	30
4.1 Généralités	30
4.2 Application de l'assurance qualité analytique	30
4.3 Tests statistiques	33
4.4 Systèmes d'assurance qualité	34
5. CRITÈRES DE CONCEPTION POUR LA SURVEILLANCE D'ALERTE PRÉCOCE	35
6. RÉFÉRENCES	36

PRÉFACE

La surveillance de la pollution fluviale, que cette pollution doit due à des sources ponctuelles ou diffuses, est plus que jamais un impératif. Elle pourrait être réalisée au moyen d'un plan directeur communément accepté qui serait exécuté progressivement, en application des critères de catégories et quantités de polluants dangereux de même que dans l'ensemble de la masse de chaque fleuve.

Il n'en reste pas moins que la surveillance de la pollution fluviale doit être incluse dans un plan directeur plus vaste de gestion intégrée des ressources en eau de chaque fleuve au niveau d'un bassin hydrographique.

Le problème de la gestion intégrée des ressources en eau d'un bassin hydrographique est très complexe car il combine de nombreux aspects de nature technique, économique, institutionnelle, juridique, environnementale, sociale etc.

Ce problème gagne encore en acuité si l'on traite des fleuves transfrontières et qu'une coopération entre pays riverains est requise pour convenir d'un plan directeur commun.

Dans ces conditions, une vision stratégique de la gestion intégrée de chaque bassin fluvial devrait se dégager des objectifs à long terme suivants:

- aider les pays participants à développer, conserver et utiliser rationnellement les eaux de leurs fleuves transfrontières d'une manière intégrée et durable grâce à une coopération à l'échelle du bassin dans l'intérêt collectif;
- aider les pays participants à définir les droits équitables et les obligations de chaque pays riverain à utiliser et protéger toutes les eaux fluviales transfrontières;

ainsi que des objectifs à court terme:

- aider les pays riverains participants à élaborer, pour chaque fleuve transfrontière, un programme d'action à court terme et à l'intégrer dans le plan directeur national;
- aider les pays riverains participants à mettre en place l'infrastructure, à renforcer les capacités et à appliquer les techniques appropriées requises pour la gestion des ressources en eau des bassins fluviaux.

L'élaboration des études menées pour la gestion intégrée des ressources en eau au niveau du bassin hydrographique doit reposer sur un cahier des charges spécifique agréé par tous les pays intéressés pour chaque fleuve transfrontière.

L'incorporation du système d'appui à la décision (SAD) dans l'ensemble du processus est considérée comme un outil préalable indispensable pour les deux catégories d'options de gestion, puisque ce système est, par définition, un élément essentiel de toute approche intégrée de la gestion des ressources en eau.

Le présent document peut constituer un élément de convergence constructive des vues échangées entre pays riverains de la mer Méditerranée aux fins de développer le concept de gestion de bassin fluvial dans l'ensemble de la région.

1. INTRODUCTION

La mer Méditerranée est sujette à la pollution (et notamment à la contamination chimique et bactérienne et à la propagation de microorganismes pathogènes) ainsi qu'à l'eutrophisation, principalement à partir des apports des cours d'eau, en particulier le long des côtes de l'Europe du Sud et de l'Afrique du Nord. Les problèmes se posent avant tout dans les baies semi-fermées (comme en mer Adriatique Nord), dont certaines reçoivent encore des quantités importantes d'eaux usées non traitées. Le rejet d'azote et de phosphore est probablement à l'origine des proliférations phytoplanctoniques, ces «eaux rouges» devenues fréquentes dans certaines parties de la Méditerranée (PAM/PNUE, 1996). L'essor rapide des activités humaines dans la zone de la mer Méditerranée, en particulier du fait de l'industrialisation et de l'urbanisation, de même que l'accroissement saisonnier de la population du littoral qu'entraîne le tourisme, représentent une grande menace pour l'environnement et la biodiversité dans une grande partie de la région.

2. APERÇU GÉNÉRAL DES GRANDS FLEUVES ET ESTUAIRES DE LA MÉDITERRANÉE

La pollution atteint la Méditerranée avant tout par ses grands réseaux fluviaux: le Pô, l'Èbre, le Nil et le Rhône, qui véhiculent des quantités importantes de **déchets agricoles et industriels**. Comme la Méditerranée est presque entièrement enfermée dans les terres, ses eaux ont **un rythme de renouvellement très faible (80 à 90 ans)**, ce qui les rend extrêmement sensibles à la pollution.

Il a été recensé près de 80 fleuves qui contribuent de manière significative aux apports polluants en mer Méditerranée. Les 40 fleuves les plus importants sont présentés sur le tableau 2.1.

Il est désormais communément admis que la pollution provenant de sources et activités situées à terre et les graves problèmes que posent le rejet de déchets non traités, insuffisamment ou aucunement traités, ainsi que des rejets domestiques ou industriels, font peser une grande menace sur le milieu marin et la santé humaine.

2.1 Caractéristiques hydrologiques

L'hydrologie du bassin méditerranéen est en fait très hétérogène: elle présente divers aspects contrastés, depuis le régime alpin qui présente un pic au début de l'été, jusqu'au régime semi-aride de la rive sud avec un accroissement progressif de la sécheresse estivale et la survenue de crues épisodiques, en passant par le régime méditerranéen typique avec des débits élevés pendant l'hiver et faibles pendant l'été. À l'exception des fleuves alpins et du Nil à son état naturel, le régime des fleuves méditerranéens se caractérise généralement par de fortes variations de débit d'un jour à l'autre et d'une année à l'autre.

Les apports d'eau à la mer Méditerranée ont enregistré une baisse spectaculaire au cours des quarante dernières années. La plus marquée concerne le Nil. Avant la construction du Haut barrage d'Assouan, le débit était estimé à plus de 83 km³/an. La construction du Haut barrage s'est accompagnée d'une baisse de ce chiffre en raison de l'évaporation de la retenue. En plus de ces pertes, la plus importante utilisation de l'eau en Égypte est de loin l'irrigation, et l'eau n'est pas restituée aux principales branches de Rosette et Damiette dans le Delta mais aux canaux qui gagnent la mer Méditerranée ou les lacs du delta. Il s'ensuit que le débit déversé par le Nil dans la mer Méditerranée s'est établi en moyenne à environ 2 km³/an au cours des dix dernières années.

D'autres réductions du débit ont été relevées dans maints grands fleuves du bassin,

tels que le Rhône (dérivation du cours de la Durance, l'un de ses principaux affluents), et les fleuves espagnols (Segura, Jucar, Mijares, Èbre, Llobregat, Tuna). Une baisse similaire affecte très vraisemblablement les fleuves de l'Italie du Sud, de la Grèce, de la Turquie et de l'Afrique du Nord en raison de l'évaporation des retenues, des dérivations et de l'utilisation généralisée de l'eau pour l'irrigation.

La réduction actuelle du débit fluvial dans l'ensemble du bassin, compte tenu de la réduction quasi totale des apports du Nil, est estimée de 30 à 40%. Les bassins des mers du Levant Sud, d'Alboran, de l'Égée Sud-Ouest, du Levant central et Sud sont probablement ceux qui sont les plus affectés par cette réduction.

Un petit nombre de fleuves méditerranéens se caractérisent encore par des conditions naturelles intactes: leurs niveaux d'éléments nutritifs, de coliformes fécaux ou de métaux sont pratiquement ceux décelés dans les fleuves d'autres continents qui ne sont pas du tout affectés par des activités humaines. Il faut l'attribuer à la très faible densité démographique, à une activité agricole réduite et à l'absence d'industries des zones qu'ils traversent. La Krka et la Neretva (Croatie), le Var, l'Argents et le Tavignano (France) en sont des exemples. Il convient de noter que ces bassins ne possèdent qu'un nombre restreint ou nul de barrages et présentent pour cette raison des valeurs écologiques élevées.

Tableau 2.1: Principaux fleuves méditerranéens par ordre décroissant de débit déversé présentement dans la mer

Fleuves	Débit Km ³ /an	Superficie 10 ³ km ²	Pays traversés	Pays d'embouchure
PÔ	48,90	70,00	Italie	Italie
RHÔNE	48,07	95,60	France, Suisse	France
DRINI	11,39	14,17	Albanie	Albanie
NERETVA	11,01	10,02		Croatie
BUNA	10,09	5,19	Albanie	Albanie
ÈBRE	9,24	84,00	Espagne	Espagne
TIBRE	7,38	16,55	Italie	Italie
ADIGE	7,29	11,95	Italie	Italie
SEYHAN	7,20	20,00	Turquie	Turquie
CEYHAN	7,10	20,50	Turquie	Turquie
EVROS	6,80	55,00	Bulgarie, Grèce, Turquie	Grèce /Turquie
VIJOSE / AOOS	6,15	6,71	Grèce, Albanie	Albanie
ISSER	6,12	31,60		Algérie
AKHELOOS	5,67	5,54	Grèce	Grèce
MANAVGAT	4,99	1,32	Turquie	Turquie
AXIOS	4,90	24,70	FYROM, Grèce	Grèce
BUVUK MENDERES	4,70	19,60	Turquie	Turquie
MATI	3,25	2,44	Albanie	Albanie
VOLTURNO	3,10	5,50	Albanie	Albanie
SEMANI	3,02	5,65	Albanie	Albanie
NAHRELASI	2,70	22,60	Turquie	Turquie
STRYMON	2,59	16,50	Bulgarie, Yougoslavie, FYROM, Grèce	Grèce
GOKSU	2,50	10,10	Turquie	Turquie
BRENTA	2,32	1,56	Italie	Italie
LAMAS	2,20		Turquie	Turquie

Fleuves	Débit Km ³ /an	Superficie 10 ³ km ²	Pays traversés	Pays d'embouchure
ARNO	2,10	8,228	Italie	Italie
SHKUMBINI	1,94	2,45	Albanie	Albanie
GEDIZ	1,87	15,62	Turquie	Turquie
PESCARA	1,70	3,10	Italie	Italie
KRKA	1,61	1,98		Croatie
MOULOJVA	1,58	51,00		Maroc
VAR	1,51	1,83	France	France
RENO	1,40	3,40	Italie	Italie
AUDE	1,31	1,794	France	France
CHELIF	1,26	43,70		Algérie
JUCAR	1,26	21,60	Espagne	Espagne
ALIAKMON	1,17	9,50	Grèce	Grèce
NESTOS	1,03	5,74	Bulgarie, Grèce	Grèce
NIL	0,30	28,70	Burundi, Congo, Kenya, Rwanda, Soudan, Tanzanie, Ouganda, Erythrée, Éthiopie, Égypte	Égypte
LITANIS			Liban	Liban
ORODES			Liban, Syrie, Turquie	Syrie / Turquie

2.2 Caractéristiques chimiques

2.2.1 Pollution organique

Bien qu'elle ne soit pas pleinement documentée, la pollution organique n'est pas un problème majeur dans les fleuves méditerranéens pour lesquels on dispose de données à ce sujet. Le Pô et le Rhône ont enregistré une amélioration remarquable au cours des 15 dernières années, mais il y a encore très peu de fleuves qui soient fortement contaminés pour ce qui est de la DBO₅. Les niveaux de DCO sont généralement assez faibles, en raison de la faible contribution de substances humiques, mais le niveau du carbone organique sous forme de particules (POC) peut atteindre 25 mg/L et davantage au cours de grandes crues, bien que ces matières proviennent de l'érosion naturelle.

De nombreux petits fleuves peuvent être encore considérés comme fortement pollués, et leurs sources de polluants devraient être maîtrisées; tel est le cas du Qued Martil, du Besos et du Kishon. L'Adige, le Pô, le Ceyhan et le Seyhan sont encore quelque peu pollués. Le Pô est désormais beaucoup moins pollué que lors du pic de pollution survenu en 1977-78.

2.2.2 Éléments nutritifs

Les niveaux d'éléments nutritifs des fleuves méditerranéens sont environ 4 fois moindres que ceux des fleuves d'Europe de l'Ouest. Quelques rares niveaux de base naturels peuvent être encore observés sur le littoral et sur certaines îles de Dalmatie, mais la plupart des fleuves sont désormais atteints. Les nitrates sont en hausse dans tous les cas documentés. Le phosphate peut enregistrer des hausses brutales (Grèce), ou progressives (France). En Italie, l'on relève une baisse marquée à la suite de mesures efficaces de restriction du phosphore (interdit dans les détergents). Bien que des phénomènes d'eutrophisation le long du littoral puissent se produire localement, la grande masse de la Méditerranée, dans son ensemble, n'a pas été sérieusement menacée par l'eutrophisation au cours des dernières décennies (Vollenweider, 1996). Les niveaux d'ammoniac ont

diminué à la suite de la collecte et du traitement des déchets domestiques et industriels.

L'intervalle des concentrations est énorme, plus d'un ordre de grandeur pour NO_3 et encore davantage pour NH_4 et PO_4 . Les éléments nutritifs sont des facteurs déterminants de la qualité de l'eau les plus sensibles aux impacts anthropiques. L'ammoniac est présent à une concentration encore très élevée dans certains fleuves (Llobregat, Ter, Tet, Tibre), et les niveaux dans le Besos sont extrêmement élevés, autrement dit similaires à ceux relevés dans des effluents d'eaux usées. Les niveaux de nitrates sont beaucoup moindres (de 2 à 10 fois) que ceux généralement décelés dans les fleuves d'Europe de l'Ouest.

2.2.3 Métaux lourds

Les fleuves de la Méditerranée sont aussi moins contaminés par les métaux lourds que la plupart de ceux de l'Europe de l'Ouest., mais cela pourrait résulter de la dilution des sources urbaines et industrielles par des niveaux élevés de matières en suspension. Les métaux sont fortement liés aux particules, qui constituent le milieu qu'il convient d'étudier. Compte tenu du stockage croissant de particules dans les retenues, l'on peut dire que les flux de métaux nets atteignant la mer sont effectivement en diminution, même si les tendances à la contamination des bassins fluviaux ne cessent de s'aggraver.

Les bilans des apports fluviaux de métaux lourds à la Méditerranée sont assez difficiles à établir. De nombreux fleuves ne donnent toujours pas lieu à une surveillance des métaux sous forme particulaire, ou sont insuffisamment surveillés; les apports d'eau se sont modifiés, parfois brutalement comme dans le cas du Nil, et les sédiments fluviaux, y compris les charges de métaux qui y sont fixées, sont désormais retenus dans les lacs aménagés en amont des barrages.

