



**UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME
MEDITERRANEAN ACTION PLAN**



MED POL

**GUIDELINES FOR
RIVER (INCLUDING ESTUARIES) POLLUTION MONITORING
PROGRAMME FOR THE MEDITERRANEAN REGION**

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



MAP Technical Reports Series No. 151

UNEP/MAP
Athens, 2004

Note: The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of UNEP/MAP concerning the legal status of any State, Territory, city or area, or of its authorities, or concerning the delimitation of their frontiers or boundaries.

This document was prepared within the GEF Project "Determination of priority actions for the further elaboration and implementation of the Strategic Action Programme for the Mediterranean Sea", under the coordination of Mr. Ante Baric, Ph.D., Project Manager.

Responsibility for the concept and preparation of this document was entrusted to MED POL (Dr. Fouad Abousamra, Ph.D, MED POL Programme Officer).

Mr. Panagiotis Karakatsoulis, Ph.D. has prepared the first draft of chapters 1,2,3,4,5, and Mr. Wolfgang Ludwig, Ph.D prepared chapter 6 of the document which was reviewed and updated by the MED POL staff members. The revised draft document was sent to the countries for comments and it was reviewed by a meeting of governmental designated experts.. The revised document was approved by the meeting of MED POL National Co-ordinators, San Gemini (Italy) 27-30 May 2003.

© 2004 United Nations Environment Programme/Mediterranean Action Plan (UNEP/MAP)
P.O. Box 18019, Athens, Greece.

ISSN 1011-7148 paper. ISSN 1810-6218 online

This publication may be reproduced in whole or in part and in any form for educational or non-profit purposes without special permission from the copyright holder, provided acknowledgement of the source is made. UNEP/MAP would appreciate receiving a copy of any publication that uses this publication as a source.

This publication cannot be used for resale or for any other commercial purpose whatsoever without permission in writing from UNEP/MAP.

For bibliographic purposes this volume may be cited as:

UNEP/MAP/MED POL: Guidelines for river (including estuaries) pollution monitoring programme for the Mediterranean region. MAP Technical Reports Series No. 151, UNEP/MAP, Athens, 2004.

The thematic structure of the MAP Technical Series is as follows:

- Curbing Pollution
- Safeguarding Natural and Cultural Resources
- Managing Coastal Areas
- Integrating the Environment and Development



**UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME
MEDITERRANEAN ACTION PLAN**



MED POL

**GUIDELINES FOR
RIVER (INCLUDING ESTUARIES) POLLUTION MONITORING
PROGRAMME FOR THE MEDITERRANEAN REGION**



MAP Technical Reports Series No. 151

UNEP/MAP

Athens, 2004

FOREWORD

The riparian States of the Mediterranean Sea, aware of their responsibility to preserve and develop the region in a sustainable way, and recognizing the threat posed by pollution to the marine environment, agreed in 1975 to launch an Action Plan for the Protection and Development of the Mediterranean Basin (MAP) under the auspices of the United Nations Environment Programme (UNEP) and, in 1976, to sign a Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution (the Barcelona Convention). The Convention entered into force in 1978 and was amended in 1995.

Recognizing that pollution from land-based activities and sources has the highest impact on the marine environment, the Contracting Parties to the Barcelona Convention signed in 1980 a Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-Based Sources (LBS Protocol). The Protocol entered into force in 1983 and was revised in 1996 to better cover industrial pollution sources and activities and to enlarge the coverage to include the hydrologic basin.

A Strategic Action Programme (SAP MED) to address pollution from land-based activities, which represents the regional adaptation of the principles of the UNEP Global Programme of Action (GPA) to address land-based pollution activities, was adopted by the Contracting Parties to the Barcelona Convention in 1997 as a follow up to the provisions of the revised LBS Protocol. The SAP MED identifies the major pollution problems of the region, indicates the possible control measures, shows the cost of such measures and establishes a work plan and timetable for their implementation.

In order to assist the Mediterranean countries in the long-term implementation of the SAP MED, particularly in the formulation, adoption and implementation of National Actions Plans (NAPs), a three-year GEF Project "Determination of priority actions for the further elaboration and implementation of the Strategic Action Programme for the Mediterranean Sea" was implemented by MAP, and in particular by the MED POL Programme, the MAP Regional Activity Centres and WHO/EURO. The project consists of numerous activities which include, among others, the preparation of regional guidelines and regional plans, whose main aim is to guide and assist countries to achieve the pollution reduction targets specified in SAP MED.

The present document is part of a series of publications of the MAP Technical Reports that include all the regional plans and guidelines prepared as part of the GEF Project for the implementation of the SAP MED.

TABLE OF CONTENTS

	Page
PREFACE	1
1. INTRODUCTION.....	3
2. STATUS OVERVIEW OF THE MAJOR MEDITERRANEAN RIVERS AND ESTUARIES.	3
2.1 Hydrological characteristics.....	3
2.2 Chemical characteristics	5
2.2.1 Organic pollution	5
2.2.2 Nutrients	5
2.2.3 Heavy metals	5
2.2.4 Organic micropollutants	6
2.3 Microbiological characteristics.....	6
2.4 Physical characteristics.....	6
3. ORGANIZATION OF SAMPLE COLLECTION PROGRAMMES MONITORING AND SAMPLING TECHNIQUES	7
3.1 River monitoring strategy	7
3.2 Organisation of sampling networks.....	10
3.2.1 Point source monitoring	10
3.2.2 Non point and storm water monitoring.....	11
3.3 Determination of sample quantities	14
3.4 Sampling devices	14
3.5 Preservation, transport and storage of samples.....	16
3.6 Sample collection procedure.....	17
3.6.1 Surface water	17
3.6.2 Wastewater (effluents).....	17
3.6.3 Sediments	18
3.7 Measurements of chemical, physical and biological parameters.....	19
3.7.1 Water and wastewater	19
3.7.2 Sediment and suspended solids	26
3.8 Eco-auditing	27
4. QUALITY CONTROL ASSURANCE	28
4.1 General.....	28
4.2 Implementation of analytical quality assurance.....	28
4.3 Statistical tests	31
4.4 Quality assurance systems	32
5. DESIGN CRITERIA FOR EARLY WARNING MONITORING.....	33
6. POLLUTANT LOADS AND FLUX CALCULATIONS	34
6.1 General.....	34
6.2 Water discharge	34
6.3 Determination of average loads	35
6.3.1 Method for flux calculations	35
6.3.2 Dissolved compounds.....	37
6.3.3 Particulate compounds	38
6.4 Modelling	38
7. REFERENCES.....	40

PREFACE

The monitoring of rivers' pollution, due either to point or to diffuse sources of pollution, is compulsory as never before. This could be accomplished by a General Master Plan, of general acceptance, which will be implemented step by step, within the criteria of the categories and the amount of hazardous pollutant as also the bodyness of each river.

On the other hand monitoring of rivers pollution must be included in a wider Master Plan of each river's Integrated Water Resources Management at a hydrological basin level.

The problem of integrated water resources management in a hydrological basin level is very complicated because it combines many aspects such as technical, economical, institutional, legal, environmental, social etc.

This problem becomes even greater when we deal with transboundary rivers and the cooperation between the riparian countries is required in order to agree for a common general master plan.

In this context, a strategic vision of each river basin integrated management plan should elicit from the following long-term goals:

- To assist participating countries in the development, the conservation and the rational use of the waters of their transboundary rivers in an integrated and sustainable manner through basin-wide cooperation for the benefit of all.
- To assist participating countries in the determination of the equitable entitlement and obligations of each riparian country to the use and protection of each transboundary river waters.

Short-term goals:

- To assist participating riparian countries to develop for each transboundary river Short-Term Action Programs and its integration into national Master Plans.
- To assist participating riparian countries in developing the appropriate infrastructure, capacity building and techniques required for the management of the transboundary river basin water resources.

The elaboration of completed studies for the Integrated Water Resources Management at a hydrological basin level must be done based on specific Term of Reference agreed by all interested countries for each transboundary river.

The incorporation of Decision Support Systems (DSS) in the overall process is considered as a prerequisite tool for both categories of management options, as by definition it is an essential element of any integrated water resources management approach.

This document can constitute an element for a constructive convergence of exchanged prospects between the countries of the Mediterranean Sea in order to develop the concept of river basin management throughout the region.

1. INTRODUCTION

The Mediterranean Sea is subject to pollution (including chemical and bacterial contamination and the spread of pathogenic micro-organisms) and eutrophication, mainly from inputs from rivers, especially along the European southern and African northern coasts. The problems are mainly in semi-enclosed bays (e.g. North Adriatic Sea), some of which still receive large amounts of untreated sewage. Discharge of nitrogen and phosphorus is probably the cause of the phytoplankton blooms, the 'red tides' that are now frequent in certain parts of Mediterranean (UNEP/MAP 1996). The rapid increase of human activities in the Mediterranean Sea Area, particularly in the fields of industrialization and urbanization, as well as the seasonal increase in the coastal population due to tourism is a major threat to the environment and biodiversity in much of the area

2. STATUS OVERVIEW OF THE MAJOR MEDITERRANEAN RIVERS AND ESTUARIES

Pollution mainly reaches the Mediterranean Sea through its major river systems: the Po, the Ebro, the Nile, and the Rhone, which carry substantial amounts of **agricultural and industrial wastes**. As the Mediterranean is almost entirely landlocked, its waters have a **very low renewal rate (80 to 90 years)** making them excessively sensitive to pollution.

About 80 rivers contributing significantly to pollution inputs to the Mediterranean Sea have been identified. The 40 major are presented in Table 2.1.

The pollution from land-based sources and the serious problems primarily due to the release of untreated, insufficiently treated or in no way treated wastes, disposed of domestic or industrial discharges, is now widely recognized as a great danger posed to the marine environment and to human health.

2.1 Hydrological Characteristics

Mediterranean basin hydrology is in fact very heterogeneous, ranging from alpine regime with early summer maximum, to typical Mediterranean regime with winter high flows and summer low flows, to semi arid regime of the South Coast with gradual increase of summer drought and development of episodic floods. Except for alpine rivers and for the Nile, in its natural condition, the Mediterranean rivers regime is typically characterized by very high variations of day-to-day and year-to-year discharges.

Water inputs to the Mediterranean Sea have dramatically decreased over the last 40 years. The most dramatic decrease is noted for the Nile. Prior to the construction of the High Aswan Dam the water discharge was estimated to more than $83\text{km}^3/\text{yr}$. The construction of the High Aswan Dam led to a decrease of this figure due to the reservoir evaporation. In addition to these losses the major water use in Egypt is by far irrigation and water is not returned to the main river branches, the Rosetta and Damietta branches in the Delta, but to canals reaching the Mediterranean Sea or the Delta lakes. As a result the Nile river discharge to the Mediterranean Sea was on the average around $2\text{ km}^3/\text{yr}$ this last decade.