Plusieurs points importants sont à mettre en exergue: i) la plupart des flux de métaux sont encore associés aux matières particulaires; ii) les retenues stockent probablement une grande partie des métaux d'origine anthropique; iii) en raison de cette rétention, les apports nets à la mer Méditerranée sont stables pour le cadmium, ou peuvent décroître (cuivre, plomb, zinc). Cependant, les apports de mercure augmentent par suite d'une importante contamination des particules par ce métal.

2.2.4 Micropolluants organiques

Les micropolluants organiques déversés par les fleuves ne sont pas correctement surveillés pour évaluer les charges, même pas dans des variations de l'ordre de grandeur. Ce type de constat n'est pas propre au bassin méditerranéen. La contamination par les produits industriels est documentée pour les grands fleuves (Pô, Èbre, Rhône) en ce qui concerne les polychlorobiphényles, les hydrocarbures polyaromatiques et les solvants. On a mis en évidence des concentrations élevées de pesticides (> 1mg/L) lors de certaines études spécifiques, comme en Grèce, et l'on estime que c'est aussi le cas de nombre de petits fleuves traversant des zones d'agriculture intensive, mais l'étude pilote menée sur le Rhône n'a pas permis d'en relever de semblables. Les types de pesticides décelés dans les fleuves peuvent varier grandement d'un pays à l'autre et, semble-t-il, d'un fleuve à l'autre. Les pesticides de la nouvelle génération (atrazine, etc.) ne sont guère véhiculés par les fleuves: seuls 0,2 à 3 % des produits appliqués aux cultures sont exportés.

2.3 Caractéristiques microbiologiques

Le problème de la contamination bactérienne se pose principalement dans les baies semi-fermées, dont certaines reçoivent encore d'importantes quantités d'eaux usées non traitées. Bien que peu documentée pour l'ensemble du bassin, la contamination bactérienne

varie de zéro dans un petit nombre de bassins à la population clairsemée à des niveaux impressionnants dans certains fleuves du Sud. Dans les grands fleuves grecs et italiens, la contamination est réelle, bien qu'ordinairement peu grave. Si l'amélioration enregistrée pour le Pô, qui présente des niveaux variables de contamination le long de son cours, est extrapolée aux autres fleuves du Nord où l'on sait que la collecte et le traitement des eaux usées ont été introduites au cours des vingt dernières années, la contamination bactérienne ne devrait plus constituer un problème majeur dans la partie nord du Bassin; mais dans la partie sud il conviendrait d'en établir le bilan actuel.

2.4 Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques des fleuves méditerranéens ne semblent pas avoir d'incidences marquées sur la majeure partie du milieu marin. Dans les baies semi-fermées ou les estuaires, les rejets thermiques pourraient causer des dommages graves à l'écosystème, et la turbidité peut retentir sur les bancs de poisson. .

La pollution thermique se produit quand l'eau fluviale est utilisée comme liquide de refroidissement dans les centrales ou les usines. La quantité croissante d'électricité produite par les centrales à combustible fossile et par les centrales nucléaires impose d'établir sans attendre l'impact réel sur le milieu marin des rejets thermiques émanant de ces installations. La surveillance de la température de l'eau le long du cours fluvial permettra d'établir quelle fraction de la charge thermique originelle atteint la mer et comment elle peut affecter les conditions thermiques de celle-ci. Il est également d'une grande importance d'établir quelles centrales sont contiguës aux cours d'eau afin de déterminer quels sont les grands fleuves qui reçoivent des rejets thermiques.

Les rejets de déchets domestiques peuvent causer une turbidité, mais la principale source de celle-ci est l'érosion. Une mesure de l'augmentation de la turbidité pourrait consister à détecter les changements du couvert végétal, comme le déboisement. La détection de la nature des déchets atteignant chaque fleuve, ainsi que la surveillance de la turbidité dans les estuaires des grands fleuves sont également des tâches importantes pour évaluer les impacts sur le milieu marin.

Les déchets industriels colorent les eaux fluviales, affectant le plus souvent les estuaires et occasionnant un préjudice esthétique. L'impact de la coloration de l'eau sur le milieu marin n'est pas correctement évalué. Pour ce faire, même de manière très grossière, une surveillance de la coloration de l'eau doit être effectuée avec un recensement des sources de déchets industriels.

3. ORGANISATION DES PROGRAMMES DE PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS - TECHNIQUES DE SURVEILLANCE ET D'ÉCHANTILLONNAGE

3.1 Stratégie de surveillance des fleuves et rivières

La surveillance des fleuves et rivières, qui vise à obtenir des informations sur la qualité de l'eau et des sédiments, pâtit toujours de l'absence d'un objectif d'information clair. Dans le cadre de la surveillance, il ne suffit pas seulement de vérifier la qualité de l'eau et des sédiments au regard de certaines normes, mais aussi de communiquer des renseignements sur l'état et les tendances de l'ensemble de la masse d'eau. Par conséquent, aux fins des présentes lignes directrices, la surveillance peut être considérée comme une séquence d'activités apparentées (ou système), lesquelles, si elles sont toutes réalisées d'une manière intégrée, permettront d'appréhender comme il convient la pollution de l'ensemble du bassin versant. Ces activités en séquence sont:

- Échantillonnage de l'eau et facteurs connexes pour mesurer la physique, la chimie et la microbiologie des eaux de surface et des sédiments du bassin versant
- Mesure des caractéristiques spécifiques des échantillons physiques, chimiques et microbiologiques sur le terrain et au laboratoire
- Entrée et stockage des données résultantes dans une base de données informatisée pour rappel ultérieur quand un nombre suffisant d'observations ont été recueillies afin d'étayer l'analyse des données
- Analyse des données entrées au moyen de méthodes statistiques et/ou de modélisation
- Rédaction d'un rapport (ou préparation d'une communication orale) dans lequel les informations tirées de l'analyse sont présentées sous une forme aisément compréhensible
- Utilisation des informations du rapport ou de la communication orale à des fins de gestion et pour la prise de décisions.

Dans le cas où le réseau existant d'échantillonnage demande à être revu, il convient de suivre les étapes suivantes:

- Partir du programme existant
- Identifier les sites requis à des fins réglementaires
- examiner les sites restants et éliminer les emplacements manifestement superflus et inusuels
- examiner les sites restants en recourant à un *outil statistique* et éliminer ceux qui ne contribuent pas de manière significative à l'information globale
- procéder à de nouveaux ajustements selon la nécessité prioritaire d'obtenir un changement de l'objectif de lignes directrices pour la région
- confirmer le programme national de surveillance, dresser un inventaire des sites et des côtes.

Une stratégie bien ajustée de prélèvement d'échantillons pour l'eau, les eaux usées et les sédiments vise:

- à contrôler la qualité
- à effectuer des prévisions
- de déterminer l'ampleur des dommages dus à la pollution.

La plupart des tests se situent dans le cadre du contrôle de la qualité et sont le plus souvent prescrites par les réglementations. Pour les prévisions, des données sont obtenues à des fins de planification ou pour dégager des tendances. Cela est important dans la construction des stations d'épuration des eaux usées, par exemple si les rejets futurs d'eaux usées dans des masses d'eau de surface sont à estimer. Et l'on juge important d'estimer les dommages dus à la pollution, leurs causes et leur ampleur.

La condition la plus importante d'un bon échantillonnage est de disposer d'un personnel de surveillance dûment qualifié et formé ainsi que de prélever des échantillons valables et représentatifs aux fins des tests, ce qui signifie qu'ils doivent être prélevés et stockés de manière à ce que les paramètres déterminés dans l'échantillon final correspondent aux valeurs réelles de l'ensemble des eaux, eaux usées et sédiments. L'emplacement et le moment de l'échantillonnage doivent être choisis en sorte que les échantillons reflètent la variance temporelle ou locale au cours de la période étudiée.

Chaque campagne de prélèvement d'échantillons dépend du hasard dans une certaine mesure et elle comporte donc des erreurs inhérentes. Plus l'échantillon est petit, et

moins il est représentatif de la matrice. En outre, l'information contenue dans le résultat d'un échantillon aléatoire dépend de la variation du paramètre particulier qui est mesuré. Pour être à même de généraliser des résultats empiriques, l'importance de l'erreur de l'échantillon aléatoire doit être connue. Cette erreur est la différence entre le paramètre d'un échantillon aléatoire (par exemple, la moyenne arithmétique) et la valeur réelle de l'ensemble étudié. L'importance de l'erreur de l'échantillon aléatoire dépend du nombre total d'échantillons. Au-dessus d'un certain nombre d'échantillons, l'erreur devient si faible qu'un accroissement du nombre d'échantillons n'a plus de raison d'être.

La variance de la procédure d'analyse globale (S_{total}), consistant en échantillonnage, traitement et analyse des échantillons, est le produit de l'addition des variances individuelles, selon la loi de propagation de l'erreur:

$$S^2_{\text{total}} = S^2_{\text{échantillonnage}} + S^2_{\text{traitement des échantillons}} + S^2_{\text{analyse}} \quad (3.1)$$

Avec une erreur d'échantillonnage de 25%, une erreur de traitement de 10% et une erreur d'analyse de 5%, l'erreur totale s'établit à 27%. Si les erreurs de traitement et d'analyse sont réduites de moitié, l'erreur totale ne diminue que de 2%. Par conséquent, si l'on envisage le degré de représentativité des résultats, l'on peut constater que l'exactitude des mesures faites en laboratoire est d'une importance minime quand les erreurs d'échantillonnage et de traitement sont considérablement plus élevées que les erreurs de mesure. D'où la grande importance et sensibilité de la procédure d'échantillonnage. Une stratégie d'échantillonnage efficace doit tenir compte des éléments suivants:

- aspects statistiques du travail
- instructions normalisées pour l'échantillonnage, l'étiquetage, le transport et le stockage
- formation du personnel aux techniques d'échantillonnage.

Des échantillons représentatifs et valables peuvent être prélevés selon le schéma du tableau 3.1. Les procédures d'échantillonnage suivantes doivent être utilisées:

- *Échantillon aléatoire*: Un seul échantillon individuel est prélevé manuellement à un moment donné, et il rend par conséquent compte de l'état de l'eau à ce moment-là seulement
- *Échantillon aléatoire qualifié*: C'est une variante de l'échantillon aléatoire où au moins cinq échantillons sont prélevés à des intervalles de moins de 2 mn, sur une période totale maximale de 2 h, et qui est alors combiné pour donner un *échantillon composite*
- *Échantillon en fonction du temps*: Au cours de la période d'échantillonnage choisie, des échantillons de même taille sont prélevés aux mêmes intervalles de temps et sont combinés pour donner un échantillon composite. Le résultat obtenu dépend alors fortement des variations du débit et du niveau de pollution
- *Échantillon en fonction du volume*: Dans ce cas, des volumes constants sont prélevés à des intervalles de temps variables déterminés par le volume du débit et ils sont combinés pour donner un échantillon composite. S'il y a de grandes variations à la fois dans le niveau de pollution et dans le débit (petits rejets), cette procédure d'échantillonnage ne devrait pas être retenue.
- *Échantillon en fonction du débit*: Des échantillons sont prélevés à des intervalles uniformes, sont de différente taille en fonction du débit à un moment donné, et ils sont combinés pour donner un échantillon composite. Ce type d'échantillonnage permet d'obtenir des résultats exacts même si l'on observe des variations élevées des niveaux de pollution et de débit.
- *Échantillon en fonction d'un événement de pollution*: chaque fois que des valeurs seuils dépassées demandent à être documentées, il convient d'avoir recours à ce

type d'échantillonnage. Il n'a lieu que lorsqu'un événement de pollution est survenu; sinon l'échantillonneur est seulement mis en veilleuse. Tous les paramètres mesurables en permanence peuvent être utilisés pour amorcer l'échantillonnage si un signal de mesure donné est dépassé.

- *Échantillon en fonction du temps, du débit et d'un événement de pollution:* ce type d'échantillonnage est la plus polyvalente des différentes techniques. Les priorités peuvent être fixées, par exemple dans l'ordre suivant: en fonction d'un événement de pollution, en fonction de la qualité, en fonction du temps. Le processus appelle une grande complexité du dispositif d'échantillonnage et de son maniement. Un seul instrument peut effectuer plusieurs tâches simultanément, par exemple une surveillance continue d'une masse d'eau (échantillonnage en fonction du temps et du volume) tout en répondant à des accidents de pollution ou à des erreurs (échantillonnage en fonction d'un événement de pollution).

Figure 3.1: Présentation graphique des techniques possibles d'échantillonnage de l'eau et des eaux usées.

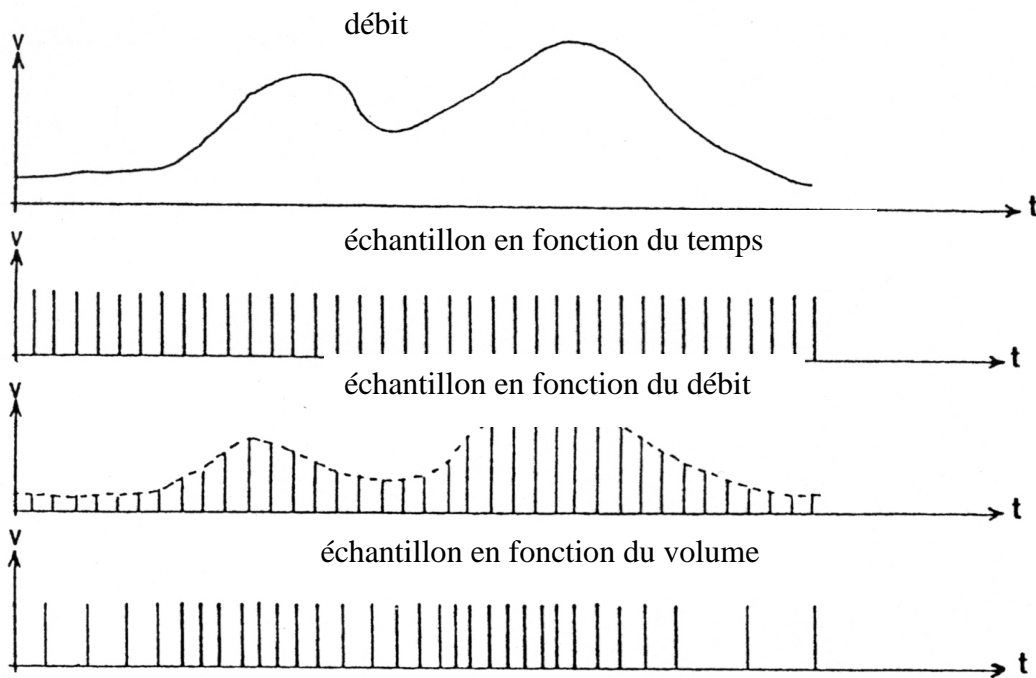


Tableau 3.1: Procédure préliminaire pour le choix d'une méthode d'échantillonnage de l'eau et des eaux usées.

Fluctuation de la concentration	Faible variation du débit	Forte variation du débit
Faible	Échantillon aléatoire (qualifié)	Échantillon aléatoire (qualifié)
Importante	Échantillon composite en fonction du temps	Échantillon composite fonction du temps ou du débit

Les échantillons composites fonction du volume ou du débit peuvent également être préparés ultérieurement en combinant plusieurs échantillons aléatoires comprenant diverses quantités d'eau (mesures du débit nécessaires). Le tableau 3.2 en offre un exemple.

Tableau 3.2: Exemple de calcul d'un échantillon prélevé manuellement composite fonction de la quantité du débit

Temps	Débit (m ³ /sec) à l'instant correspondant	Proportion de l'échantillon aléatoire dans l'échantillon composite (l)
8	1	0,1
9	2	0,2
10	1,5	0,15
11	4	0,4
12	0,5	0,05
13	1	0,1
14	2	0,2
15	1,5	0,15
16	0,5	0,05
	Σ	1,41

Le risque avec les sédiments est que, en raison de la nature granulaire des fractions individuelles, les proportions déterminées soient trop grandes ou trop petites. L'erreur d'échantillon S_s pour un paramètre mesuré est donné par la formule:

$$S_s = [(1-x)/x] \cdot (m/m_s) \quad (3.2)$$

où x est la teneur du constituant $e(l)$, m la masse moyenne d'une particule et m_s la masse de l'échantillon.

L'erreur d'échantillonnage croît à mesure que diminue la teneur de x , avec une superficie échantillonnée en diminution et la masse moyenne d'une particule en augmentation. Si l'on augmente le nombre d'échantillons, l'erreur totale diminuera plus brutalement qu'en effectuant un grand nombre de mesures parallèles. Les conditions deviennent plus complexes avec des mélanges de constituants comportant plus de deux tailles différentes de particule.

3.2 Organisation de réseaux d'échantillonnage

Pour la mise en place de réseaux d'échantillonnage, la planification est très importante, avec notamment des essais préliminaires. La planification doit être faite soigneusement, car le réseau est destiné à servir sur une longue période et les modifications qu'on y apporterait ultérieurement compliqueraient la comparaison des données analytiques. Comme des bassins versants plus vastes ou des réseaux d'assainissement de villes plus importantes se composent de divers sous-systèmes le plus souvent hétérogènes, les réseaux de mesure et les points de prélèvement doivent être planifiés en tenant compte de cet élément. Il convient aussi de prêter une attention particulière aux facilités de déplacement et à la bonne accessibilité aux points de prélèvement quelles que soient les conditions météorologiques. Les photographies, cartes topographiques et cartes thématiques de la zone doivent être utilisées dans chaque étude sur le terrain.

3.2.1 Surveillance des sources ponctuelles

Si des échantillons d'eaux souterraines contaminées doivent être prélevés (courant effluent), il devrait y avoir au moins deux points de mesure. Le premier doit se situer dans le courant de sortie des eaux souterraines de la source de contamination. La distance de ce point à la source de contamination devrait être inférieure à 10% de la distance du flux des eaux souterraines en aval de la source. Le second point de mesure est la voie d'alimentation de la contamination. La distance de ce point à la contamination devrait être d'environ 50% de la distance du courant des eaux souterraines en aval de la source de contamination. La ligne joignant les deux points de mesure devrait être perpendiculaire au niveau effectif des eaux souterraines. Pour examiner le degré de pollution causé par les anciens dépôts de déchets de manière plus précise, un réseau d'échantillonnage étanche doit être mis en place en aval. Il est judicieux de mettre en place des points de mesure perpendiculaires à la direction du courant des eaux souterraines à des intervalles réguliers n'excédant pas 50 m.

3.2.2 Surveillance de sources diffuses et des eaux d'averse

Pour la surveillance des sources diffuses (réseaux fluviaux) et des eaux d'averse, il convient parfois de prendre en compte des bassins versants partiels lorsqu'on planifie les réseaux d'échantillonnage (fig. 3.2).



Figure 3.2: Bassin versant d'un réseau fluvial pour la surveillance de sources diffuses.

Dans ce cas, la superficie totale peut être divisée en cinq sections, dont la qualité de l'eau est déterminée à un point de mesure particulier. Au besoin, une autre subdivision peut être faite. Les zones critiques de réseaux fluviaux plus vastes se trouvent en aval des jonctions d'affluents fortement pollués et des débouchés importants d'eaux usées. En outre, les sites moins contaminés devraient aussi être inclus pour déterminer la composition naturelle de l'eau. Des points de mesure fluviaux sont souvent établis des deux côtés d'une frontière politique pour résoudre des conflits concernant l'utilisation de l'eau. En général, un seul point de mesure pour chaque zone de 100 à 200 km² suffit, sauf dans le cas de zones industrielles qui en nécessitent alors davantage. Une section du bassin versant d'une masse d'eau est représentée sur la figure 3.3. Les petits anneaux désignent les points de mesure auxquels on peut escompter d'éventuelles modifications de la qualité de l'eau. Les zones peuplées sont hachurées et les débouchés d'eaux usées (y compris des eaux d'averse) sont indiqués par des flèches. En plus des points de mesure importants, des contrôles réguliers peuvent être effectués à ces débouchés.

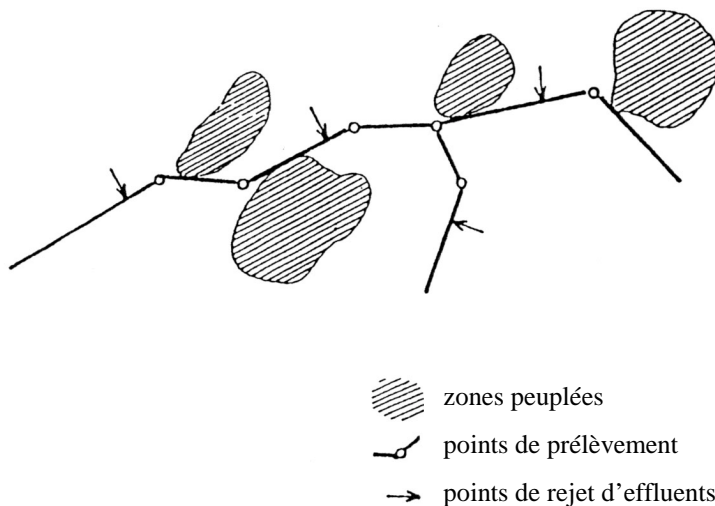


Figure 3.3: Section schématique d'un réseau fluvial avec les points de rejet d'effluents, y compris des eaux d'averse.

La figure 3.4 est la représentation schématique d'un réseau urbain d'élimination des eaux usées. Il comprend les égouts des rues, les collecteurs, le collecteur principal, le puits de collecte, le déversoir et les canalisations de trop-plein, ainsi que la station d'épuration avec un exutoire dans la masse d'eau. Les points de mesure du réseau d'assainissement peuvent être fixés aux endroits où les usines y rejettent leurs eaux usées, où les principaux collecteurs font leur jonction et aux sorties des stations d'épuration. Si un rejet de polluants est suspecté, la section du réseau en cause peut être décelée. Dans les cours d'eau ou voies d'eau plus importants, les points de mesure devraient être fixés de telle sorte que les eaux rejetées en amont soient complètement mélangées. Si ce n'est pas le cas, deux points de prélèvement peuvent être assignés de chaque côté du cours d'eau. La figure 3.5 montre que le mélange des eaux provenant des effluents et des débouchés d'eaux usées est très lent quand il y a un courant laminaire. Dans ce cas, un point de prélèvement permanent ne devrait pas être situé avant la position 5.

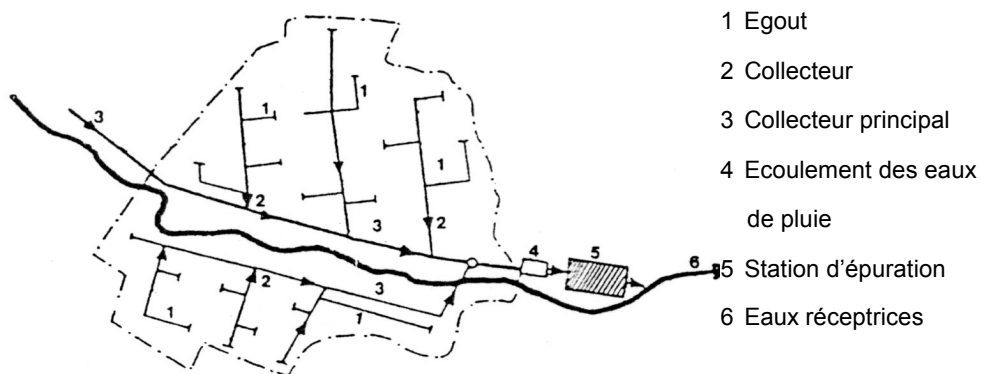


Figure 3.4: Schéma d'un réseau d'assainissement

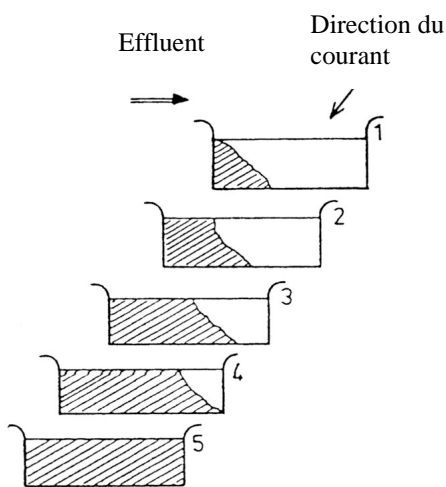


Figure 3.5: Illustration du mélange d'effluents dans les réseaux de cours d'eau

En plus du choix d'un réseau d'échantillonnage spatial représentatif, le choix d'un calendrier d'échantillonnage approprié est également important. Si les fluctuations de la concentration sont élevées, les échantillons sont prélevés plus fréquemment, mais si elles sont faibles, un échantillonnage à des intervalles de quelques mois peut suffire à une évaluation. Si l'on constate des variations cycliques au cours de jours, de mois ou d'années, il faut ménager une plus grande souplesse dans les intervalles de manière à éviter la mesure répétée d'une valeur élevée ou faible (fig. 3.6).

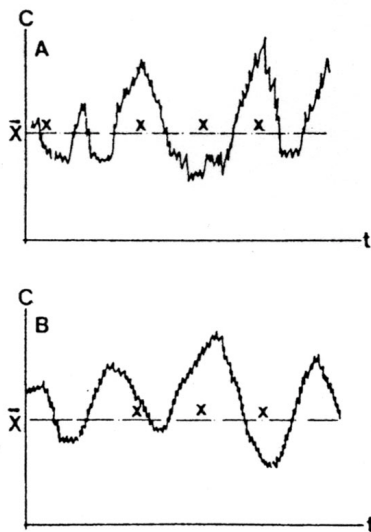


Fig. 3.6: Effet des fluctuations de la concentration sur les valeurs prévues à partir d'échantillons aléatoires.

Au bout d'une période plus longue, les paramètres statistiques les plus importants, telles que les valeurs moyennes, les valeurs extrêmes, les variances et les corrélations, devraient être calculés. Les fluctuations cycliques de la concentration peuvent être facilement décelées au moyen de graphiques. La fréquence d'échantillonnage peut souvent être réduite sans déficit d'informations important.

3.3 Détermination des quantités des échantillons

Comme il est indiqué en détail au chapitre 4, une quantité de 1 litre de liquide est suffisante pour les échantillons d'eau ou d'eaux usées, et de 1 kg pour les échantillons solides de sédiments.

3.4 Dispositifs d'échantillonnage

Pour les eaux de surface et les eaux usées, des godets sont utilisés comme dispositifs manuels pour l'échantillonnage de l'eau provenant ou proche de la surface et des dispositifs à grands godets (godets de Ruttner) pour les couches plus profondes. Les appareils d'échantillonnage automatique sont principalement utilisés pour l'eau et se composent des éléments suivants:

- Système de distribution
- Mécanisme de régulation
- Répartition et mesure des échantillons
- Stockage des échantillons.

La distribution est effectuée au moyen de pompes à manche ou de pompes rotatives. Un système à libre retombée d'eau est schématisé sur la fig. 3.7. De cette façon, un échantillon partiel est prélevé sur un courant d'eau continu par un circuit à impulsion (en fonction du temps ou de la quantité). Ce type d'échantillonneur est facile à utiliser et à nettoyer. Une unité de refroidissement devrait lui être intégrée pour les périodes d'échantillonnage plus longues. La figure 3.8 présente la phase d'échantillonnage d'un système à libre retombée couplé à un dispositif d'alimentation constante en échantillons. Ainsi, un volume d'échantillons constant est toujours obtenu. Des eaux usées fortement contaminées peuvent finir par obstruer le récipient d'alimentation. Des tubes de petit calibre,

des vitesses de distribution élevées et la suppression de la lumière sont nécessaires pour réduire au minimum les altérations de l'échantillon. Un nettoyage et un entretien réguliers évitent la formation de dépôts et assurent la fiabilité du système.