Other reductions of water discharge have been observed in many major rivers of the basin such as the Rhone river (diversion of the Durance, one of its main tributaries), and the Spanish rivers (Segura, Jucar, Mijares, Ebro, Llobregat, Tuna) Similar decrease are most likely for Southern Italian, Greek, Turkish, and Northern African rivers due to evaporation in reservoirs, diversion, and generalized use of water for irrigation.

The present reduction of river water discharge for the whole basin, taking into account the near-complete reduction of the Nile inputs, is estimated between 30 and 40%. South Levantin, Alboran, South West Aegean, Central and North Levantin basins are probably those most affected by this reduction.

Table 2.1

Major Mediterranean Rivers in decreasing order of present water discharge to the sea

Rivers	Qact km ³ /yr	Area 10 ³ km ²	Passing through Countries	Outfall Country
Po	48.90	70.00	Italy	Italy
Rhone	48.07	95.60	France, Switzerland	France
Drini	11.39	14.17	Albania	Albania
Neretva	11.01	10.02		Croatia
Buna	10.09	5.19	Albania	Albania
Ebro	9.24	84.00	Spain	Spain
Tevere	7.38	16.55	Italy	Italy
Adige	7.29	11.95	Italy	Italy
Seyhan	7.20	20.00	Turkey	Turkey
Ceyhan	7.10	20.50	Turkey	Turkey
Evros	6.80	55.00	Bulgaria, Greece, Turkey	Greece /Turkey
Vijose / Aoos	6.15	6.71	Greece, Albania	Albania
Isser	6.12	31.60		Algeria
Akheloos	5.67	5.54	Greece	Greece
Manavgat	4.99	1.32	Turkey	Turkey
Axios	4.90	24.70	FYROM, Greece	Greece
Menderes	4.70	19.60	Turkey	Turkey
Mati	3.25	2.44	Albania	Albania
Volturno	3.10	5.50	Albania	Albania
Semani	3.02	5.65	Albania	Albania
Nahrelasi	2.70	22.60	Turkey	Turkey
Strymon	2.59	16.50	Bulgaria, Yugoslavia, FYROM, Greece	Greece
Goksu	2.50	10.10	Turkey	Turkey
Brenta	2.32	1.56	Italy	Italy
Lamas	2.20		Turkey	Turkey
Arno	2.10	8,228	Italy	Italy
Shkumbini	1.94	2,45	Albania	Albania
Gediz	1.87	15.62	Turkey	Turkey
Pescara	1.70	3.10	Italy	Italy
Krka	1.61	1.98		Croatia
Moulouva	1.58	51.00		Morocco
Var	1.51	1.83	France	France
Reno	1.40	3.40	Italy	Italy
Aude	1.31	1,794	France	France
Cheliff	1.26	43.70		Algeria
Jucar	1.26	21.60	Spain	Spain
Aliakmon	1.17	9.50	Greece	Greece
Nestos	1.03	5.74	Bulgaria, Greece	Greece
Nile	0.30	28.70	Burundi, Congo, Kenya, Rwanda, Sudan, Tanzania, Uganda, Eritrea, Ethiopia, Egypt	Egypt
Litanis			Lebanon	Lebanon
Orodes			Lebanon, Syria, Turkey	Syria / Turkey

Few Mediterranean rivers still exist in pristine conditions: their levels of nutrients, faecal coli, or metals are practically those found in river of other continents without any human activities.

This is due to the very low population density, limited agriculture and absence of industries. Krka and Neretva (Croatia), Var, Argents and Tavignano (France) are examples of such conditions. It must be remarked that such basins have also none or little number of existing dams and have also a high ecological values for this reason.

2.2 Chemical Characteristics

2.2.1 Organic pollution

Although not completely documented, organic pollution is not a major problem in documented Mediterranean rivers. Po and Rhone rivers present a remarkable improvement during the last 15 years, but few small rivers are still heavily contaminated when BOD₅ are considered. Levels of DOC are generally quite low, due to low contribution of humic substances but level of POC may reach 25 mg/L and up, during major floods, although this material is derived from natural erosion.

Many small rivers can still be considered as highly polluted and their pollutants sources should be controlled as Qued Martil, the Besos and Kishon. Adige, Po, Ceyhan and Seyhan are still somewhat polluted. The Po River is now much less polluted than during the peak of pollution, which occurred in 1977-78.

2.2.2 Nutrients

Nutrient levels for the Mediterranean rivers are about 4 times less than in Western Europe rivers. Some rare pristine levels can still be found on the Dalmatian coast and some islands, but most rivers are now impacted. Nitrate is increasing in all documented cases. Phosphate may increase dramatically (Greece), or steadily (France). In Italy a marked decrease is observed as the result of efficient P restriction measures (P ban in detergent). Although some local coastal eutrophication may occur, the main body of the Mediterranean as a whole is not yet seriously threatened with eutrophication over the last decades (Vollenweider, 1996). Ammonia levels have been decreased as a result of domestic and industrial waste collection and treatment.

The concentration range is enormous, over an order of magnitude for NO₃ and more for NH₄ and PO₄. Nutrients are water quality determinants most sensitive to human impacts. Ammonia is still very high in some rivers (Llobregat, Ter, Tet, Tevete) and levels in the Besos are extremely high, i.e. similar to those found in sewage effluent. Nitrate levels are much less (2 to 10 times) than those commonly found in Western European rivers.

2.2.3 Heavy metals

Mediterranean rivers are also less contaminated with heavy metals than most other Western European rivers. But this may be the result of dilution of urban and industrial sources by high levels of suspended solids in highly erosive environment. Metals are very much linked with particulates, which constitute the proper medium to be investigated. When considering the growing storage of particulates in reservoirs it can be said that net metal fluxes to the Sea are actually decreasing even if trends of contamination of river basins are steady or deteriorating.

Budgets of heavy metal inputs from rivers to the Mediterranean are quite difficult to be set up. Many rivers are still unmonitored for particulate metals, or not adequately monitored, water inputs have been changed, sometimes drastically as for the Nile and river sediments including their attached load of metals are now retained behind reservoirs.

Some major points can be made: (i) most metal fluxes are still associated with particulate matter; (ii) reservoirs are probably storing much of the metals originating from human

activities; (iii) due to this retention the net inputs to the Mediterranean Sea are stable for the cadmium, or may decrease (copper, lead, zinc). However the mercury inputs are increasing due to a major contamination of particulates for this metal.

2.2.4 Organic micropollutants

Organic micropollutants discharged by rivers are not correctly monitored in order to assess loads, even within orders of magnitude. This type of finding is not specific to the Mediterranean Basin. Contamination by industrial products is documented on great rivers (Po, Ebro, Rhone) for Polychlorinated Biphenyls, Poly aromatic Hydrocarbons, and solvents. Evidence of pesticide high concentrations (concentrations > 1mg/L) has been found in some specific studies, as in Greece, and is believed to occur in many small rivers with intensive agriculture but was not found during the Rhone pilot study. Type of pesticides found in rivers may greatly vary from one country to another and probably from one river to the next. The new pesticides generation (atrazine and others) are not much transported by rivers: only 0.2 to 3 % of the products applied to cultivated land are exported.

2.3 Microbiological characteristics

Bacterial contamination is a problem mainly in semi-enclosed bays, some of which still receive large amounts of untreated sewage. Although little documented for the whole Basin, bacterial contamination ranges from none in few basins sparsely populated, to dramatic in some Southern rivers. In major Greek and Italian rivers the contamination is real although generally not severe. If the improvement noted for the Po river, which has variable levels of contamination along its course, is extrapolated to other Northern rivers, where sewage collection and treatment is known to have occurred in the last two decades, the bacterial contamination should not be any more a major problem in the Northern part of the Basin; but in the Southern part its actual status should be set up.

2.4 Physical characteristics

Mediterranean Rivers physical characteristics are not seem to have significant impacts in much of the area of the sea environment. In enclosed bays or the estuaries thermal discharges could cause serious damage to the ecosystem while turbidity can affect in fish population.

Thermal pollution occurs, when river water is used as coolant in power plans or industries. The increasing amount of power produced by fossil fuel and nuclear power plants makes it pressing to establish the real impact of heated effluent discharge from power stations on the marine environment. River temperature monitoring along the river course will allow the detection of the portion of the original thermal load reaching the sea and how this affect on the sea thermal condition. It is also of great importance to figure out thermal power plans adjoin to rivers in order to determine the major rivers that receive thermal discharges.

Domestic waste discharges can cause turbidity while the major source is erosion. A measure of turbidity increment could be land cover changes detection such as deforestation. The kind of wastes, reaching each river, detection as well as turbidity monitoring in major river estuaries are also important tasks to evaluate the impacts to the sea environment.

Industrial wastes colour rivers water, affecting mostly the estuaries and also causing aesthetic diminution. The impact of water colouring to the sea environment is not correctly assessed. In order to assess these impacts, even within coarse lines a watercolour monitoring must be carried out as well as industrial wastes sources recording.

3. ORGANIZATION OF SAMPLE COLLECTION PROGRAMMES MONITORING AND SAMPLING TECHNIQUES

3.1 River Monitoring Strategy

River monitoring, as an effort to obtain information on the quality of water and sediment, always suffers from the lack of a clear information goal. With monitoring it must not just water and sediment quality being checked against some standard, but information on status and trends of a whole water body must be provided. Therefore, for the purpose, of this guideline, monitoring can be viewed as a sequence of related activities (a system), which, when all performed in an integrated manner, will produce the desired understanding of pollution of the whole river watershed. These related activities, in sequence, are:

- sampling the water and related factors to measure the physics, chemistry and microbiology of the surface water and sediments of the watershed;
- measuring specific characteristics of the physical, chemical and microbiological samples in the field and in the laboratory;
- entering and storing the resulting data into a computer data base for recalling later when enough observations have been collected to support data analysis;
- analysing the stored data using statistical and/or modelling approaches;
- writing a report (or preparing an oral presentation) in which the information gathered from the analysis is presented in easily understood formats;
- information utilisation from the report or oral presentation for managerial purposes and decisions.

In case the existing river sampling network is considered necessary for reviewing, the following steps have to be followed:

- start with the existing programme;
- identify sites required for statutory purposes;
- examine remaining sites and remove obvious redundant and anomalous locations;
- examine remaining sites using a statistical tool and remove those that do not significantly contribute to overall information;
- carry out further adjustments according to priority need to achieve guideline target change for region;
- confirm National Monitoring Programme, draw up inventory of sites and costs.