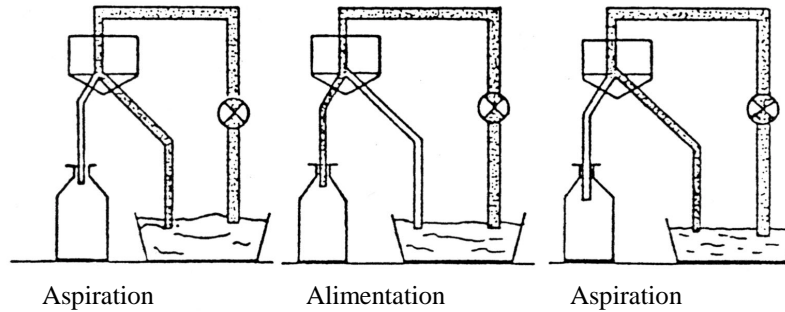


Figure 3.7: Représentation schématique d'un échantillonneur à libre retombée d'eau

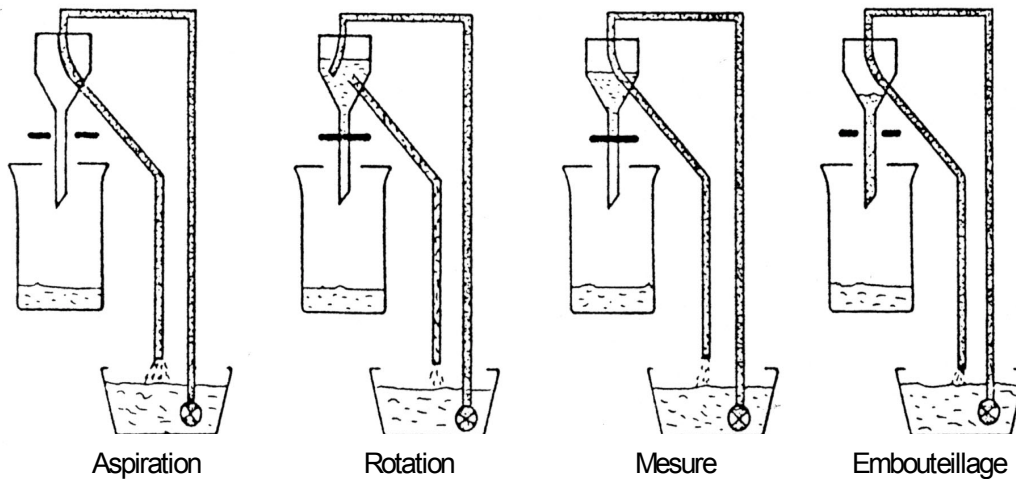


Figure 3.8: Représentation schématique d'un échantillonneur automatique à libre retombée couplé à une unité d'alimentation à quantité fixe

Les sédiments et les matières en suspension sont normalement prélevées au moyen de dispositifs comme les échantillonneurs de Van Dorn, Ruttner, Kemmerer, ou Friedinger (Golterman et al., 1978). Ils comprennent un tube d'une capacité unitaire à triple avec un obturateur à chaque extrémité. Les obturateurs peuvent être fermés par un messageur. Le tube de Ruttner est constitué de perspex (- plexiglass), et celui de Kemmerer de cuivre. L'échantillonneur de Friedinger est similaire à ceux de Ruttner et Kemmerer, mais ses obturateurs restent ouverts dans un angle de 90° par rapport à l'axe de l'appareil et n'entravent pas le courant d'eau. Une autre méthode comporte des échantillonneurs à pompe. Dans ces cas, le tube en plastique ou en élastomère est descendu à la profondeur souhaitée et une pompe aspire un courant continu d'eau avec lequel l'échantillonneur d'eau est d'abord rincé puis rempli. Le dépôt du fond, habituellement de 0,5 à 1 m de haut, peut aussi être prélevé par des échantillonneurs aléatoires ou des bennes de type Ekman ou Petersen (fig. 3.9).

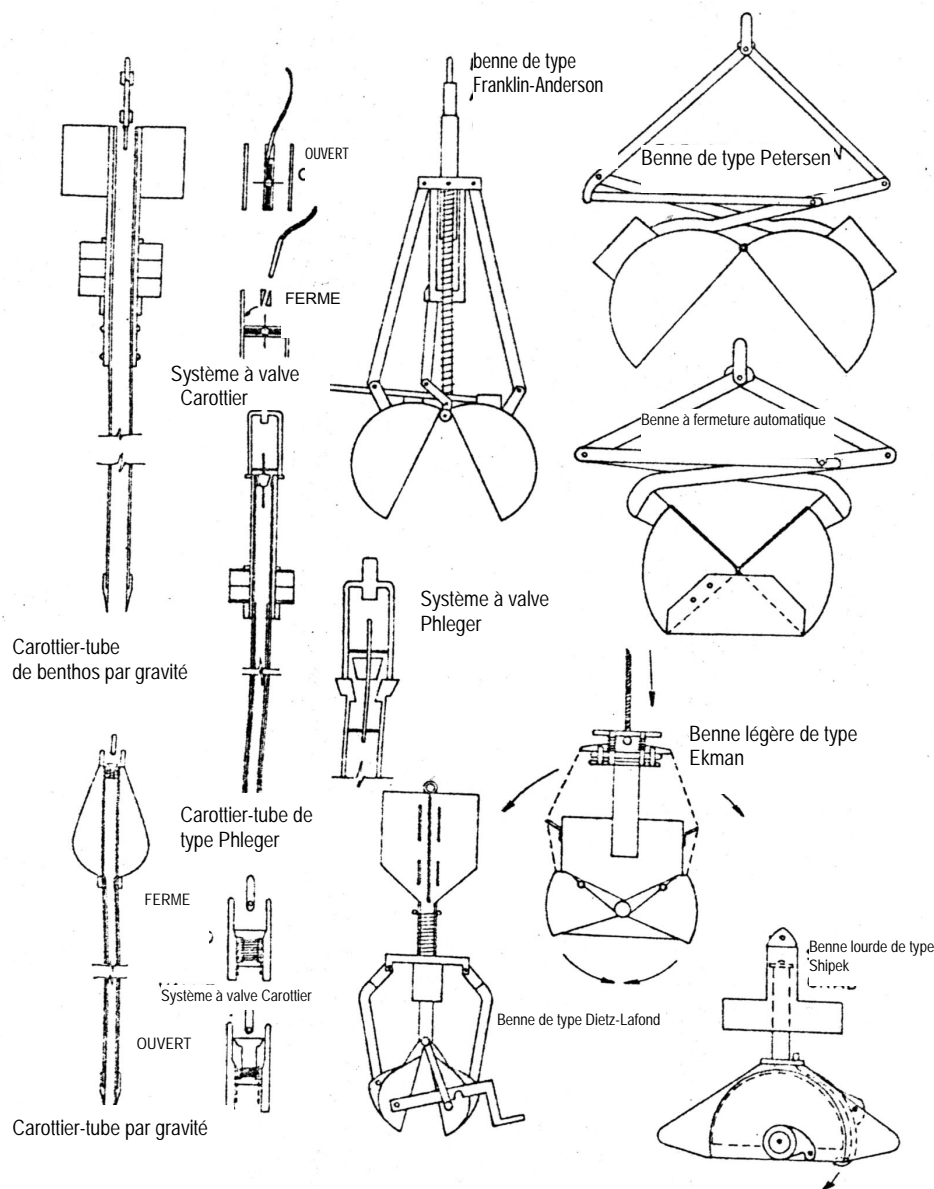


Figure 3.9: Exemples de dispositifs d'échantillonnage des sédiments du fond.

3.5 Préservation, transport et stockage des échantillons

Les contenus des échantillons d'eau peuvent s'altérer plus ou moins rapidement. Comme seuls quelques paramètres peuvent être mesurés au moment du prélèvement, un traitement préalable ou une stabilisation sont souvent nécessaires, ce qui permet de réaliser les analyses même lorsqu'un laps de temps important s'est écoulé depuis le prélèvement. La plupart des constituants inorganiques ne nécessitent pas de mesures supplémentaires pour le transport et le stockage, mais certains peuvent subir des modifications, par exemple à la suite de réduction, oxydation ou précipitation. Si l'échantillon contient des matières organiques et que les conditions sont favorables au développement de microorganismes, des modifications peuvent survenir rapidement. Dans ce cas, une stabilisation est nécessaire. Elle consiste à empêcher ou retarder les processus biochimiques de manière à ce que la différence de contenu entre l'échantillon initial et l'échantillon préservé soit inférieure à 10%. Les échantillons d'eau et d'eaux usées sont refroidis au cours du transport

et du stockage, notamment si la température extérieure est élevée, faute de quoi la vitesse des processus biochimiques augmente. Les réactions se produisent en général plus vite dans les échantillons d'eaux usées et d'eaux de surface que dans les échantillons d'eaux souterraines ou d'eau potable.

Les modifications suivantes peuvent avoir lieu:

- oxydation des constituants par l'oxygène dissous (par ex., Fe^{2+} , S^{2-}),
- précipitation et coprécipitation des substances inorganiques par suite de modifications du milieu (carbonate de calcium, hydroxydes de métaux)
- adsorption de constituants en trace dissous sur les parois du récipient,
- modification des paramètres par suite de l'activité biologique (valeur du pH, oxygène, dioxyde de carbone, demande biochimique en oxygène, matières organiques en traces).

3.3. Quelques méthodes appropriées de préservation sont mentionnées sur le tableau

Table 3.3: Préservation de substances présentes dans l'eau

Paramètre	Préservation	Temps de stockage maximal
Métaux en traces	5 ml HNO_3 par l	Plusieurs semaines
COD, COT, DCO, DBO_5	Refroidissement à 4° C ou congélation à - 18° C	Un jour à plusieurs semaines respectivement
NH_4 , N total	5 ml HNO_3 par l	Quelques jours
Hg	2 ml de solution de $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ par l (0,5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans 100 ml de HNO_3 à 30%)	Quelques jours
Cyanures	Alcaliniser à pH =8	1 jour
Fe(II)	Addition de 2,2' - bipyridine	1 jour
S^{2-}	2 ml de solution d'acétate de Zn à 10% par l	1 semaine
Phénols	5 ml de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par l	1 semaine

Les méthodes ne sont citées qu'à titre de recommandations. Habituellement, un examen immédiatement après l'échantillonnage permet d'éviter la nécessité de la préservation. En ce qui concerne en particulier l'eau pure, le refroidissement à 4° C est suffisant, même pour des périodes de stockage plus longues. Si les eaux usées ont à être analysées pour la DCO ou la DBO_5 seulement après une longue période de stockage, elles peuvent être congelées à environ - 18° C dans des bouteilles en plastique. La congélation et décongélation rapides sont importantes. Des échantillons de sol devraient être séchés aussi rapidement que possible, à condition que des analyses sur l'état initial ne soient pas nécessaires. Pour la recherche des nitrates, l'échantillon devrait être refroidi au cours du transport, puis congelé en sac plastique à - 18° C.

En ce qui concerne les échantillons de sédiment, la lyophilisation offre un moyen relativement simple et rapide de préparation des échantillons pour un stockage à long terme. Les matières échantillonnées humides sont placées dans des récipients en verre spécial, qui sont en partie immergés dans un bain réfrigérant de congélateur et rapidement congelées à environ - 40° C. Bien que les échantillons puissent être congelés dans la neige carbonique en bouteilles thermos ordinaires, il est préférable d'utiliser des congélateurs dans lesquels des récipients en verre spécial sont mis en rotation à mesure qu'ils congèlent, ce qui a l'effet

de plaquer le sédiment congelé contre la plus grande partie de la paroi intérieure des récipients et d'obtenir un échantillon plus facilement séché. Après la congélation, les récipients en verre sont reliés à une source de vide poussé et les échantillons sont séchés à mesure que la glace s'évapore sous l'effet du vide. Cette technique laisse une poudre sèche propre qui est prête à être stockée dans des fioles également sèches et propres. Des fioles correctement scellées (pour prévenir l'humidité) peuvent être stockées pendant de nombreuses années sans dégradation significative des matières échantillonnées. La technique ne se prête pas à la conservation des composés volatiles ou des gaz dissous dans les eaux interstitielles, et les analyses doivent être menées à bien sur ces composés avant traitement par lyophilisation. Les analyses de la dimension des particules devraient également être réalisées avant lyophilisation.

3.6 Procédure de prélèvement des échantillons

3.6.1 Eau de surface

Le prélèvement d'échantillons d'eau de surface ne soulève normalement pas de difficultés techniques sérieuses. Le choix de la technique d'échantillonnage dépend du motif et des objectifs du test. Les échantillons qui sont prélevés après des accidents de pollution ou aux fins de contrôle de la qualité sont généralement des échantillons aléatoires. Pour de plus amples renseignements sur la qualité de l'eau, il est nécessaire d'obtenir des séries plus longues d'échantillons qui peuvent être prélevés à la main ou, de préférence, à l'échantillonneur automatique. Pour des masses d'eau ou eaux calmes ou des cours d'eau à écoulement lent, le prélèvement d'échantillons intégré sur la profondeur ou sur la superficie est une mesure judicieuse qui implique l'obtention continue (pompe) ou discontinue (godets) d'échantillons individuels à diverses profondeurs et divers emplacements. Parfois, les échantillons individuels sont combinés pour donner des échantillons moyens. La détermination des positions des points d'échantillonnage sur l'eau était autrefois plus onéreuse qu'elle ne l'est aujourd'hui où sont disponibles des dispositifs GPS (global positioning satellite) faciles à manier et d'un bon rapport coût-efficacité.

Pour les eaux de surface qui servent d'eaux brutes pour la production d'eau alimentaire, la fréquence de l'échantillonnage et de l'analyse est régie par la directive CE 79/869 et ses annexes concernant les divers États européens. En principe, la fréquence minimale est d'autant plus élevée qu'est plus importante la quantité d'eau potable à préparer et plus grand le nombre d'habitants à desservir. La fréquence doit également augmenter si le risque sanitaire est aggravé par une diminution de la qualité des eaux brutes. Si des quantités plus faibles d'eau sont utilisées, trois échantillonnages par an sont suffisants. Pour des quantités plus importantes ou une qualité moindre des eaux brutes, 12 échantillonnages au moins sont requis.

Pour prélever les échantillons, un godet ou une bouteille est simplement immergé dans l'eau. Dans les eaux qui s'écoulent, le mouvement du récipient doit se faire à contre-courant. Dans ce cas, la proximité de zones d'eau tranquilles le long de la berge et d'étendues d'eau turbulente à écoulement rapide se traduit par des gradients de concentration dans la teneur en oxygène et en particules en suspension. De même, un cours d'eau n'est pas complètement mélangé en aval des débouchés d'eaux usées ou de la jonction des affluents. Lors du remplissage des bouteilles, les obturateurs ou couvercles doivent être mis dans un endroit propre. Lorsque l'échantillonnage est effectué à hauteur d'un pont, il faut prêter attention à la possibilité que des courants tourbillonnants à proximité des piles ne modifient la qualité de l'eau. Les échantillons destinés à l'examen microbiologique sont prélevés en immergeant le récipient stérile avec l'ouverture à contre-courant. En eau calme, le récipient est poussé dans l'eau de manière à ce que les mains n'entrent pas en contact avec l'eau devant l'ouverture.

3.6.2 Eaux usées (effluents)

Le prélèvement représentatif d'échantillons d'eaux brutes aux quantités variables de matières en suspension soulève des problèmes, notamment quand l'on a recours à des dispositifs automatiques. Par conséquent, soit l'on se passe d'une détermination exacte des matières solides, soit l'on prépare des échantillons composites à partir d'échantillons aléatoires représentatifs. Si l'on a affaire à des matières organiques d'une phase séparée, seul un prélèvement manuel peut être utilisé.

L'échantillonnage d'eaux usées épurées est, toutefois, relativement facile et similaire à celui des eaux de surface. Des échantillons aléatoires ou moyens peuvent être prélevés soit à la main soit par un dispositif automatique. Les dispositifs d'échantillonnage automatiques les plus récents permettent généralement de programmer différentes méthodes d'échantillonnage et se caractérisent par conséquent par leur souplesse d'emploi.

La surveillance officielle des eaux usées nécessite un échantillon aléatoire qualifié et un échantillon composite sur deux heures pour une évaluation conforme à la législation sur l'eau et, en particulier, sur l'élimination des eaux usées. En outre, la réglementation concernant l'emplacement et la fréquence de l'échantillonnage des eaux usées dépend de la taille de l'échantillonnage et de la technologie utilisée dans la station d'épuration. Pour l'échantillonnage manuel, des échantillons composites sur 15 mn à partir de plusieurs échantillons aléatoires sont habituellement suffisants. Pour l'assurance qualité, deux échantillons composites sur 2 heures ou sur 24 heures sont habituellement associés. Pour éviter d'avoir à fractionner des échantillons au laboratoire, on veillera, si possible, à remplir plusieurs bouteilles.

L'eau fortement polluée s'échappant par infiltration d'une décharge est normalement recueillie au moyen de puits ou de canalisation de drainage. Cette eau devrait s'écouler sur une période plus longue à travers un entonnoir en verre dans la bouteille recueillant ce qui déborde de manière à ce que l'effet de l'air ambiant soit réduit. Si les canalisations de drainage d'une décharge débouchent dans des canaux d'eaux usées, un échantillonneur automatique peut être utilisé pour prélever divers échantillons en fonction du temps ou du débit, et ces échantillons peuvent alors être composites.

Pour effectuer un échantillonnage représentatif dans des canalisations d'eaux usées ayant un courant turbulent continu, un tube de prélèvement est placé au milieu du courant principal. En cas de courant laminaire ou de débits à fortes fluctuations, un tube perforé est placé à la section transversale de la canalisation et l'eau est prélevée manuellement en ouvrant une vanne.

Il convient de prêter une attention particulière aux problèmes d'hygiène que soulève l'échantillonnage des eaux usées.

3.6.3 Sédiments

L'échantillon de sol doit être représentatif de l'ensemble de la zone à examiner. Cette condition n'est pas facile à respecter, même si l'on mélange de nombreux échantillons individuels, car l'hétérogénéité spatiale peut être beaucoup plus marquée que dans le cas de l'eau. Pour le prélèvement, une distribution aléatoire des points d'échantillonnage serait l'idéal, mais dans des sédiments relativement homogènes, des échantillons composites d'une bonne qualité presque équivalente peuvent être obtenus à moindre effort en réduisant la superficie échantillonnée. Des méthodes d'échantillonnage appropriées sont illustrées sur la fig. 3.10

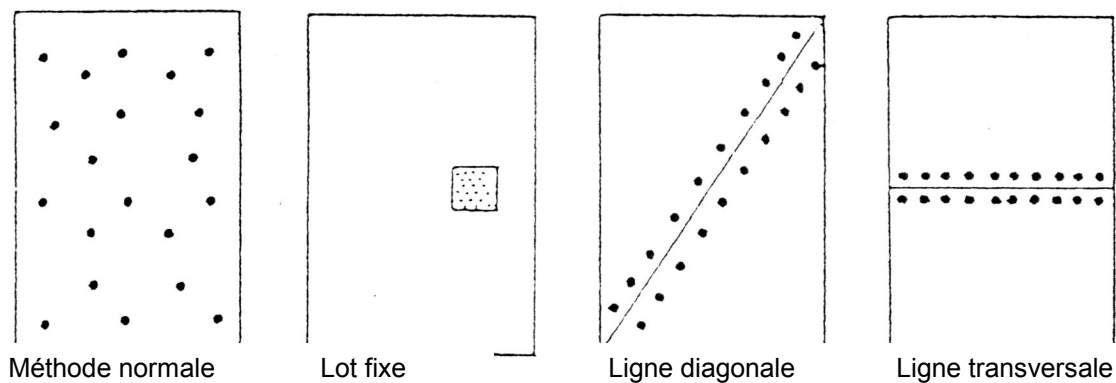


Figure 3.10: Échantillonnage des sédiments

3.7 Mesure des paramètres chimiques, physiques et biologiques

Dans ce chapitre sont présentés les paramètres physiques, chimiques et biologiques qu'il convient de surveiller. Il est manifeste que ces paramètres, tout comme les méthodes à appliquer, doivent être agréés par les parties prenantes afin que les résultats soient compatibles et comparables.

À titre indicatif, l'on donne la méthode d'échantillonnage et de mesure la plus usuelle pour la surveillance de chacun des paramètres de qualité susmentionnés pour que le lecteur se fasse une idée de l'ensemble du travail.

3.7.1 Eau et eaux usées

3.7.1.1 Mesures sur le terrain

La précision des résultats des analyses dépend, dans une large mesure, de l'exhaustivité des informations recueillies sur le terrain, en plus du prélèvement d'échantillons proprement dit. Une liste de pointage facilite les mesures et évite des pertes de temps par la suite. Les résultats des mesures sur le terrain de paramètres à fluctuation rapide sont une partie importante des informations nécessaires.

Une liste de pointage facilite aussi le traitement ultérieur des informations, notamment quand les conditions d'échantillonnage et de mesure sont difficiles. La liste présentée sur le tableau 3.4 n'est pas forcément complète mais elle sert d'aide-mémoire pour planifier le travail. Les données obtenues sont intégrées dans le rapport sur le prélèvement des échantillons.

Tableau 3.4: Liste de pointage pour l'échantillonnage et l'inspection

Paramètre	Eau souterraine	Eau de surface	Eau potable	Eaux usées	Sol
Emplacement du prélèvement (O,M)	x	x	x	x	x
Inscription des coordonnées (C)	x	x	x	x	x
Conditions géologiques (C,O)	x	x			x
Bassin hydrographique (O)	(x)	x	x	x	

Paramètre	Eau souterraine	Eau de surface	Eau potable	Eaux usées	Sol
Structure superficielle (O)	x	x		x	x
Utilisation du sol, végétation (O)	x	x	x	x	x
Vitesse du courant (O,M)	(x)	x	x	x	
Déversement, débit (O,M)		x	x	x	
Sédimentation (O,M)		x		x	
Description des masses d'eau (O)					
- Point de déversement /débouché de l'effluent		x		x	
- Organismes	x	x		x	
- Eutrophisation		x	x		
- Contamination visible	x	x		x	
- Type de source ou de puits	x	x	x		
- Signes de corrosion	x	x	x	x	
- Évolution des gaz	x	x		x	
Description du sol (O)					
- Couleur					x
- Nature					x
- Type					x
- Compression					x
- Pénétration des racines					x
- Humidité					x
Mesures (M,O)					
- Température atmosphérique	x	x		x	
- Pression atmosphérique	x	x		x	
- Couleur, odeur	x	x	x	x	x
- Goût	(x)		(x)		
- Turbidité	x	x	x	x	
- Profondeur visible		x		x	
- Matières sédimentables	x	x		x	
- Précipitation	x	x	x	x	
- Valeur du pH	x	x	x	x	x
- Potentiel rédox	x	x	x	x	
- Conductivité électrique	x	x	x	x	x
- Oxygène	x	x	x		
- Chlore			x		
- Dioxyde de carbone	x		x		
- Agression	x	(x)	x	(x)	

M = mesure
O = observation
C = carte

3.7.1.1.1 Examen des propriétés organoleptiques

L'examen des propriétés organoleptiques devrait être effectué au cours de l'échantillonnage, car des altérations de l'échantillon peuvent se produire lors du transport et du stockage. Cet examen porte sur l'odeur, le goût, la transparence, la turbidité, et la coloration. L'étude de l'odeur, de la couleur et de la consistance des échantillons de sol devraient être faites en frottant l'échantillon humide entre les doigts.

L'*odeur* est examinée aussitôt après l'échantillonnage. La force et les types d'odeur peuvent être désignés comme suit:

Force de l'odeur: très faible, faible, nette, forte et très forte;

Type d'odeur: terreuse, de mousse, de tourbe, de moisi, putride, évocatrice du fumier, de poisson, aromatique, ou caractéristique d'une substance particulière.

L'épreuve qualitative consiste à sentir une bouteille à demi remplie, préalablement agitée.

La *couleur* peut être étudiée en examinant l'échantillon à la lumière du jour. Elle sera désignée comme suit: incolore, couleur très faible, couleur faible et forte. Le caractère général de la couleur est également relevé.

L'examen du *goût* n'est effectué que si l'on est certain que l'échantillon est exempt de bactéries pathogènes ou de substances polluantes. Les sensations gustatives peuvent être désignées comme suit: insipide, salé, amer, alcalin, aigre, astringent, métallique, répulsif. Les degrés du goût peuvent être différenciés par les termes «faible», «net» et «fort».

La *profondeur visible* de l'eau est définie comme la profondeur à laquelle un disque blanc déposé avec un fil ou une perche dans l'eau est tout juste visible. Jusqu'à 1 mètre, les valeurs sont données avec une précision du cm, et au delà du mètre avec une précision de 10 cm.

L'épreuve de la *turbidité* simple consiste à remplir aux deux tiers, avec l'eau échantillonnée, un récipient de verre d'un litre en agitant bien et en le comparant sur un fond noir puis blanc. Les degrés suivants de turbidité sont déterminés: clair, opalescent, faiblement turbide, fortement turbide, opaque.

3.7.1.1.2 Paramètres physico-chimiques

- a. Température
- b. Matières sédimentables

Les matières sédimentables peuvent se rencontrer dans certaines eaux de surface et dans les eaux usées non traitées. La détermination devrait être effectuée sur le terrain, immédiatement après l'échantillonnage, afin d'éviter les erreurs dues à la floculation. La méthode convient à la détermination des matières sédimentables dépassant 0,1 ml/l.

- c. Valeur du pH

La valeur du pH est le logarithme négatif de base 10 de l'activité de l'ion hydrogène (mol/l) et elle est égale à 7,0 dans l'eau pure (point neutre). Cette valeur change en présence d'acides et d'alcalis et avec l'hydrolyse de certains sels. Les sels de bases fortes et les acides faibles l'élèvent ou le diminuent. L'acidification du sol peut être due à l'hydrolyse des sels de fer ou d'aluminium, ou à la formation d'acide humique au cours de la dégradation de matières organiques.

Dans l'eau naturelle, le pH se situe habituellement entre 6,5 et 8,5. La présence de dioxyde de carbone libre ou d'humus abaisse le pH. La décalcification biogène des eaux de surface, qui se produit en présence d'un fort appauvrissement en CO₂ par les algues, peut provoquer une hausse du pH à environ 10.

d. Potentiel rédox

Comme les valeurs du pH, le potentiel rédox régit de nombreux processus chimiques dans l'eau. Dans les masses d'eau et les eaux usées, les processus anaérobies se caractérisent par de faibles potentiels rédox. L'oxygène pénètre les eaux de surface ou tranquilles par diffusion, ce qui crée un milieu aérobie dans la couche d'eau supérieure alors que, par suite du brassage médiocre, il peut se produire un milieu anaérobie dans les couches inférieures ou dans les sédiments. Le potentiel rédox mesure les processus concurrents de cession (réduction) et d'acceptation (oxydation) d'électrons.

e. Conductivité électrique

La conductivité électrique est un paramètre global pour les substances dissoutes, dissociées. Les résultats ne renseignent aucunement sur la nature des ions. La concentration de l'électrolyte dissous peut être calculée d'après la conductivité quand la composition ionique et les conductivités équivalentes sont connues. Lors de l'examen des sédiments, la conductivité renseigne sur la proportion de sels solubles et permet ainsi de savoir si le sédiment convient à l'utilisation agricole.

f. Oxygène

L'oxygène est indispensable à la survie de la plupart des organismes dans l'eau. Cela s'applique également aux voies métaboliques des bactéries et autres microorganismes qui sont responsables de la dégradation des polluants dans l'eau et utilisent l'oxygène accepteur d'électrons à cette fin. L'oxygène atteint l'eau par diffusion superficielle et par photosynthèse dans les algues et les végétaux submergés. Quand la croissance végétale est prolifique, comme lors de récentes efflorescences algales, il peut se produire une sursaturation en oxygène. Dans l'eau potable, une concentration d'oxygène d'au moins 4 mg/l est nécessaire pour prévenir la corrosion des canalisations qui la transportent. L'oxygène peut être déterminé par dosage ampérimétrique ou titrimétrique en recourant à la méthode de Winkler modifiée.

g. Chlore

Le chlore est utilisé comme désinfectant pour traiter l'eau destinée à la boisson, l'eau de piscine et, dans des cas particuliers, les eaux usées. Le chlore sous forme de chlore élémentaire dissous, d'acide hypochloreux et de ions d'hypochlorite est dit «chlore non lié». Les composés chlorés qui sont formés par réaction d'ions d'hypochlorite avec des composés d'ammonium ou des composés organiques contenant des groupements aminés sont dits «chlore lié». Les uns et les autres sont connus comme «chlore actif», le chlore non lié étant l'agent oxydant le plus puissant. Le chlore actif devrait être déterminé à chaque stage du traitement de l'eau destinée à la boisson, tant dans les canalisations qu'aux points de consommation en vue de garantir une eau irréprochable au plan bactériologique. Une teneur de 0,2 à 0,5 mg/l de chlore actif devrait être présente dans l'eau potable. Une méthode in situ de nature comparative et la méthode titrimétrique DPD (N,N-diéthyl-p-phénylènediamine, C₁₀H₁₆N) sont décrites ci-dessous.