A tailor-made sample collection strategy for water, wastewater and sediment aims at:

- quality control;
- making forecasts;
- determination of the extent of pollution damage.

Most tests fall within the framework of quality control, and are in most cases prescribed by legal regulations. For forecasts, data are determined for planning purposes or to recognise trends. This is important in the construction of sewage treatment plants, e.g. where future discharge of wastewater into bodies of surface water needs to be estimated. In estimating damage, the causes and extent of the damage due to pollution are considered important.

The most important prerequisite for proper sampling is the satisfactory qualification and training of the surveillance personnel, parallel with the representativeness and validity of the samples for the population to be tested. This means that they must be collected and stored in such a way that the parameters determined in the final sample correspond to the true values over the population of the water, wastewater and sediments. The location and time of sampling should be chosen in such a way that the samples reflect the temporal or local variance during the period of investigation.

Each sample collection campaign depends to a certain extent on chance and is therefore subject to an inherent error. The smaller the sample, the less representative it is of the population. In addition, the information contained in the result from a random sample depends on the variation of the particular parameter measured. In order to be able to generalize empirical results, the size of the random sample error must be known. This error is the difference between the parameter of a random sample (e.g. arithmetic mean) and the real value of the whole population. The size of the random sample error depends on the sample population. Above a certain number of samples error becomes so small that an increase in the number of samples can no longer be justified.

The variance in the overall analysis procedure (S_{total}), consisting of sampling, sample processing and analysis, is produced by addition of individual variances, according to the error propagation law: $S_{\text{total}}^2 = S_{\text{sampling}}^2 + S_{\text{sample processing}}^2 + S_{\text{analysis}}^2$ (3.1)

With a sampling error of 25%, a processing error of 10% and an analysis error of 5%, the total error comes out to be 27%. If the processing and analysis errors are cut into half, the total error is only decreased by 2%. Therefore considering how representative the results of the analyses are, it can be seen that the accuracy of the laboratory measurement is of minor importance when the errors in sampling and processing are considerable higher than the errors in measurement. This reveals how important and sensitive is the procedure of sampling. An effective sampling strategy takes the following into consideration:

- statistical aspects of the work;
- standardised instructions for sampling, labelling, transport and storage;
- training of personnel in sampling techniques.

Representative and valid samples can be taken according to the scheme presented in Table 3.1. The following sampling procedures are to be used:

- *Random sample*: An individual sample is taken manually at a specific time, describing therefore the water status at this very moment only.
- *Qualified random sample*: This is a variant of the random sample where at least five random samples are taken at intervals of not less than 2 min, over a maximum total period of 2 h and then combined to give a *pooled sample*.
- *Time-dependent sample*: In the chosen sampling period, samples of the same size are taken at the same time intervals and are combined to produce a pooled sample. The result obtained is thus strongly dependent on changes in flow and pollution level of the water.
- *Volume-dependent sample*: At this case, constant volumes are taken at variable time intervals determined by the volume of flow and are combined to give a pooled sample. If there are large variations in both the pollution level and flow (small discharges), this sampling procedure should not be chosen.
- *Flow-dependent sample*: Samples are taken at uniform time intervals, which are of different sizes depending on the flow at that particular moment, and are combined to create a pooled sample. This type of sampling hands over exact results even if high variations in flow and pollution levels are observed.
- *Incident-dependent sample*: Every time exceeded threshold values needs to be documented, this kind of sampling has to be employed. Sampling only takes place when an incident has occurred; otherwise the sampler is only on stand-by. All continuously measurable parameters can be used to initiate sampling if a given measurement signal is exceeded.
- *Time-, flow and incident sample*: This type of sampling is the most versatile combination of the different techniques. The priorities can be laid down e.g. in the following: incident-dependent, quality-dependent, time-dependent. The process produces considerable demands on the sampling instrument and its control. A single instrument can deal with several tasks simultaneously, e.g., continuous monitoring of

a body of water (time- and volume-dependent sampling) at the same time as responding to incidents or faults (incident-dependent sampling).

Figure 3.1 Graphical presentation of possible techniques for sampling of water and wastewater

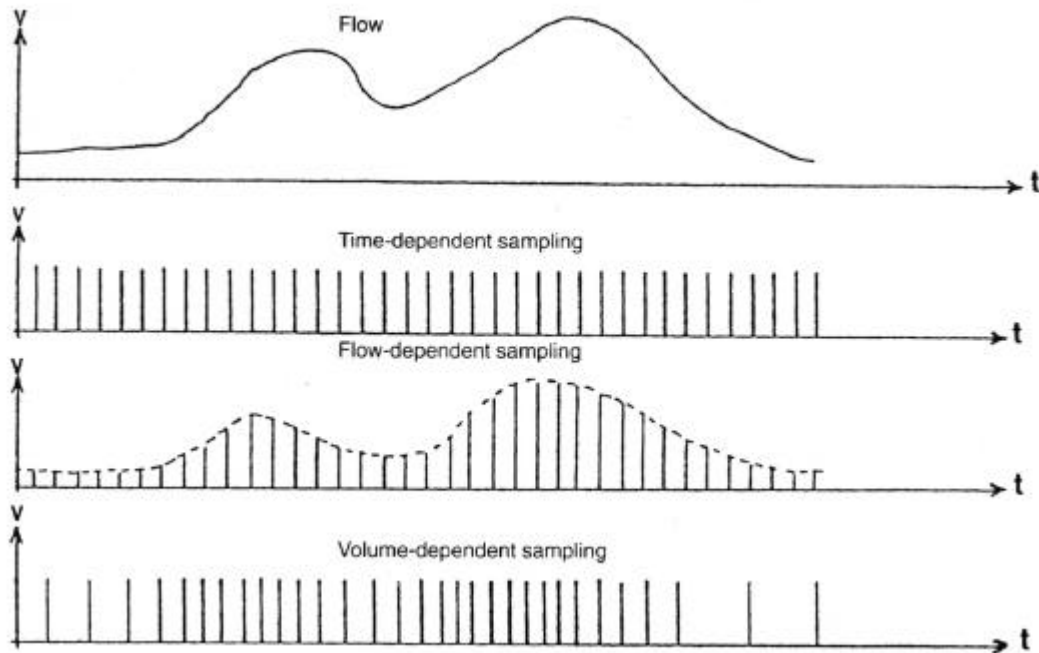


Table 3.1

A preliminary procedure for choosing a sampling method for water and wastewater

Concentration fluctuation	Small	Flow variation Large
Small	(Qualified) random sample	(Qualified) random sample
Large	Time – dependent pooled sample	Volume – or flow-dependent pooled sample

Volume- or flow- dependent pooled samples can also be prepared manually afterwards, by combining several random samples comprising of various quantities of water (flow measurements necessary). Table 3.2 presents an example.

Table 3.2

Time	Momentary flow (m ³ /sec)	Proportion of random sample in the pooled sample (I)
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
S		1,41

Calculation example of a manually collected quantity-dependent pooled sample

With sediments, there is the danger that because of the granular nature of individual fractions, proportions are determined which are either too large or too small. The sample error S_s for a measured parameter is given as follows:

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

where: x content of component 1, m average mass of a particle and m_s mass of the sample.

The sampling error increases as the content of x decreases, with decreasing sampling area and with the increasing average mass of a particle. By increasing the number of samples, the total error will decrease more sharply than by making a larger number of parallel measurements. The conditions become more complex with mixtures of components with more than two different particle sizes.

3.2 Organisation of Sampling Networks

For the organisation of sampling networks, planning is very important including preliminary tests. The planning has to be carried out carefully, as the network will have to be used for a long period and subsequent future modifications will lead to difficulties in comparing analytical data. Since larger catchment areas or drainage systems of larger cities consist of individual, and in most cases of heterogeneous subsystems, measuring networks and sampling points must be planned taking this into consideration. Special attention must be paid also to favourable transport connections and ease accessibility to sampling points independent of the weather conditions. Area photographs topographic maps and thematic maps have to be used in every field survey.

3.2.1 Point source monitoring

Where samples of contaminated ground water are to be taken (effluent stream) there should be at least two measuring points. The first should be in the ground water exit stream of the contamination source. The distance of this point from the contamination should be <10% of the flow distance of the ground water below the source. The second measuring point is in the feed channel of the contamination. This distance from this point to the contamination should be approx. 50% of flow distance of the ground water below the source of contamination. The connecting line between the two measurement points should be perpendicular to the actual ground water level. In order to examine the extent of pollution caused by old waste deposits more accurately, a sealed sampling network must be set up downstream. It is a good idea to set up measurement points perpendicular to the direction of ground water flow at regular intervals of not more than 50 m.

3.2.2 Non point and storm water monitoring

For non point (river systems) and storm water monitoring partial catchment areas must sometimes be taken into account when planning sampling networks (Fig. 3.2).



Figure 3.2 *Catchment area of a river system for non point monitoring*

Here the total area can be divided into five sections, whose water quality is determined at a particular measurement point. Depending on the requirement, a further subdivision can be made. Critical areas in larger rivers systems lie below the junctions with strongly polluted tributaries and large wastewater inflow points. In addition, less contaminated places should also be included in order to determine the natural composition of the water. Measurement points are often set up in rivers on both sides of a political border to resolve conflicts regarding water use. Generally one sampling point for every area of 100 to 200 km² is sufficient, except in industrial areas where more are required. A section of the catchment area of a body of water is shown in Fig. 3.3. Measurement points at which possible changes in water quality might be expected are shown as circles. Populated areas have been shaded and wastewater entry points (including entries of storm water) are marked by arrows. In addition to the major measurement points, regular checks can also be made at these entry points.