3.7.1.2 Mesures en laboratoire

Les échantillons d'eau et d'eaux usées nécessitent généralement un prélèvement et un traitement très soigneux. Il est recommandé d'effectuer les analyses le plus tôt possible après le prélèvement des échantillons, afin d'éviter une altération des résultats. Dans certains échantillons, les métaux lourds peuvent être complexés à des degrés variables en substances humiques. En pareil cas, il est recommandé que de l'acide nitrique ou un

mélange d'acide nitrique – acide chlorhydrique (à raison de 3 pour 1) soit additionné à l'échantillon. Le volume devrait alors être soigneusement réduit par évaporation pour décomposer ces complexes, ce qui permet d'abaisser la limite de détection, à condition que des problèmes de matrice liées à la teneur accrue en sels ne se posent pas. Les métaux adsorbés sur des *particules en suspension* sont généralement cooxydés et amenés à l'état de solution par ce type de traitement. Il convient de préciser si l'échantillon a été goûté à l'état originel, ou s'il a été homogénéisé, *décanté*, centrifugé ou filtré. Un agitateur magnétique doit être utilisé pour l'homogénéisation de l'échantillon.

Dans les présentes lignes directrices, il est recommandé de mesurer les 23 paramètres chimiques dont les méthodes d'analyse sont évoquées ci-dessous.

3.7.1.2.1 Méthodes d'analyse chimique

a. Composés organohalogénés adsorbables (AOX)

Les hydrocarbures chlorés sont les composés organohalogénés les plus importants. Dans les eaux usées, en particulier celles qui sont d'origine industrielle, des concentrations supérieures à 1 mg/l ne sont pas rares. Certains composés organohalogénés sont rejetés directement dans des masses d'eau ou des eaux usées. La méthode d'analyse repose sur l'adsorption des composés organohalogénés sur le charbon actif.

b. Ammonium

Les ions ammonium peuvent être formés dans l'eau et les sédiments par dégradation microbienne de composés organiques contenant de l'azote et par réduction de nitrates dans des conditions définies. Des concentrations d'ammonium importantes atteignant jusqu'à 50 mg/l sont présentes dans les eaux usées domestiques et des concentrations très élevées atteignant 1000 mg/l le sont dans l'eau s'écoulant par filtration des décharges.

c. Demande biochimique en oxygène

Pour la mesure de la DBO₅, on utilise temps de réaction de 5 jours. Dans la méthode par dilution, l'échantillon est traité à l'eau saturée en oxygène. Des systèmes de mesure manométriques sont disponibles sur le marché et donnent des résultats utiles. Il n'est pas recommandé d'extrapoler les résultats obtenus pour une période d'incubation donnée à des périodes de durée différente, sauf sous des restrictions considérables.

d. Calcium et magnésium

Les ions calcium et magnésium sont présents dans toutes les eaux naturelles et sont souvent cités comme cause de dureté. Ces deux éléments peuvent être déterminés par la méthode compleximétrique.

e. Chlore

Le chlore est présent dans toutes les eaux naturelles à des concentrations extrêmement variables en fonction des conditions géochimiques. Des concentrations très élevées sont présentes dans l'eau à proximité des dépôts de sels. De fortes quantités de chlore atteignent les eaux usées par suite des rejets fécaux. La détermination volumétrique s'effectue au nitrate d'argent en utilisant le chromate de potassium comme indicateur d'effet final.

f. Chromates

Sels de l'acide chromique (H_2CrO_4), les chromates sont d'importants produits chimiques industriels. Lors de l'acidification de solutions contenant des chromates, ce sont les dischromates qui se forment en premier, puis, dans des conditions fortement acides, les polychromates. L'analyse est basée sur DIN 38 405, partie 24. Elle peut servir à déterminer des concentrations de Cr(VI) allant jusqu'à 3 mg/l. Le procédé comporte l'oxydation de la 1,5 – diphénylcarbazine en 1,5 –diphénylcarbazon, qui forme avec le chrome un complexe à coloration rouge.

g. Cyanures

Les cyanures sont utilisés dans certains procédés de fabrication industrielle au cours desquels ils peuvent être libérés. Ils peuvent gagner les eaux usées ou les masses d'eau à la suite d'accidents de pollution. La présence de cyanures dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau alimentaire est l'indice d'un rejet d'eau usées ou d'une infiltration à partir d'une décharge et elle devrait toujours donner lieu à investigation et à des mesures correctrices. Dans les eaux brutes destinées à être traitées pour servir d'eau alimentaire et dans l'eau alimentaire elle-même, les concentrations de cyanures peuvent ne pas dépasser 0,05 mg/l.

h. Fer

Dans des conditions anaérobies, la teneur en Fe^{2+} peut être de plusieurs mg/l, en particulier dans les eaux souterraines et les eaux usées, alors que dans la plupart des eaux de surface aérobie la concentration dépasse rarement 0,3 mg/l. Les ions Fe^{2+} sont oxydés assez rapidement par l'oxygène atmosphérique. Dans un premier temps, l'hydroxyde de fer (III) colloïdal de couleur jaune-brun est formé, lequel précipite sous forme d'hydroxyde brun. Le fer est un composé nocif de l'eau alimentaire, ainsi que de l'eau industrielle car l'hydroxyde de fer peut former des dépôts dans les canalisations et causer des problèmes quand il est utilisé à des concentrations plus fortes.

i. Fluorures

Les fluorures peuvent se rencontrer dans les eaux usées des usines d'aluminium, de céramique, de verre, d'émaux et de semi-conducteurs. Des concentrations accrues de fluorures peuvent être présentes dans certaines eaux souterraines par suite de la géologie de la zone. L'utilisation des fluorures dans l'eau alimentaires peut être cause d'une affection dite fluorose.

j. Carbone organique dissous (COD)

Le COD est la partie dissoute du carbone organique présente dans l'échantillon. En outre, l'eau contient habituellement des carbonates qui sont enlevés avant détermination ou déterminés séparément et soustraits de la quantité de carbone total obtenue.

k. Potassium

La concentration de potassium dans les eaux naturelles dépasse rarement 20 mg/l, alors que dans certaines eaux usées et notamment dans les eaux s'échappant par infiltration des décharges l'on peut déceler des concentrations très élevées, dépassant même le niveau du sodium.

I. Acide silicique

Le silicone se rencontre dans toutes les roches et sédiments. Les composés siliconés, tels que l'acide silicique, peuvent être dissous à partir de ces matières par les processus d'altération dus aux intempéries et gagner ainsi le cycle de l'eau. L'acide silicique peut être décelé sous forme dissoute, colloïdale ou en suspension et il n'est stable que sur une brève période à pH 3,2. Sinon, il est transformé par déshydratation en acide orthosilicique, puis en acide polysilicique et enfin en acide métasilicique. Sa solubilité diminue à mesure qu'augmentent la taille moléculaire et le degré de déshydratation.

m. Hydrocarbures

La contamination par les hydrocarbures peut se produire dans les eaux de surface et les eaux usées à la suite de certains accidents de pollution, de même que dans les eaux souterraines.. Selon le DIN 38409, une distinction est classiquement faite entre les éléments suivants: a) des substances lipophiles volatiles à point d'ébullition $>250^{\circ}$ C; b) toutes les substances qui peuvent être extraites dans le 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane ($C_2Cl_3F_3$) et qui subsistent après élimination des matières polaires; c) toutes les substances qui peuvent être extraites dans le 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane et qui peuvent être séparées directement par gravité. Les procédures ne renseignent généralement pas sur des catégories de constituants ou des composés individuels définis.

n. Cuivre

Dans les eaux naturelles inaltérées, la concentration de cuivre ne dépasse pas quelques $\mu\text{m/l}$. Dans les masses d'eau contaminées par du cuivre, des concentrations de 0,1 à 0,2 mg/l peuvent être toxiques pour des organismes aquatiques inférieurs. Des concentrations plus élevées dans l'eau alimentaire résultent généralement de la corrosion de canalisations en cuivre.

o. Sodium

Le sodium est l'un des principaux constituants de nombreuses eaux naturelles et il est décelé à concentrations élevées dans les eaux usées domestiques, certaines eaux usées industrielles, les eaux s'échappant par infiltration des décharges ainsi que dans l'eau de mer. Des concentrations détectables se rencontrent également dans les eaux de pluie en fonction de la distance à la côte. Dans les sédiments des régions arides, la teneur en ions sodium joue un rôle important dans le problème de la salinité excessive.

p. Nitrates

Les nitrates se rencontrent dans les eaux naturelles à des concentrations comprises entre 1 et 10 mg/l. Des concentrations plus élevées indiquent souvent les effets des engrais azotés puisque les ions nitrate ne sont que médiocrement adsorbés dans le sol et gagnent facilement les eaux souterraines. Des concentrations de nitrates sont décelées dans les effluents de stations d'épuration modernes du fait que l'azote ammoniacal est partiellement ou complètement nitrifié par des processus microbiologiques. Cependant, les teneurs en nitrates des eaux usées non traitées sont faibles.

q. Indice phénol

Les phénols sont décelés en petites quantités dans les eaux naturelles car, comme constituants des végétaux, ils sont libérés au cours des processus de dégradation et d'humification. Certains types d'eaux usées industrielles non traitées contiennent des

concentrations considérables de phénols. La toxicité des phénols dépend de la nature et de la disposition des groupes fonctionnels dans la molécule

r. Composés phosphorés

Les eaux naturelle inaltérées contiennent pour la plupart du phosphore total à des concentrations inférieures à 0,1 mg/l. Mais les eaux de surface contaminées contiennent des concentrations de phosphore plus élevées en raison du rejet d'eaux usées et du lessivage des résidus d'engrais dans les champs. Un excédent de phosphore dans des masses d'eau calmes entraîne souvent des phénomènes d'eutrophisation, d'où une baisse des concentrations d'oxygène et des problèmes de traitement de l'eau. Les composés phosphorés sont adsorbés sur les particules du sol si bien que le danger d'infiltration dans les couches plus profondes de ce sol ou même dans l'eau souterraine est relativement faible.

s. Volume de boue et indice de boue

Le volume de boue et l'indice de boue sont deux paramètres importants pour la caractérisation des boues d'épuration, principalement des boues activées. Le volume de boue se définit comme le volume en ml du mélange eau – boue du bassin d'activation d'une station d'épuration, après un temps de décantation de 30 mn.

t. Métaux lourds déterminés au moyen de la spectroscopie d'absorption atomique (AAS)

Des métaux lourds sont habituellement présents dans l'eau et le sol en très petites concentrations par suite du contact avec certains minéraux. Les concentrations peuvent augmenter considérablement en raison des activités humaines, donnant lieu à des effets toxiques sur les organismes. Par conséquent, les réglementations visant à protéger les masses d'eau et les sols prescrivent des valeurs seuils pour les métaux lourds.

u. Sulfates

Les ions sulfate se trouvent dans les eaux naturelles inaltérées à des niveaux inférieurs ou égaux à 50 mg/l, bien que des concentrations atteignant ou dépassant 1000 mg/l puissent se rencontrer dans l'eau en contact avec certaines formations géologiques. Dans les eaux des nappes aquifères anaérobies, les concentrations sont habituellement faibles alors que celles d'acide sulfhydrique sont plus élevées par suite de la réduction des sulfates. Les masses d'eau contaminées et les eaux usées ont normalement de fortes concentrations de sulfates en raison le plus souvent de rejets industriels, de décharges ou d'engrais.

v. Agents tensioactifs

Les agents tensioactifs sont des substances de synthèse actives en surface qui se composent généralement d'un mélange de divers composés isomères ou homologues. La molécule tensioactive possède toujours un ou plusieurs groupes hydrophobes et hydrophiles. Les premiers confèrent à la molécule ses propriétés tensioactives et les deuxièmes un certain degré de solubilité dans l'eau. Selon la nature de la formation des ions, on peut faire la différence entre agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères. Les agents tensioactifs sont utilisés comme produits ménagers et dans l'industrie.

w. Zinc

Le zinc est présent dans les eaux naturelles jusqu'à des concentrations de 50 µg/l. Des concentrations plus fortes dans les canalisations d'eau sont en général dues à la corrosion de l'acier galvanisé. Au bout d'une longue période, il n'est pas rare de relever des concentrations atteignant 5 mg/l. La contamination par le zinc peut se produire dans les masses d'eau à la suite de rejets d'eaux usées. Des concentrations dépassant 0,5 mg/l sont toxiques pour certaines espèces de poisson.

3.7.1.2.2 *Méthodes d'analyse microbiologique*

La surveillance des eaux potables, industrielles, de baignade et autres est réalisée au moyen d'épreuves microbiologiques sur l'eau. Ces épreuves comportent la numération totale des organismes virulent et l'identification d'organismes spéciaux qui sont l'indice d'une contamination suspecte au plan sanitaire ou qui sont eux-mêmes des agents pathogènes. Les espèces Salmonella, Shigella et Escherichia, les bactéries dites coliformes et les espèces Proteus, Yersinia et Erwinia appartiennent à cette famille. Dans les épreuves microbiologiques sur l'eau, ce sont d'abord ces bactéries que l'on recherche. En outre, les oeufs de divers parasites peuvent être présents dans l'eau..

3.7.2 Sédiments et matières en suspension

Les sédiments sont un terme général qui est utilisé pour désigner les matières en suspension et ayant déposé.

3.7.2.1 Analyse chimique

Se reporter au paragraphe 3.7.1.2 pour l'analyse chimique des matières en suspension.

3.7.2.2 Analyse physique

Les méthodes et procédures consacrées en laboratoire pour déterminer la concentration de sédiments du mélange eau – sédiment, la distribution granulométrique, le poids spécifique et l'unité de masse des sédiments déposés sont indispensables à la mesure des propriétés physiques requises pour calculer les taux et quantités de rejet et d'accumulation des sédiments.

3.7.2.2.1 *Concentration de sédiment*

Bien que la quantité et le caractère des sédiments dans un échantillon puissent varier dans une gamme de concentrations et de dimensions des particules, les échantillons de sédiments en suspension dépassent rarement 50 000 g/m³ ou contiennent des particules plus grosses que le gravier fin (4.0 mm); ils contiennent en général une quantité importante de vase et d'argile. Il est plus facile et commode de travailler avec la masse des échantillons qu'avec leur volume; par conséquent, la concentration est normalement déterminée comme le rapport de la masse de sédiment sec et de la masse du mélange eau – sédiment, et elle est établie au laboratoire en parties par million (ppm). La concentration de sédiment devrait en général être exprimée en grammes par mètre cube, bien que l'on ait parfois recours aux milligrammes par litre. La conversion des parties par million en grammes par mètre cube ou en milligrammes par litre s'effectue aisément. Il est recommandé de communiquer les données en arrondissant au g/m³ le plus près pour les concentrations jusqu'à 1 000 g/m³ et à 3 chiffres significatifs pour les concentrations au delà. Des procédures spéciales devraient être adoptées s'il est souhaitable de déterminer les concentrations en arrondissant au 0,1 g/m³ le plus près.

L'évaporation et la filtration sont les méthodes les plus fréquemment utilisées pour déterminer la concentration de sédiment. De nombreux laboratoires devraient être en mesure d'utiliser les deux méthodes. La méthode par filtration est plus rapide si la quantité de sédiment de l'échantillon est faible et/ou d'une granulométrie relativement grossière. Quand le creuset de Gooch est utilisé avec un filtre approprié, il est nécessaire de procéder à une correction pour tenir compte des solides dissous. Les procédures de laboratoire pour les deux méthodes sont bien documentées.

3.8 Écoaudit

Depuis avril 1995, des sociétés commerciales - y compris des laboratoires - des pays de la CE peuvent se soumettre à un écoaudit facultatif sur la base du règlement sur l'écoaudit de juillet 1993. Cet audit a pour but:

- de mettre en place un système de gestion environnementale
- une autosurveillance dans le cadre d'audits réguliers
- une communication externe par le biais d'une déclaration environnementale
- une surveillance externe par des évaluateurs environnementaux.

L'audit comprend les stades suivants:

- un programme de tests environnementaux
- un renforcement du matériel de protection de l'environnement
- des opérations de vérification des impacts sur l'environnement
- une déclaration environnementale
- une certification.

Le premier test environnemental consiste à enregistrer l'état effectif et a pour but de créer une base de données solides sur tous les processus en rapport avec l'environnement dans le laboratoire. Le matériel technique, les bilans-matières et les autorisations indispensables sont consignés, subdivisés selon les compartiments «eau», «sédiments» et «air», et les relevés établis sous forme de documentation disponible. Les fonctions des infrastructures et des installations d'élimination des déchets sont vérifiées et analysées.

Sur cette base, le matériel de protection de l'environnement est développé. En dehors de ses aspects techniques et liés aux produits, l'organisation d'ensemble est incluse. La documentation concernant le matériel est publiée sous forme d'un manuel environnemental.

Dans le test d'exploitation environnementale, qui constitue l'audit proprement dit, le matériel de protection de l'environnement est testé et évalué régulièrement et systématiquement. Les buts et le programme environnementaux de la société sont mis à jour et des mesures sont proposées pour le développement ultérieur du système de gestion environnementale.

Par la déclaration environnementale, le grand public est informé, par exemple, des aspects concernant la protection de l'environnement des activités de la société. Un récapitulatif de la consommation de matières premières, d'énergie et d'eau, des émissions de polluants et de la production de déchets complète les données.

Un évaluateur environnemental indépendant habilité procède à la certification de la société. Il vérifie le contenu de la déclaration environnementale et le respect des

prescriptions du règlement CE. Après l'octroi de la certification, la société reçoit le code de l'écoaudit et elle est inscrite sur la liste des sociétés auditées. Cette liste est publiée une fois par an dans le Journal officiel des Communautés européennes.

4. ASSURANCE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

4.1 Généralités

Des mesures de contrôle de la qualité doivent toujours faire partie du travail d'analyse. Le principe de base devrait être que les mesures soient aussi complètes, plausibles et exactes que possible, ou du moins interprétables. Seuls les résultats analytiques ayant une exactitude et une précision vérifiables peuvent être comparés.

Les mesures effectuées sur des «échantillons identiques» diffèrent fréquemment. Par conséquent, tous les facteurs externes influant sur les résultats doivent être pris en compte pour éviter des erreurs significatives aux divers stades des procédures d'essai. La figure 4.1 représente les problèmes rencontrés dans l'appréciation et la vérification des erreurs de mesure. Deux types d'erreur peuvent être relevés: erreurs systématiques et erreurs aléatoires. L'échantillonnage, la conservation, le transport et le stockage des échantillons, la préparation et le traitement des échantillons, les mesures, l'évaluation des données et la notification des résultats des épreuves réalisées constituent les étapes d'une procédure d'essai dans un système d'assurance qualité analytique.

4.2 Mise en œuvre de l'assurance qualité analytique

La mise en œuvre de l'assurance qualité analytique comporte les éléments suivants:

- **Optimisation des ressources en personnel.** Les conditions suivantes devraient être réunies dans la réalisation des essais: engagement d'un personnel dûment qualifié, le responsable de l'essai devrait être qualifié au niveau universitaire; tous les collaborateurs réalisant le test devraient être motivés pour ce qui touche à leur tâches et à leurs obligations et bénéficier de perspectives de poursuite de leur formation.
- **Optimisation du matériel technique:** le matériel technique destiné à un essai devrait être adapté au problème étudié et de qualité satisfaisante. Il conviendrait de veiller en particulier à la facilité de maniement, aux possibilités de failles, au champ d'application et à la sensibilité. De plus, tous les aménagements et changements appropriés de l'élimination des déchets devraient être faite conformément aux règlements et être garantie.
- **Sélection de procédures d'essai pour la question qui pose problème:** il conviendrait d'attester si la procédure d'essai convient au problème et est suffisamment sensible. L'erreur totale maximale tolérable du processus devrait être estimée. Pour cette estimation, il est tenu compte de l'erreur aléatoire, qui nuit à la précision du processus, et l'erreur systématique, qui nuit à son exactitude (voir figure 4.1).
- **Détermination des paramètres de la procédure d'essai appliquée:** au cours des analyses de routine, les constituants chimiques des échantillons de référence et des échantillons effectifs doivent être déterminés. Les processus utilisés, y compris les éventuelles modifications, devraient être relevés avec les constituants calculés, à savoir *le taux de récupération, l'écart type de la reproductibilité, le coefficient de variation de la reproductibilité, l'écart type de la répétitivité et le coefficient de variation de la répétitivité.* Les définitions de ces paramètres peuvent être retrouvées dans DIN 38402, partie 42. Les méthodes de chimie analytique nécessitent des procédures d'étalonnage. Dans les cas les plus simples, les valeurs des concentrations de solutions étalons et les mesures

correspondantes peuvent être tracées sur un graphique. Pour un modèle de régression linéaire, trois postulats doivent être satisfaits: *linéarité sur un large intervalle*; *stabilité de la variation des valeurs mesurées sur l'ensemble de l'intervalle*; et *distribution normale des données*. La fonction d'étalonnage est, en pareil cas:

$$y = a + b \cdot x \quad (5.1)$$

où: a est la valeur zéro calculée et b le gradient de la fonction d'étalonnage (représentant la sensibilité de la mesure technique), qui décrit le plus petit écart possible de tous les points de données par rapport à la fonction linéaire.

La fonction d'étalonnage effective se situe dans un intervalle de confiance, lequel dépend de l'écart des points d'étalonnage par rapport à la courbe (*écart type résiduel* s_y) et du gradient b de la fonction d'étalonnage. Un paramètre qui montre clairement la qualité de la fonction d'étalonnage est l'écart type méthodologique s_m , qui est calculé d'après:

$$s_m = s_y / b \quad (5.2)$$

La valeur de s_m doit servir à comparer différentes procédures analytiques sur le même intervalle de travail et avec le même nombre de points d'étalonnage. Il convient d'employer le test F pour la comparaison numérique des valeurs de s_y .

Chaque solution étalon doit être envisagée en recourant à la même procédure analytique que l'échantillon effectif. Comme demande minimale de contrôle de la qualité de base, il est conseillé de procéder à des déterminations simples ou doubles sur plusieurs jours successifs. Il convient d'inclure dans ces déterminations: *des valeurs de blanc*; *de solutions étalons avec des concentrations élevées et faibles dans l'intervalle de travail*; *des échantillons réels*; et *des échantillons réels après ajout*.

Les observations devraient être relevées sur une période de 10 à 20 jours. La stabilité du système est alors testée en calculant: *l'écart type au sein du lot* (s_w) et *l'écart type entre les lots* (s_b). Les valeurs de s_w et s_b sont alors comparées au moyen du test F à un niveau préalablement fixé (par ex., 95%). C'est seulement quand ce test met en évidence une différence significative entre s_w et s_b qu'un étalonnage séparé doit être effectué pour chaque lot.

- **Application de procédures d'assurance qualité interne**
- **Participation à des procédures d'assurance qualité externe:** la participation régulière à des essais nationaux et internationaux collectifs avec des échantillons de synthèse de teneur connue ou avec des échantillons réels de teneur inconnue est importante. Avec ces derniers, il faut toujours compter avec des erreurs dues à la matrice. Les résultats des essais collectifs sont habituellement consignés par les superviseurs du test et mis à la disposition des participants, souvent avec des recommandations appropriées.
- **Évaluation et documentation des procédures d'assurance qualité utilisées:** les procédures d'assurance qualité utilisées avec le test devraient être consignées en détail (par ex., dans un manuel de l'assurance qualité analytique). Ces relevés devraient être mis à la disposition des parties intéressées sur demande (clients, organisations de surveillance nationales, ou autres services au sein d'une importante société). Des procédures d'assurance qualité insuffisamment documentées ou celles qui ne sont effectuées qu'à des intervalles irréguliers sont de peu de valeur.

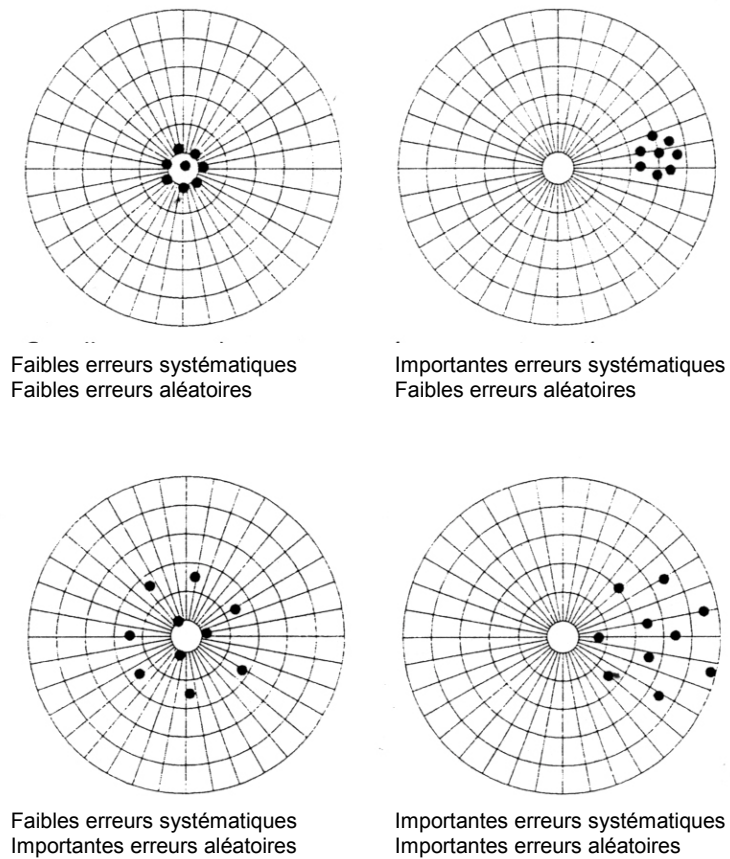


Figure 4.1: Différents types d'erreur dans les mesures de laboratoire

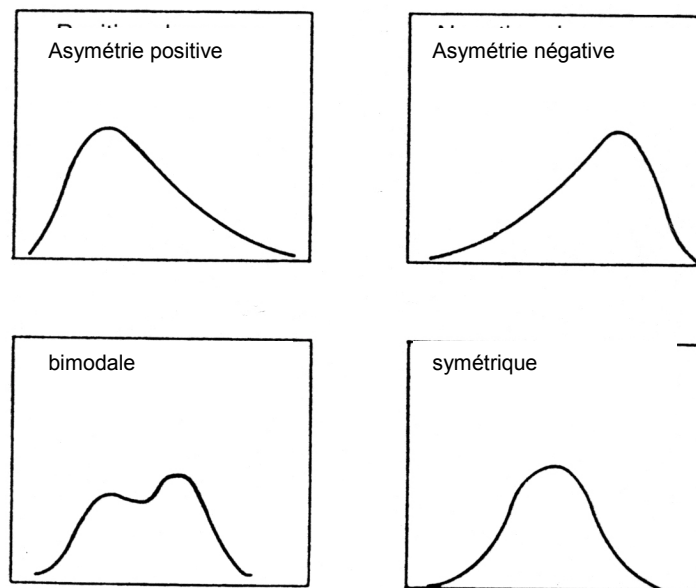


Figure 4.2: Courbes de distribution obtenues lors de l'évaluation de données-sources sur l'eau en fonction du temps

4.3 Tests statistiques

Chaque fois qu'une analyse est répétée sur un même échantillon homogène, l'on n'obtient pas des résultats analytiques identiques mais toute une série de résultats dont la distribution peut être représentée par un histogramme. Si un nombre satisfaisant de ces mesures est disponible, une courbe de distribution peut être établie, qui est souvent une courbe de Gauss normale. Cette courbe représente la relation entre la valeur numérique d'un résultat analytique et la probabilité de survenue. *L'erreur relative* ou *coefficient de variation* est exprimé par la formule suivante:

$$V = \frac{(m/x)}{s} 100\% \quad (5.3)$$

où : m est la moyenne et s l'écart type.