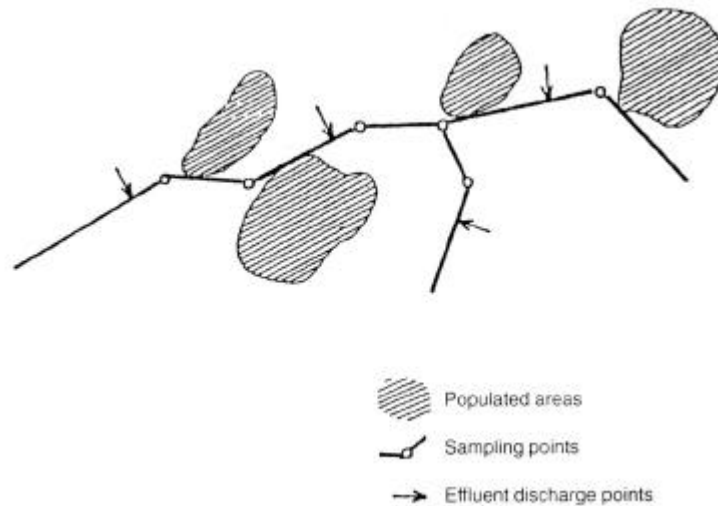


Figure 3.3 Schematic Part of a river system with effluent discharge points including storm water

Figure 3.4 is a schematic representation of a network for wastewater disposal in towns. It contains the street channels, collectors, main collector, collection shaft, overflow chamber and overflow channels as well as the sewage plant with an outlet into the body of water. Measurement points in the drainage system should be set up where individual industrial plants discharge wastewater into the network, where main collectors meet and at sewage plant outlets. If a discharge of pollutants is suspected, the guilty party can be traced along his branch of the network. Sampling points in large rivers or water channels should be located such that waters entering above the sampling points are completely mixed. If this is not the case, two sampling points can be positioned, one on each side of the waterway. Figure 3.5 shows how the mixing of waters from tributaries and wastewater inlets is very slow when there is laminar flow. Here a permanent sampling point should not be placed before position 5.

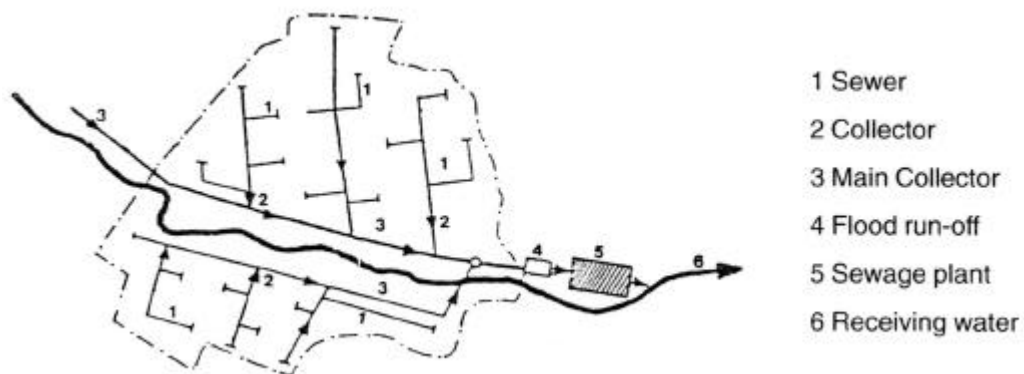


Figure 3.4 Scheme of a sewage network

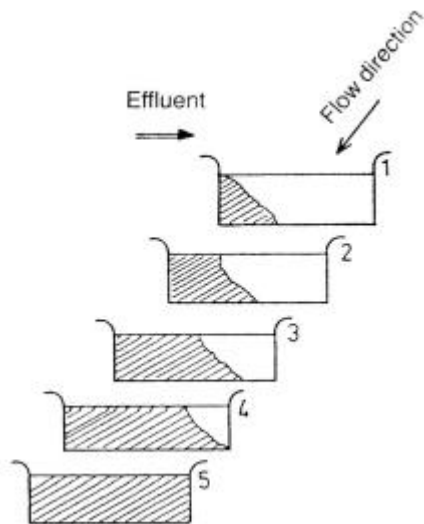


Figure 3.5 A presentation of effluent mixing in flowing water systems

In addition to the choice of a representative spatial sampling network, the choice of a suitable sampling timetable is also important. If concentration fluctuations are high, samples are taken more frequently, but if they are low, sampling at intervals of a few months can be sufficient for an assessment. Where cyclic variations in days, months or years are known, the sampling interval must be made more flexible in order to avoid repeated measurement of a high or low value (Fig. 3.6).

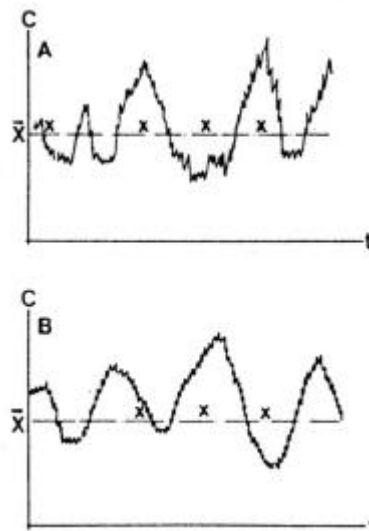


Figure 3.6 Effect of concentration fluctuations on values predicted from random samples

After a longer period, the most important statistical parameters, such as mean values, extreme values, variances and correlations should be calculated. Cyclic concentration fluctuations can easily be detected graphically. The sampling frequency can then often be decreased without loss of important information.

3.3 Determination of Sample Quantities

As stated in detail in chapter 4, the quantity for 1 litre of liquid is sufficient for water or wastewater samples and 1 kg of solid sample for sediments.

3.4 Sampling Devices

For surface water and wastewater, buckets are used as manual devices for the sampling of water from or near the surface and seeable ladling devices (Ruttner buckets) for deeper layers. Automatic sampling devices are mainly used for water and consist of the following parts:

- Delivery system;
- Control mechanism;
- Sample apportionment and metering;
- Sample storage.

Delivery is accomplished using hose pumps or eccentric screw pumps. A system with a free falling water device is shown schematically in Fig. 3.7. In this way a sample is diverted from a continuous water stream using an impulse circuit (time – or quantity – dependent) so that a partial sample can be taken. This type of sampler is easy to use and clean. A cooling unit should be incorporated for longer sampling periods. Figure 3.8 shows the sampling phase of a system within a free- falling water device coupled with a constant sample feed device. In this way, a constant sample volume is always obtained. Highly contaminated wastewater can lead to blockage of the feeding container. Short-scaled pipes, high delivery velocities, and elimination of light are required to minimize changes in the nature of the sample. Regular cleaning and maintenance avoid deposit formation and ensure the reliability of the system.

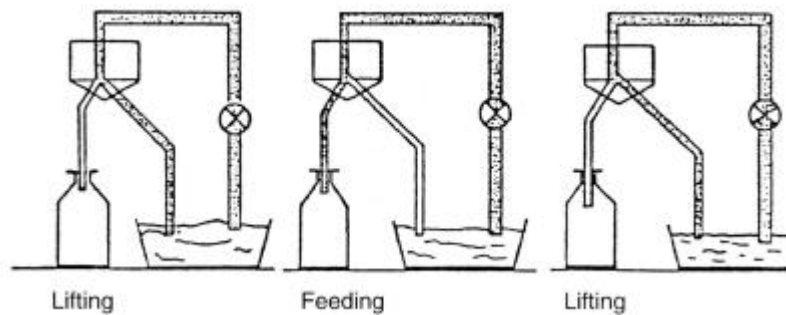


Figure 3.7 Schematic representation of an automatic free – fall sample

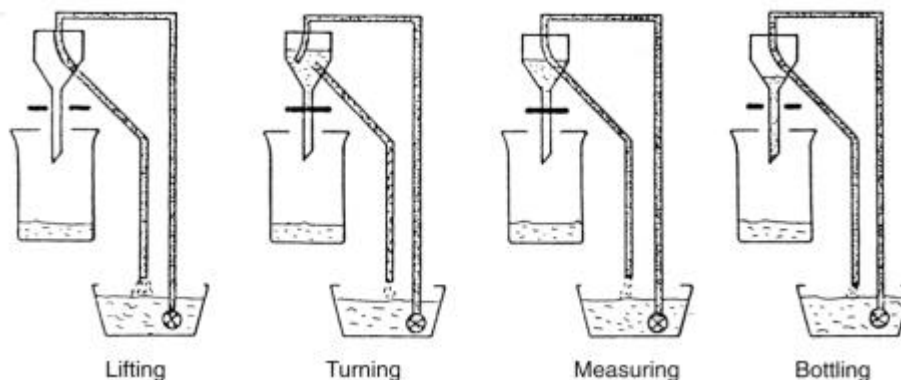


Figure 3.8 Schematic representation of an automatic free-fall sampler coupled with a fixed quantity-feeding device

Sediment and suspended matter is normally collected with water samples such as the Van Dorn, Ruttner, Kemmerer, or Friedinger samplers (Golterman *et al.*, 1978). These have an open tube of one to three capacity with a higher lid at each end. The lids may be closed by a messenger. The Ruttner tube is made of Perspex (- plexiglass), while the Kemmerer is made of cooper. The Friedinger is similar to the Ruttner and Kemmerer types, but its lids are held open at 90 ° parallel to the axis of the sampler, and do not seriously impede water flow. Another method makes use of pump samplers. In these types, weighed rubber or plastic tube is lowered to the desired depth and a pump sucks up a continuous stream of water with which the water sampler is first rinsed and then filled. Bottom deposits usually a depth of 0,5 to 1 m can be also sampled by grab samplers or dredges, such as the Ekman or Petersen dredge (Fig. 3.9).

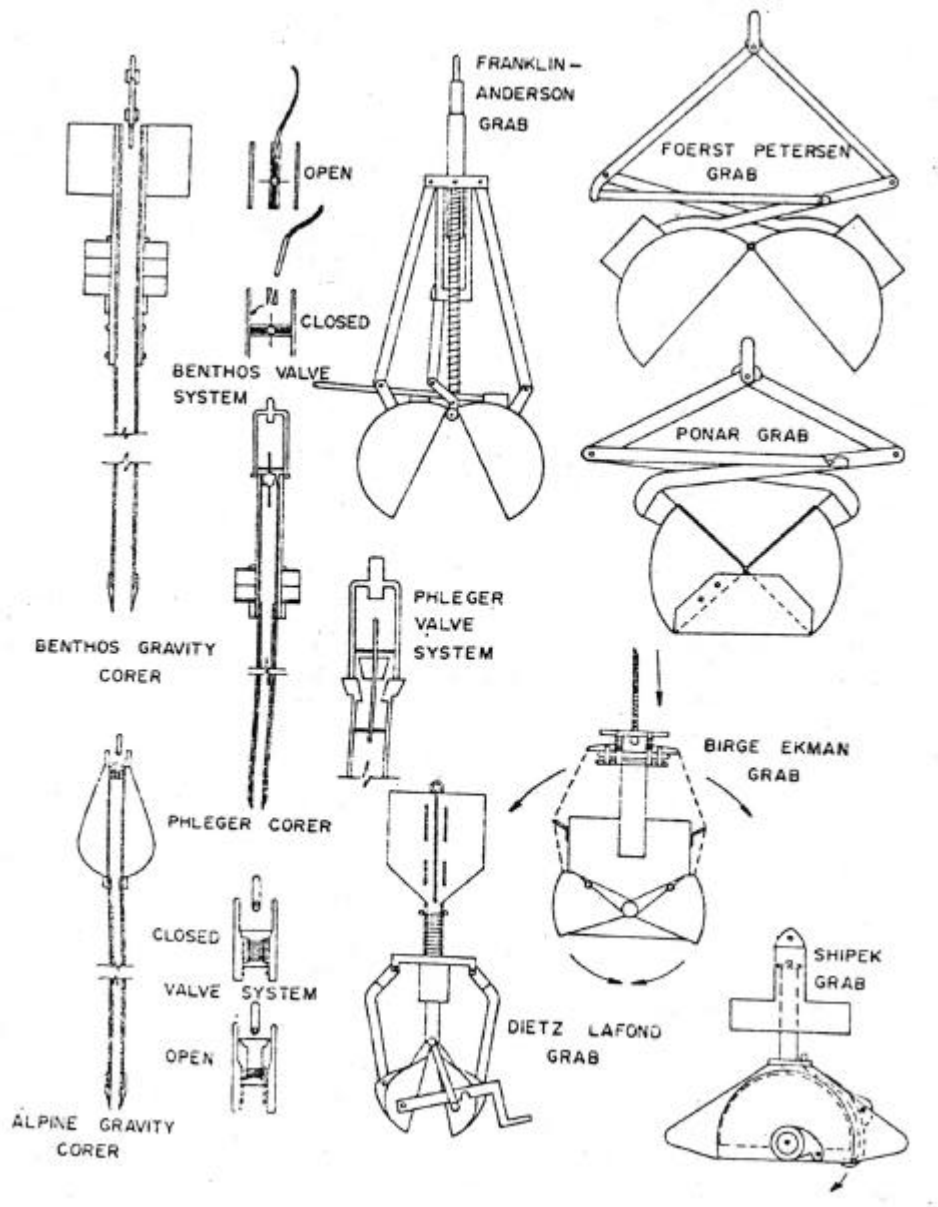


Figure 3.9 *Miscellaneous bottom sediment samples*

3.5 Preservation, Transport and Storage of Samples

The contents of water samples can alter at different rates. As only a few parameters can be measured during collection, pretreatment or stabilization is often necessary. This allows tests to be carried out even after long periods of time have elapsed. Most inorganic components do not require additional measures for transport and storage, but some can undergo changes, for example through reduction, oxidation or precipitation. If the sample contains organic material and there are favourable conditions for the development of micro-organisms, rapid changes often occur. In these cases stabilization is necessary. This is defined as blocking or delay of biochemical processes whereby the difference in content between the original and preserved sample should be less than 10%. Water and wastewater samples are cooled during transport and storage, particularly at high external temperatures, as otherwise the rate of biochemical processes increases. Reactions generally take place in waste and surface water samples more quickly than in ground or drinking water samples.

The following changes are possible:

- oxidation of components by dissolved oxygen (e.g. Fe^{2+} , S^{2-});
- precipitation and coprecipitation of inorganics through changes in the medium (calcium carbonate, metal hydroxides);
- adsorption of dissolved trace components on the container walls;
- Changes in parameters as a result of microbiological activity (pH value, oxygen, carbon dioxide, biochemical oxygen demand, trace organics).

Some suitable preservation methods are listed in Table 3.3.

Table 3.3
Preservation of substances present in water

Parameter	Preservation	Maximum storage time
Trace metals	5 ml HNO_3 per l	Several weeks
DOC, TOC, COD, BOD_5	Cooling at 4° C or freezing at - 18° C	One day or several weeks respectively
NH_4 , total N	5 ml HNO_3 per l	A few days
Hg	2 ml $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution per l (0,5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100 ml 30% HNO_3)	A few days
Cyanides	Basify to pH =8	1 day
Fe(II)	Addition of 2,2' - bipyridine	1 day
S^{2-}	2 ml 10% Zn acetate solution per l	1 week
Phenols	5 ml $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ per 1	1 week

The methods are only recommendations. Usually examination immediately after sampling makes preservation unnecessary. Particularly with relatively pure water, cooling to 4 ° C is sufficient even for longer storage periods. If wastewater has to be tested for COD or BOD_5 only after a long storage period, it can be frozen at ca. - 18° C in plastic bottles. Rapid freezing and thawing are important. Soil samples should be dried as quickly as possible, provided that tests in the original state are not necessary. For the testing of nitrate, the sample should be cooled during transport and then frozen in a plastic bag at - 18° C.

Concerning sediment samples freeze-drying provides a relatively quick and simple means of sample preparation for long-term storage. Wet sample materials are placed in special glass containers, which are partially immersed in a bath of freezer coolant and quickly cooled to about - 40°C. Although the samples can be frozen in dry ice in ordinary vacuum flasks, it is

best to use shell freezers, in which the special glass containers are rotated as they freeze. This has the effect of coating frozen sediment over most of the inner surface of the glass containers and provides a more easily dried sample. After freezing, the glass containers are connected to a source of high vacuum and the samples are dried as the ice is lost in vapour form under the vacuum. This technique leaves a clean dry powder which is ready to be stored in clean dry vials. Properly sealed vials (to exclude moisture) can be stored for many years without significant degradation of the sample material. The technique is not suitable for the preservation of volatile compounds or gases dissolved in the interstitial waters, and analyses must be completed on these components before treatment by freeze-drying. Particle size analyses should also be completed before freeze-drying.

3.6 Sample Collection Procedure

3.6.1 Surface water

The collection of surface water samples normally presents no serious technical difficulties. The choice of sampling technique depends on the reason for and the goals of the test. Samples, which are taken after pollution incidents or for quality control, are usually random samples. For further information on water quality longer series of samples are necessary, which can be taken manually or preferably with automatic samplers. For still bodies or water or slow flowing rivers the collection of depth –or area-integrated samples is a good idea. This involves continuous (pump) or discontinuous (buckets) removal of individual samples at various depths and locations. Sometimes individual samples are combined to give average samples. The determination of positions of sampling points on the water used to be more expensive than it is now because easy to handle and cost – effective GPS (global positioning satellite) devices are available.

For surface water which is used as crude water for the preparation of drinking water, the frequency of sampling and testing is regulated by the EC guideline 79/869 and supplements to it referring to individual European states. In principle the minimum frequency is greater than larger the quantity of water to be prepared for drinking and the number of inhabitant to be served. The frequency must also increase if the risk to health is increased by a lowering of crude water quality. If smaller quantities of water are used, up to 3 sampling a year are sufficient. For larger quantities and decreased crude water quality, at least 12 are required.

To collect samples, a bucket or sample bottle is simply dipped into the water. In flowing waters the container movement should be against the stream. Here the proximity of still water zones by the bank and stretches of fast running turbulent water often leads to concentration gradients in the content of oxygen and suspended particles. Also a river is not completely mixed below wastewater entry points or the joining of tributaries. During the filling of bottles stoppers or lids should be put down in a clean place. On sampling at bridges attention should be paid to the possibility of Whirlpools near the supports affecting the water quality. Samples for bacteriological examination are collected by dipping the sterile container into the water with the opening against the current. In still water the container is pushed through the water in such a way that the hands have no contact with the water in front of the opening.

3.6.2 Wastewater (effluents)

The representative collection of crude water samples with their variable quantities of suspended materials presents problems, especially where automatic devices are employed. Therefore, either exact determination of the solids is dispensed with, or pooled samples are prepared from representative random samples. Where organic substances from a separate phase, only manual sample collecting can be used.

The sampling of purified wastewater is, however, relatively easy and is similar to that of surface water. Random or average samples can be collected either manually or automatically. Modern automatic sampling devices usually permit the programming of different sampling methods and are therefore flexible to use.

Official monitoring of wastewater requires a qualified random sample and a two-hourly pooled sample for assessment according to the laws governing water and, in particular, waste disposal. Furthermore, the regulations concerning the location and frequency of wastewater sampling depend on size and technology used in the sewage treatment plant. For manual sampling 15 min pooled samples from several random samples are usually sufficient. For quality assurance two – hourly or daily-pooled samples are usually combined. To avoid dividing samples in the laboratory, several bottles are usually filled if possible.

High-polluted water leaking from waste dumps is normally collected from waste shafts or drainage pipes. This water should flow for a longer period through a glass funnel into the overflowing collecting bottle so that the effect of the surrounding air is lowered. If the drainage pipes from a dump open into wastewater channels, an automatic sampler can be used to collect time –or flow-dependent individual samples, which can then be pooled.

For representative sampling from wastewater pipes with continuous turbulent flow a sampling tube is held in the middle of the main stream. In case of laminar flow or strongly fluctuating flow rates a perforated tube is placed in the cross section of the pipe and water is collected manually by opening a valve.

Particular attention should be paid to the hygienic problems involved with wastewater sampling.

3.6.3 Sediments

The soil sample must be representative of the whole area to be examined. This requirement is not easy to satisfy even on mixing many individual samples, because spatial heterogeneity can be much more extreme than in case of water. For collection a random distribution of sampling points would be ideal, but in relatively homogeneous sediment pooled samples of almost equally good quality can be obtained with less effort by reducing the sampling area. Suitable sampling methods are illustrated in Fig. 3.10.

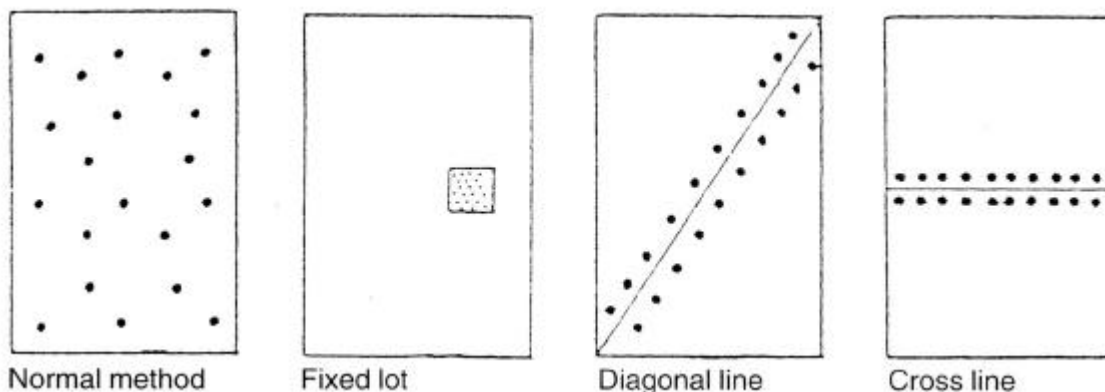


Figure 3.10 Sampling of sediments

3.7 Measurements of Chemical, Physical and Biological Parameters

In this chapter are presented the physical, chemical and biological parameters that have to be monitored. It is obvious that the above-mentioned parameters as well as the methodologies that will be applied must be agreed by the stakeholders in order for the results to be comparable and compatible.