Mais on ne s'attend pas toujours à des données distribuées normalement. D'autres courbes de distribution peuvent apparaître, en particulier dans l'évaluation des données sur l'origine de l'eau en fonction du temps (par ex., les analyses de la qualité de l'eau fluviale portant sur des échantillons provenant d'eaux de crue) ou dans la mesure du même échantillon par divers laboratoires au cours de essais collectifs (figure 4.2). Un coefficient de variation V d'une valeur > 100% indique que les données ne suivent pas la distribution normale. De pareils résultats révèlent l'absence de populations statistiques compatibles (par ex., plus d'un type d'eau) ou d'erreurs de mesure systématiques. Dans ces cas, les différents ensembles de données doivent être soumis à des tests statistiques séparés, car sinon les valeurs de la moyenne et de l'écart type conduiront à des conclusions inadéquates (voir figure 4.3). Dans cet exemple, deux populations existent, puisque depuis 1981 des valeurs notablement plus élevées ont été observées. La courbe continue représente les valeurs moyennes, chacune étant calculée sur la base de cinq mesures distinctes.

Il convient aussi de prêter une attention particulière aux tendances dans les procédures d'interprétation des données. Sur la figure 4.4, les graphiques (a) et (b) présentent la même moyenne et le même écart type, bien que les mesures en (a) suivent une variation périodique et en (b) une tendance. On peut soutenir sans conteste que l'on ne saurait négliger l'appui complémentaire de graphiques et autres méthodes d'évaluation statistiques.

Avant le traitement des données expérimentales, des valeurs extrêmes ou périphériques doivent être classées et, si nécessaire, écartées, puisque la plupart des techniques statistiques appellent une distribution normale. Les tests statistiques permettent de clarifier objectivement ces situations. En d'autres termes, les paramètres des tests sont calculés au moyen d'équations consacrées et peuvent être comparés avec les valeurs publiées en tableaux. Des tests importants, comme le test F, le test t et le test valeurs périphérique sont décrits dans la littérature statistique spécialisée. Depuis un certain temps, des progiciels statistiques efficaces sont disponibles sur le marché et permettent de traiter tous les types de données. Celles-ci peuvent être stockées sous un format appartenant au même système ou transférées à d'autres formats, comme Excel ou dBase. D'autres formats permettent d'étendre les données à d'autres applications. Un grand nombre de processus statistiques simples et variés et de représentations graphiques sont également disponibles sur le marché. Des progiciels statistiques complexes de ce type comprennent SPSS, STATISTICA, SYSTAT et UNISTAT.

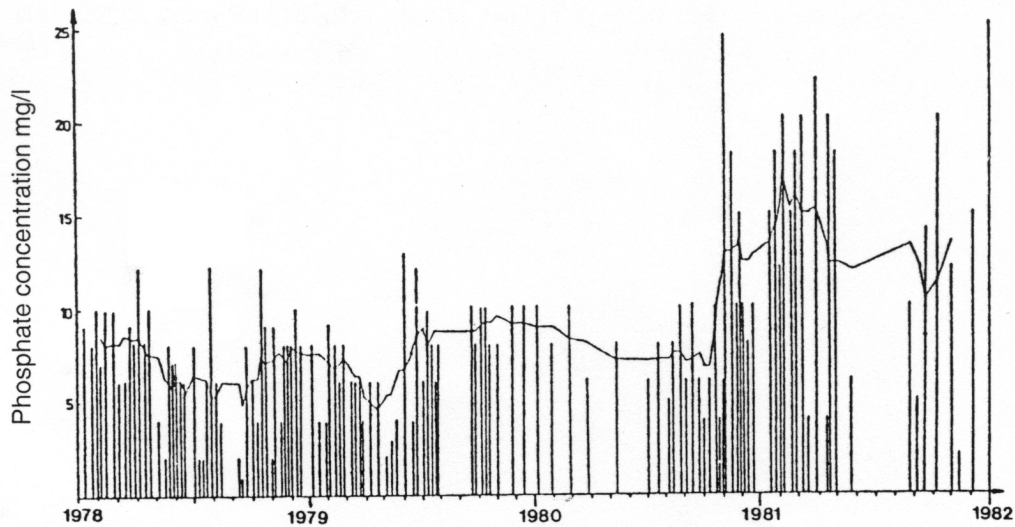


Figure 4.3: Séries chronologiques de la concentration de phosphate dans un cours d'eau grec

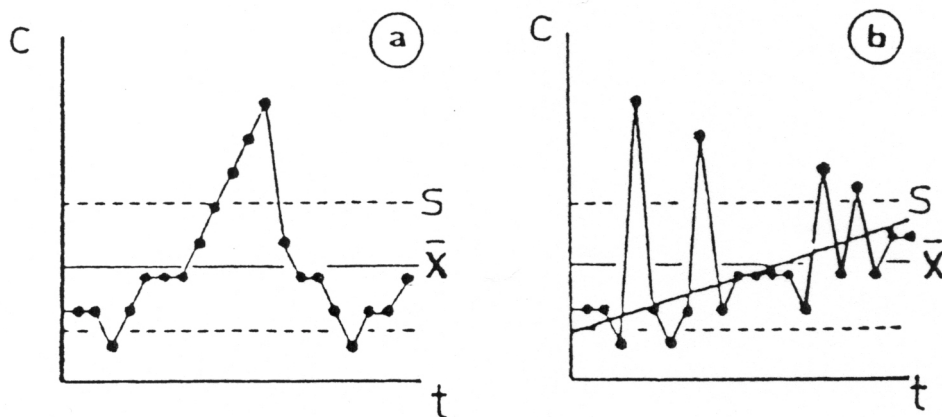


Figure 4.4: Série chronologique de la concentration d'un constituant chimique spécifique dans l'eau superficielle: (a) concentration cyclique et (b) concentration tendancielle.

4.4 Systèmes d'assurance qualité

La série de normes européennes EN 45000 (1989)

Des spécialistes de la Communauté européenne (CE) ont établi la série de normes EN 45000 (y compris le système DIN EN 45000). Pour les organismes réalisant ces tests, comme les laboratoires, ils fournissent des critères sous forme d'un cadre d'audit, qui doivent être remplis pour obtenir une déclaration de compétence technique par accréditation. Ces critères sont valables pour l'exploitation de laboratoires d'analyses (EN 45001), leur évaluation (EN 45002) et pour les autorités qui accréditent les laboratoires d'analyses (En

45003) et certifient les produits (EN 45011), le système d'assurance qualité (EN 45012) et le personnel (EN 45013).

La première démarche pour un laboratoire consiste à faire une demande auprès d'une autorité d'accréditation agréée afin de remplir les critères de la série DIN EN 45001. Le laboratoire ne peut être accrédité qu'après avoir été examiné avec succès par l'autorité d'accréditation. Une partie de l'accréditation comporte la vérification périodique de l'utilisation correcte des procédures d'assurance qualité.

Le système de normes internationales ISO 9000 (1994)

Les sociétés, entreprises, organisations et les services officiels eux-même produisent des produits matériels et non matériels. Pour que ces produits soient économiques et de haute qualité, un système d'assurance qualité est requis. La série ISO 9000 fournit un cadre, et celui-ci est conçu pour être si général qu'il peut s'appliquer à une très large gamme d'organisations. L'élément central de ce cadre, qui porte sur la gestion de la qualité, sur les divers aspects du système d'assurance qualité, et sur les stades de vérification de l'assurance qualité, est l'entreprise et non le laboratoire.

Pour rester compétitives, les entreprises visent à obtenir la certification, qui établit que leur développement et leur production s'effectuent selon les normes de qualité d'ISO 9000. Une autorité indépendante en fait le contrôle et peut intégrer le laboratoire d'une entreprise, en fonction de l'étendue prévue de la certification. Dans ce cas, le laboratoire doit satisfaire aux conditions d'assurance qualité stipulées en outre dans la norme.

Si le laboratoire souhaite effectuer le travail pour un client extérieur, ce sont les critères de la série EN 45001 qui doivent être remplis.

5. CRITÈRES DE CONCEPTION DE LA SURVEILLANCE D'ALERTE PRÉCOCE

Les objectifs d'une surveillance d'alerte précoce doivent être les suivants:

- *Avertissement et alerte* en cas de pollution accidentelle rendant l'eau fluviale impropre ou préjudiciable à une utilisation spécifique (par ex., préparation d'eau potable)
- *Signalement* d'accidents de pollution fluviale, sous forme de surveillance continue, afin d'identifier et de repérer les "événements fâcheux" entraînant une détérioration de la qualité de l'eau.

Les critères de conception des stations d'alerte précoce doivent être:

- Quand il se produit un fait nocif et toxique, une alerte devrait être déclenchée et une assortment de paramètres devraient être mesurés et faire l'objet d'un enregistrement chronologique automatique, ce qui, depuis quinze ans, a contribué à privilégier la mise au point de nouvelles méthodes associant des systèmes d'alerte précoce chimiques et biologiques.
- En bonne logique, aucune trace de pollution ne devrait être négligée. Les fréquences d'échantillonnage devraient être telles qu'aucune pollution ne passe inaperçue. Ainsi, le système devrait fonctionner 24 h sur 24 et sept jours sur sept. Au demeurant, il est ressorti d'évaluations de situations critiques dans des fleuves comme le Danube et le Rhin qu'une fréquence minimale d'échantillonnage doit être de l'ordre de deux fois par jour.
- L'alarme doit avoir lieu à temps; le temps de réaction à l'alarme devrait être plus court que le temps de transit de la pollution dans le fleuve.

Toutes les stations de surveillance de l'eau fluviale devraient être équipées d'un système fiable d'enregistrement automatique et de traitement des données avec des options de communication avancée. L'expérience a montré que de petits dispositifs portables à faible consommation de courant et conçus pour de longues périodes d'utilisation sans surveillance, peuvent contribuer à maintenir les coûts d'exploitation à un niveau bas en envisageant des installations sans personnel. Les systèmes proposés devraient avoir une infrastructure ouverte et être assez souples pour s'adapter aux avancées de l'informatique et offrir la plus large compatibilité possible avec la majorité des instruments de mesure et d'analyse.

Au plan fonctionnel, le système devrait permettre d'effectuer une surveillance continue de tous les paramètres mesurés et de réaliser des calculs complexes pour obtenir les tendances des données nécessaires pour les alarmes et messages d'alerte avancée. Les conditions d'alerte devraient être définies par les utilisateurs (ou utilisateurs habilités) à partir d'un ordinateur à distance. Il conviendrait de veiller tout particulièrement à assurer la plus large connectivité (PSTN, GSM, Inmarsat etc) avec les réseaux de télécommunication, ce qui pourrait s'avérer d'une très grande importance puisque les sites se prêtant à la surveillance ont souvent tendance à être éloignés des zones peuplées, avec un accès limité, voire totalement impossible, aux PSTN. Une vaste gamme de méthodes de notification d'alarme ou d'alerte précoce sont recommandées afin d'obtenir le maximum de compatibilité avec les appareils de télécommunication se trouvant dans les centres de recherche, les instituts nationaux, les universités, etc. Ces méthodes devraient comporter des technologies du type fax, SMS, courriel, et utiliser des stratégies de listes de destinataires multiples en veillant ainsi à ce que les notifications d'alarme importantes reçoivent toute l'attention voulue.

Un aspect majeur de ce système est la possibilité d'être relié à toute une série d'instruments de mesure et d'analyse. La plupart de ceux-ci ont une interface séquentielle et, par conséquent, l'enregistreur automatique de données devrait pouvoir communiquer par le biais du protocole séquentiel du vendeur tout en fournissant au moins une douzaine d'apports pour l'interface de voltage (± 100 mV, ± 1 V, ± 5 V, ± 10 V etc) et de courant standard (0 – 20 mA, 4 – 20 mA etc).

Bien que les conditions d'enregistrement automatique de données types ne nécessitent pas très courtes périodes d'échantillonnage, les chercheurs et scientifiques dans ce domaine souhaitent obtenir un ensemble plus détaillé de données, et l'expérience récente dans ce domaine montre que des périodes de l'ordre de une (1) heure sont plus appropriées. Après tout, les avancées en matériel informatique sont telles que la capacité de mémoire d'un enregistreur automatique de données à modem de petite taille suffit aux données de presque une année aux voltages et courants susmentionnés. Tous les fichiers log devraient être conservés sous format ASCII en sorte que les scientifiques puissent facilement les traiter au moyen de tableurs.

6. RÉFÉRENCES

- American Public Health Association (ed.) (1989): Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. APHA, Washington D.C.
- American Water Works Association (ed.) (1997): Water Treatment Plant Design. Mc Graw Hill, New York.
- ASTM (ed.) (1991): Annual Book of ASTM Standards, Section 11: Water and Environmental Technology. ASTM, Philadelphia.
- Atlas R.M. (1996): Handbook of Media for Environmental Microbiology. CRC Press, Boca Raton (USA).
- Bock R. (1979): Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry. International Textbook Company, London.

- Cheeseman R., A. Wilson (1978): Manual on Analytical Quality – Control for the Water Industry. Water Research Centre, Stevenage (UK).
- Cironi, R., Ioannilli E. and Vitaly R. (1995): assessment of effects of coastal power plants on marine biological resources in Italy. In Coastal Ocean Spave Ut
- Environmental Protection Agency (ed.) (1979): Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. EPA, Cincinnati.
- FAO/UNESCO (ed) (1973): Irrigation, Drainage and Salinity. FAO, Paris.
- Fresenius W., K. E. Quentin, W. Schneider (eds.) (1988): Water Analysis. Springer, Berlin.
- Hutton L. (1983): Field Testing of Water in Developing Countries. Water Research Centre, Medmenham.
- Lardicci C., Rossi F. and Maltagliati F. (1999): Detection of Thermal Pollution: Variability of Benthic Communities at Two Different Spatial Scales in an Area Influenced by a Coastal Power Station. Springer, Britain.
- Programme des Nations Unies pour l'environnement - Plan d'action pour la Méditerranéen - Programme MED POL. (1999): Programme d'actions stratégiques visant à combattre la pollution due à des activités menées à terre. Athènes.
- Suess M. (WHO) (ed.) (1982): Examination of Water for Pollution Control. Vol. 1 – 3. Pergamon Press, Oxford.
- Stumm W., J. Morgan (1996): Aquatic Chemistry. 3rd Ed. Wiley, New York.
- UN/ECE Task Force on Monitoring & Assessment (1992): Current Practices in Monitoring and Assessment of Rivers and Lakes. Helsinki.
- UN/ECE Task Force on Monitoring & Assessment (1992): State of the Art on Monitoring and Assessment of Rivers. Helsinki.
- Weast R. (ed.) (1990). Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Co., Cleveland.
- World Health Organisation (1989): Disinfection of Rural and Small Community Water Supplies. WHO, Copenhagen.