Suggestively, the most usual sampling and measurement methodology for each of the above-mentioned quality parameters monitoring are given, as an example for the reader to have an illustration off the whole work.

3.7.1 Water and wastewater

3.7.1.1 Field measurements

The definitude of test results depends to a large extent on the completeness of the information collected in the field, in addition to sample collecting itself. A check list makes measurements easier and avoids subsequent time – consuming work. The results of field measurements of rapidly changing parameters are an important part of necessary information.

A checklist makes subsequent processing of information easier, particularly when sampling and measuring conditions are difficult. The list shown in Table 3.4 is not necessary complete but it acts as memory aid for planning the work. The data obtained are entered into the sample collection report.

Table 3.4
Check List for sampling and inspection

Parameter	Ground water	Surface water	Drinking water	Waste water	Soil
Sampling location (O,M)	X	x	x	x	x
Entry of co-ordinates (C)	X	x	x	x	x
Geological conditions (C,O)	X	x			x
Catchment area (O)	(x)	x	x	x	
Surface structure (O)	X	x		x	x
Soil use, vegetation (O)	X	x	x	x	x
Flow velocity (O,M)	(x)	x	x	x	
Outlet, flow (O,M)		x	x	x	
Sedimentation (O,M)		x		x	
Description of bodies of water (O)					
- Discharge point /effluent inlet					
- Organisms		x		x	
- Eutrophication	x	x	x	x	
- Visible contamination		x			
- Type of spring or well	x	x	x	x	
- Signs of corrosion	x	x			
- Gas evolution	x	x	x	x	
-	x	x		x	
Soil description (O)					
- Colour					x
- Nature					x
- Type					x
- Compression					x
- Root penetration					x
- Humidity					x
Measurements (M,O)					
- Air temperature	x	x		x	
- Air pressure	x	x		x	
- Colour, odour	x	x	x	x	x
- Taste	(x)		(x)		
- Turbidity	x	x	x	x	
- Visible depth		x		x	
- Sedimentable materials	x	x		x	
- Precipitation	x	x	x	x	
- pH value	x	x	x	x	x
- Redox potential	x	x	x	x	
- Electrical conductivity	x	x	x	x	x
- Oxygen	x	x	x		
- Chloride			x		
- Carbon Dioxide	x		x		
- Aggression	x	(x)	x	(x)	

M = measurement

O = observation

C = chart

3.7.1.1.1 Organoleptic Examination

The organoleptic examination should take place during sampling because changes in the sample can occur during transport and storage. This test includes odour, taste, transparency, turbidity, and coloration. Soil samples should be tested for odour, colour and consistency on rubbing the moist sample between the fingers.

The *odour* is tested immediately after sampling. Odour strengths and types may be designated as follows:

Odour strength: very weak, weak, clear, strong and very strong,

Odour type: earthy, mossy, peaty, musty, putrid, reminiscent of manure, fishy, aromatic, or characteristic of a particular substance.

The qualitative test involves smelling a half-filled, previously shaken bottle.

The *colour* can be tested by viewing the sample in daylight. The designation is as follows: colourless, very weakly coloured, weakly coloured and strongly coloured. The corresponding colour tone is also given.

The examination of *taste* is only carried out when it is certain that no infectious bacteria or polluting substances are present. Taste sensations can be designated as follows: tasteless, salty, bitter, alkaline, sour, astringent, metallic, repulsive. The degrees of taste may be differentiated by the terms weak, clear and strong.

The *visible depth* of water is defined as the depth at which a white disc let down with a line or pole into the water is just visible. Down to 1 m the values are given in cm intervals, at more than 1 m, 10 cm intervals.

The simple test of *turbidity* involves filling a clean 1 l glass container about two thirds full with the water sample, shaking well and comparing against a black and then a white background. The following degrees of turbidity are determined: clear, opalescent, weakly turbid, strongly turbid, opaque.

3.7.1.1.2 Physicochemical parameters

a. Temperature

b. Sedimentable Material

Sedimentable material can be found in some surface water and in untreated wastewater. The determination should be carried out in the field immediately after sampling to avoid errors through flocculation. The method is suitable for the determination of sedimentable material above 0,1 ml/l.

c. pH Value

The pH value is the negative logarithm to base 10 of the hydrogen ion activity (mol/l) and is the 7,0 in pure water (neutral point). This value changes in the presence of acids and alkalis and through the hydrolysis of certain salts. Strong bases and weak acids raise or lower it. Acidification of soil can be due to hydrolysis of iron or aluminium salts or by the formation of humic acid during the degradation of organic matter.

In natural water the pH is usually between 6,5 and 8,5. The presence of free carbon dioxide or humus lowers the pH. Biogenic decalcification in surface water, which occurs when there is high CO₂ depletion by algae, can cause the pH to rise to ca. 10.

d. Redox Potential

Like pH values, redox potential control many chemical processes in water. In bodies of water and wastewater anaerobic processes are characterized by low redox potentials. Oxygen enters the surface or still water by diffusion. This creates an aerobic environment in the upper water layer; while as a result of poor mixing there can be an anaerobic environment in the lower layers or in the sediment. The redox potential measures the competing processes of electron donation (reduction) and acceptance (oxidation).

e. Electrical Conductivity

The electrical conductivity is a total parameter for dissolved, dissociated substances. The results do not give any information on the nature of the ions. The concentration of dissolved electrolyte can be calculated from the conductivity when the ionic composition and equivalent conductivities are known. In sediment examinations conductivity provides information on the proportion of soluble salts and thus on the suitability of the sediment for agricultural use.

f. Oxygen

Oxygen is essential for the survival of most organisms in water. This also applies to the metabolic pathways of aerobic bacteria and other micro-organisms, which are responsible for the degradation of pollutants in water and utilize oxygen as an electron acceptor for this purpose. Oxygen reaches the water via surface diffusion and by photosynthesis in algae and submerged plants. When plant growth is prolific, as with the recent algae blooms, supersaturation by oxygen can occur. In drinking water oxygen concentration of at least 4 mg/l is necessary to prevent corrosion of the carrier pipes. Oxygen can be determined amperometrically or titrimetrically using the modified Winkler method.

g. Chlorine

Chlorine is used as a disinfectant for the treatment of drinking water, bathing water and, in special cases, also for wastewater. Chlorine in the form of dissolved elemental chlorine, hypochlorous acid and hypochlorite ions is known as free chlorine. Chlorine compounds which are formed by reaction of hydrochlorite ions with ammonium or organic compounds containing amino groups are known as bound chlorine. Both together are known as active chlorine, free chlorine being the stronger oxidizing agent. Active chlorine should be determined at each stage of drinking water treatment, both in the mains and at the point of and at the point of consumption to guarantee bacteriologically impeccable water. 0,2 to 0,5 mg/l active chlorine should be present in drinking water. A field method using a comparison and the titrimetric DPD method (N,N-diethyl-p-phenylenediamine, C₁₀H₁₆N) are described below.

3.7.1.2 Laboratory measurements

Water and wastewater samples generally require a very careful collection and processing of water. It is generally desirable to carry out analyses as soon as possible after sample collection, in order to avoid falsifications of results. In some samples heavy metals can be complexed to humic substances in varying degrees. In these cases it is recommended that nitric acid or a nitric acid – hydrochloric acid mixture (3:1) added to the sample. It should then be carefully evaporated to a smaller volume to break down these complexes. This also allows the detection limit to be lowered, provided that matrix problems related to increased salt concentration do not arise. Metals adsorbed on *to suspended particles* are usually oxidised and brought into solution by this type of pretreatment. It should be stated whether the sample was tasted in the original state or homogenized, *sedimented*, centrifuged or filtered. A magnetic stirrer has to be used for homogenization of the sample.

In this guideline the 23 chemical parameters whose analytical methods described in a synoptic form in this paragraph are recommended for measurement.

3.7.1.2.1 Chemical Analytical Methods

a. Adsorbable Organic Halogen Compounds (AOX)

Chlorinated hydrocarbons are the most important organohalogen compound. In wastewater, particularly that of industrial origin, concentrations of > 1 mg/l are not uncommon. Certain organohalogen compounds are discharges directly into bodies of water or wastewater. The analytical method is based on the adsorption of organohalogen compounds on activated charcoal.

b. Ammonium

Ammonium ions can be formed in water and sediment both by microbiological degradation of nitrogen containing organic compounds and by nitrate reduction under defined conditions. Considerable ammonium concentrations of up to 50 mg/l are present in household wastewater and very high concentrations of up to 1000 mg/l in water seeping from waste dumps

c. Biochemical Oxygen Demand

For the BOD₅ measurement is used a reaction time of 5 days. In the dilution method the sample is treated with oxygen – saturated water. Manometric measuring systems are commercially available and give useful results. It is not permissible to convert results obtained for a particular incubation period into results for other lengths of time except with considerable limitations.

d. Calcium and Magnesium

Calcium and magnesium ions are in all natural water and are often cited as cause of hardness. Both elements can be determined with the complexometric method.

e. Chloride

Chloride is present in all natural waters at greatly varying concentrations, depending on the geochemical conditions. Particularly high concentrations occur in water near salt deposits. Large amounts of chloride reach wastewater through faecal discharge. The volumetric determination with silver nitrate using potassium chromate as the end point indicator.

f. Chromate

As salts of chromic acid (H_2CrO_4), chromates are important industrial chemicals. On acidification of chromate – containing solutions dichromates are first formed and under strongly acidic conditions, polychromates. The analysis is based on DIN 38 405, part 24. It can be used to determine Cr(VI) concentrations of up to 3 mg/l. The procedure involves the oxidation of 1,5 – diphenylcarbazide to 1,5 –diphenylcarbazone, which forms a red dye complex with chromium.

g. Cyanides

Cyanides are used in some industrial and manufacturing processes and are liberated. They can reach wastewater or bodies of water as a result of incidents. The presence of cyanides in groundwater, surface water and drinking water indicates a discharge of wastewater or seepage from a dump and should always be followed up with an investigation and remedial measures. In crude water for drinking water processing and in drinking water itself, cyanide concentrations may not exceed 0,05 mg/l.

h. Iron

Under anaerobic conditions the content of Fe^{2+} can be several mg/l, particularly in groundwater and wastewater, while in most aerobic surface waters the concentration seldom exceeds 0,3 mg/l. Fe^{2+} ions are oxidized fairly rapidly by atmosphere oxygen. First yellow – brown colloidal iron(III) hydroxide is formed, which then precipitates as the brown hydroxide. Iron is an undesirable component of drinking and industrial water because iron hydroxide can form deposits in pipes and cause problems in usage at higher concentrations.

i. Fluoride

Fluorides can occur in wastewater from the aluminium, ceramics, glass, enamel and semiconductor manufacturing industries. Increased fluoride concentrations can be present in some groundwater as a result of geology of the area. Its use as drinking water can lead to fluorosis.

j. Dissolved Organic Carbon (DOC)

DOC is the dissolved part present in the sample. In addition water usually contains carbonates, which is either removed before the determination or determined separately and subtracted from the total carbon determined.

k. Potassium

The concentration of potassium in natural water seldom exceeds 20 mg/l whereas in some wastewater and especially seepage from waste dumps, very high concentrations can be found, even exceeding the sodium level.

l. Silicic Acid

Silicon occurs in all rocks and sediments. Silicon compounds, such as silicic acid, can be dissolved from these materials by weathering processes and thus reach the water cycle. Silicic acid can be found in dissolved, colloidal or suspended form and it is only stable for a short period at pH 3,2. Otherwise it is transformed by dehydration into orthosilicic acid, then into polysilicic acid and finally into metasilicic acid. Its solubility decreases with increasing molecular size and degree of dehydration.

m. Hydrocarbons

Contamination by hydrocarbons can occur in surface water and wastewater and, after certain pollution incidents, also in ground water. According to DIN 38409 a distinction has conventionally been made between the following: a) Involatile lipophilic substances with boiling point $>250^\circ \text{C}$, b) All substances which can be extracted into 1,1,2-trichlorotrifluoroethane ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) and which remain after removal of polar materials, c) All substances which can be extracted into 1,1,2-trichlorotrifluoroethane and which can be separated directly by gravity. The procedures generally do not give any information on defined component classes or individual compounds.

n. Copper

In natural unaffected waters the concentration of copper does not exceed a few $\mu\text{m/l}$. In bodies of water contaminated with copper, concentrations of 0,1 to 0,2 mg/l can be toxic to lower water organisms. Higher concentrations in drinking water are generally a result of corrosion of copper pipes.

o. Sodium

Sodium is one of the major components of many natural waters with high concentrations in domestic wastewater, some industrial wastewater, seepage water from waste dumps and in sea water. Detectable concentrations are also found in rainwater, depending on the distance from the coast. In sediments in arid regions the content of sodium ions plays an important role in the problem of oversalting.

p. Nitrate

Nitrate is found in many natural waters at concentrations of between 1 and 10 mg/l. Higher concentrations often indicate the effects of nitrogen – containing fertilizers since the nitrate ions is only poorly adsorbed in soil and easily reaches the ground water. Nitrate concentrations are found in outflows from modern sewage plants because ammonium nitrogen is partially or completely nitrified microbiologically. However nitrate concentrations in untreated wastewater are low.

q. Phenol Index

Phenols are found in small quantities in natural waters because, as components of plants, they are liberated during degradation and humification processes. Certain types of untreated industrial wastewater contain considerable phenol concentrations. The toxicity of phenols depends on the nature and arrangement of functional groups in the molecule.

r. Phosphorus Compounds

Natural unaffected waters mostly contain total phosphorus at concentrations of less than 0,1 mg/l. Contaminated surface water, however, contains higher phosphorus concentrations caused by the discharge of wastewater and the washing out of fertilizer residues used of fields. Too much phosphorus in still bodies of water often leads to eutrophication, lowering of the oxygen concentration and problems in water treatment. Phosphorus compounds are adsorbed on to soil particles to such an extent that the danger of seepage into the deeper layers or even into the ground water is relatively slight.

s. Sludge Volume and Sludge Index

Sludge volume and sludge index are two important parameters for the characterisation of sewage sludge, predominantly activated sludge. The sludge volume is defined as the volume in ml of the sludge – water mixture in the activating basin of a sewage plant, after a sedimentation time of 30 min.

t. Heavy Metals by Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

Heavy metals are usually present in water and soil in very small concentrations as a result of contact with certain minerals. Through human activity the concentrations can increase considerably, giving rise to toxic effects on organisms. Regulations for the protection of bodies of water and soil therefore always contain threshold values for heavy metals.

u. Sulfate

Sulfate ions occur in natural unaffected waters at contaminations of up to 50 mg/l though concentrations of up to more than 1000 mg/l or more can be found in water in contact with certain geological formations. In anaerobic groundwater aquifers the concentrations are usually low while those of hydrogen sulfide are higher as a result of sulfate reduction. Contaminated bodies of water and wastewater normally have high sulfate concentrations, usually as a result of industrial discharges, waste dumps or fertilizers.

v. Surfactants

Surfactants are synthetic surface – active substances, which generally consist of mixture of isomeric or homologous individual compounds. The surfactant molecule always has one or more hydrophobic and hydrophilic groups. The former give the molecule its surface – active properties and the later a degree of water – solubility. Depending on the nature of ion formation, one can differentiate between anionic, cationic, nonionic and amphoteric surfactants. Surfactants are used in the home and industry.

w. Zinc

Zinc is present in natural waters up to a concentration of 50 µg/l. Higher concentrations in mains drinking water pipes are generally caused by corrosion of galvanized steel. After a long-standing time concentrations of up to 5 mg/l are not unusual. Zinc contamination can occur in bodies of water as a result of wastewater discharges. Concentrations of more than 0,5 mg/l are toxic to some species of fish.

3.7.1.2.2 Microbiological analysis methods

The monitoring of drinking, industrial, bathing and other waters is carried out using microbiological water tests. The tests involve the determination of the total count of virulent organisms and identification of special organisms, which are indicative of hygienically suspect contamination or are pathogens themselves. The species Salmonella, Shigella and Escherichia, the so-called coliform bacteria and Proteus, Yersinia and Erwinia belong to this family. In hygienic water testing mainly the presence of these bacteria is tested. In addition the eggs of various parasites can be present in water.

3.7.2 Sediment and suspended solids

Sediment is a general term which is used to describe both suspended and deposited material.

3.7.2.1 Chemical analysis

Refer to paragraph 3.7.1.2 for chemical analysis of suspended mater.

3.7.2.2 Physical analysis

Accepted laboratory methods and procedures for determining the sediment concentration of the water – sediment mixture, the particle – size distribution, the specific gravity, and the unit mass of deposited sediments are needed for the measurement of those physical properties necessary for the computation of sediment – discharge and sediment – accumulation rates and amounts.

3.7.2.2.1 Sediment concentration

Though the quantity and character of sediment in a sample may vary over a range of concentrations and particle sizes, suspended – sediment samples seldom exceed 50,000 g/m³ or contain particles coarser than fine gravel (4.0 mm); they usually contain considerable silt and clay. It is easier and more convenient to work with the mass of samples rather than their volumes; therefore, the concentration is normally determined as a ratio of the dry sediment mass to the mass of the water – sediment mixture and stated in the laboratory as parts per million. Sediment concentration should generally be expressed in grams per cubic meter, although sometimes milligrams per litre is used. Conversion from parts per million to grams per cubic meter or milligrams per litre is easily accomplished. It is recommended that data be reported to the nearest 1g/m³ for concentrations to 1,000 g/m³ and to 3 significant figures for higher concentrations. Special procedures would need to be adopted where it is desirable to determine concentrations to the nearest 0.1 g/ m³.

Evaporation and filtration are the most frequently used methods for determining sediment concentration. Many laboratories need the capability of using both methods. The filtration method is faster if the quantity of sediment in the sample is small and/or relatively coarse grained. When the Gooch crucible is used with a suitable filter, a dissolved – solids correction is not needed. Laboratory procedures for both methods are well documented.

3.8 Eco-auditing

Since April 1995 commercial enterprises, including laboratories, in EC countries can undergo a voluntary eco-audit, based on the eco-audit regulation of July 1993. The aims of the audit are:

- setting up an environmental management system;
- self monitoring by regular audits;
- external communication through an environmental declaration;
- external monitoring by environmental assessors.

Auditing involves the following steps:

- environmental testing;
- building up equipments for environmental protection;
- testing operations for the effect on the environment;
- an environment declaration;
- certification.

The first environmental test is the recording of the actual state and has the aim of creating a secure database for all environmentally relevant processes in the laboratory. Technical equipment, material balances and available authorizations are recorded, subdivided into the areas of water, sediment and air and the records drawn up as existing documentation. The functions of the existing infrastructure and waste disposal organisations are ascertained and analysed.

On this basis equipment for environmental protection is developed. Besides technical and product-based aspects, the overall organization is included. The documentation regarding the equipment is produced in the form of environmental handbook.

In the environmental operating test, which is the actual audit, the environmental protection equipment is tested and evaluated regularly and systematically. Environmental aims and the environmental programme of the company are brought up to date and measures for the further development of the environmental management system are proposed.

In an environmental declaration the general public is informed, for example, about the environment protection aspects of the plant operations. A summary of the consumption of

raw materials, energy and water, emission of pollutants and generation of waste, supplement the data.

An authorized independent environmental assessor carries out certification of the company. He checks the statements in the environmental declaration and the adherence to the instructions of the EC regulation. After successful certification the company receives the eco-audit symbol and is included in the list of audited companies. This is published once a year in the EC official gazette.

4. QUALITY CONTROL ASSURANCE

4.1 General

Quality control measures must always be part of the analytical work. The basic principle is that the measurements should be as comprehensible, as plausible and as accurate as possible, or at least interpretable. Only those analysis results having verifiable accuracy and precision can be compared.

Measurements on "same samples" frequently differ. Therefore all external influences on the results must be taken into account to avoid significant errors in the individual steps of test procedures. Figure 4.1 depicts the problems encountered in judging and checking errors of measurement. Two types of errors can be identified: systematic and random errors. Sampling, sample conservation, sample transportation, sample storage, sample preparation/processing, measurement, data evaluation and test report form the steps in a test procedure of an analytical quality assurance system.

4.2 Implementation of Analytical Quality Assurance

Implementation of analytical quality assurance entails the following:

- **Optimisation of personal resources:** The following requirements should be fulfilled when establishing a test: engagement of properly qualified personnel; the superintendent of the test should be qualified at university level; all co-workers performing the test should undergo an inducement with regard to their tasks and obligations; possibilities for further training.
- **Optimisation of technical equipment:** The technical equipment for a test should be acclimatized to the problem under investigation and should be of satisfactory quality. Particular attention should be paid to ease of handling, susceptibility to faults, amplitude of application and sensitivity. In addition, any appropriate construction and waste disposal modifications should be performed in accordance with the regulations and be ensured.
- **Selection of suitable test procedures for the point at issue:** It should be certified whether the test procedure selected is befitting for the problem and is sufficiently sensitive. The maximum tolerable total error of the process should be estimated. This estimation considers the random error, which affects the precision of the process, and the systematic error, which affects the accuracy (see Figure 4.1).
- **Determination of the parameters of the test procedure applied:** During routine analyses, the chemical constituents of both standard and actual samples have to be determined. The processes employed, including possible modifications, should be recorded together with the calculated constituents, i.e. *recovery rate*, *standard deviation of reproducibility*, *coefficient of variation of reproducibility*, *standard deviation of repeatability* and *coefficient of variation of repeatability*. The definitions of these parameters can be traced in DIN 38402, part 42. Analytical chemistry methodologies require calibration procedures. In the most straightforward cases, values of concentrations of standard solutions and corresponding measurements can

be plotted graphically. For a linear regression model three assumptions must be satisfied: *linearity over a wide range; stability of variation of measured values over the whole range; and, normal distribution of data.* The calibration function in such a case is:

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

where: a is the calculated zero value and b is the gradient of the calibration function (representing the sensitivity of the measurement technique), which depicts the smallest possible deviation of all the data points from the straight line function.

The actual calibration function lies within a range of reliability (confidence interval). The confidence interval depends on the deviation of the calibration points from the curve (*residual standard deviation s_y*) and the gradient b of the calibration function. A parameter which clearly shows the quality of the calibration function, is the methodological standard deviation s_m , which is calculated from:

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

The s_m must be used to compare different analytical procedures over the same working range and with the same number of calibration points. The F-test has to be employed for numerical comparison of s_y values.

Every standard solution must be considered making use of the same analytical procedure as the actual sample. As a minimum demand for background quality control, it is advised that single or duplicate laboratory determinations be performed on several sequential days. In these determination should be included: *blank values; standard solutions with high and low concentrations within the working range; real samples; and, real samples after spiking.*

Observations should be recorded over a period of 10 to 20 days. The stability of the system is then tested by calculating: *the standard deviation within the batch (s_w); the standard deviation between batches (s_b).* The values of s_w and s_b are then compared using the F-test at a predetermined level (e.g 95%). Only when this test reveals a significant difference between s_w and s_b , must a separate calibration be carried out for each batch.

- **Performing internal quality assurance procedures.**
- **Participation in external quality assurance procedures:** Regular participation in national and international collaborative tests with synthetic samples of known content or with real samples of unknown content is important. With the latter matrix-dependent errors must always be reckoned with. The results of collaborative tests are usually recorded by the collaborative test managers and made available to the participants, often with appropriate recommendations.
- **Evaluation and documentation of the quality assurance procedures used:** The quality assurance procedures used with the test should be recorded in detail (e.g. in an analytical quality assurance handbook). These records should be made available at the request of interested parties (clients, national monitoring organizations, or other departments within a large company). Insufficiently documented quality assurance procedures or those only carried out sporadically are of little value.

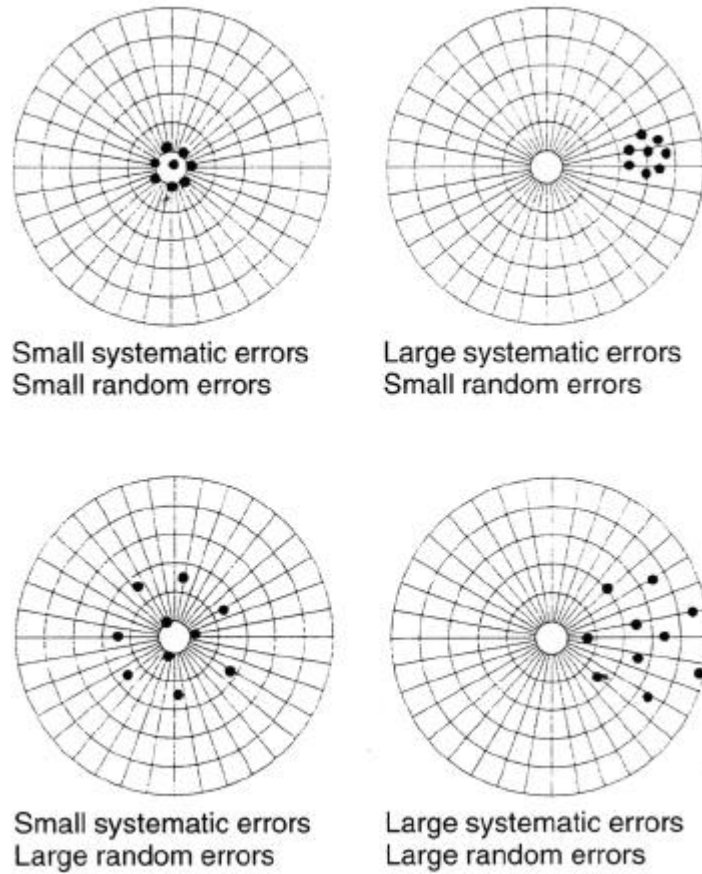


Figure 4.1 Different types of error in laboratory measurements

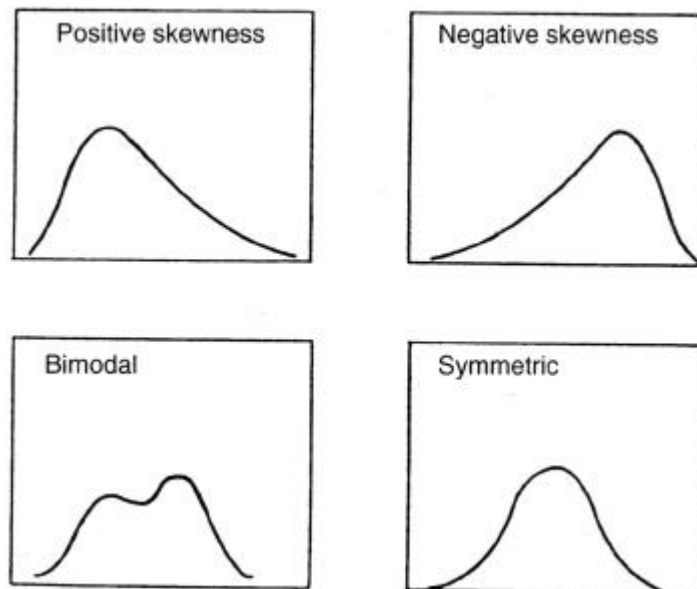


Figure 4.2 Distribution curves occurring from the evaluation of time – dependent water source data

4.3 Statistical Tests

Whenever an analysis repetition is performed on the same homogeneous sample, identical analytical results are not obtained each time but a variety of results whose distribution can be presented by a histogram. If a satisfied number of such measurements is available, a distribution curve can be constructed, which is often a normal Gaussian curve. This curve represents the relationship between the numerical value of an analytical result and the probability of occurrence. *The relative error or the coefficient of variation* is expressed as:

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

where: m is the mean and s is the standard deviation.

But not always normally distributed data are expected. Other distribution curves can appear, particularly in the evaluation of time –dependent water source data (e.g. river water quality analyses including samples from flood waters) or in measurement of the same sample by various laboratories during collaborative tests (Figure 4.2). A coefficient of variation V of a value > 100% indicates that the data do not follow the normal distribution. Such results reveal the non-existence of compatible statistical populations (e.g. more than one water type) or of systematic errors of measurement. In such cases the different data sets must statistically be subjected into separate tests, since otherwise mean and standard deviation values will otherwise lead to unadjusted conclusions (see Figure 4.3). In such case two populations exist, since after about 1981 significantly higher values were observed than before. The continuous curve represents the mean values, each calculated from five single measurements.

Also special attention has to be paid to trends in data interpretation procedures. In Figure 4.4, the graphs (a) and (b) exhibit the same mean and standard deviation, although the measurements in (a) follow a periodical variation while in (b) a trend. It can be stated with clearness that additional support from graphs and other statistical evaluation methods cannot be relinquished.

Before the processing of the experimental data, extreme or peripheral values must be classified and, if necessary, eradicated since most statistical techniques demand a normal distribution. Statistical tests can provide objective clarification of such situations. In other words test parameters are calculated using established equations and can then be compared with values published in tables. Important test methods, such as the F-test, the t-test and the outlier test are described in specialised statistics literature. For some time efficient and PC-compatible statistics packages have been commercially available and permit the processing of all types of data. These can be stored in a format belonging to the same system or exported to other formats, such as Excel or dBase. Other formats allow the export of data for other applications. Also a large number of simple and varied statistical processes and graphical representations are available in the market. Such complex statistical packages include SPSS, STATISTICA, SYSTAT and UNISTAT.

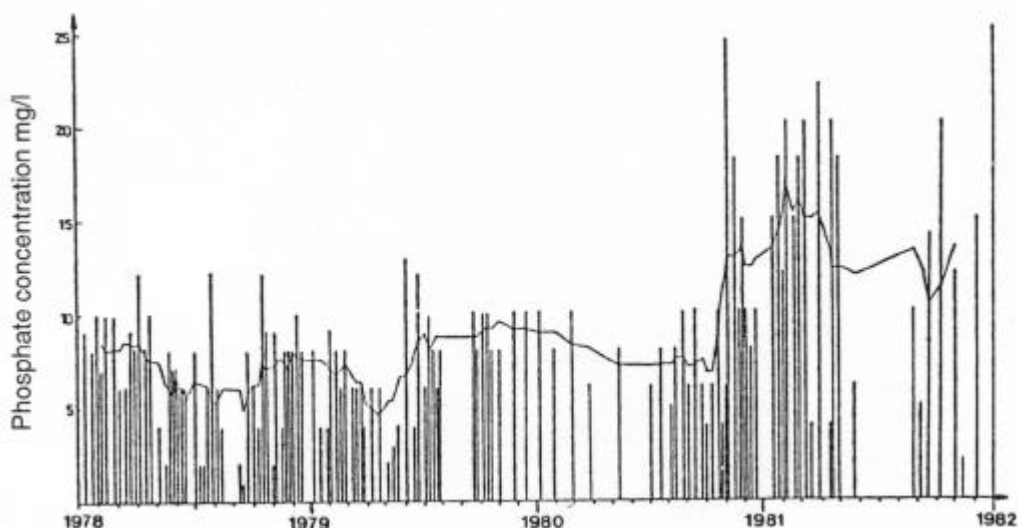


Figure 4.3 Time series of the phosphate concentration in a Greek river

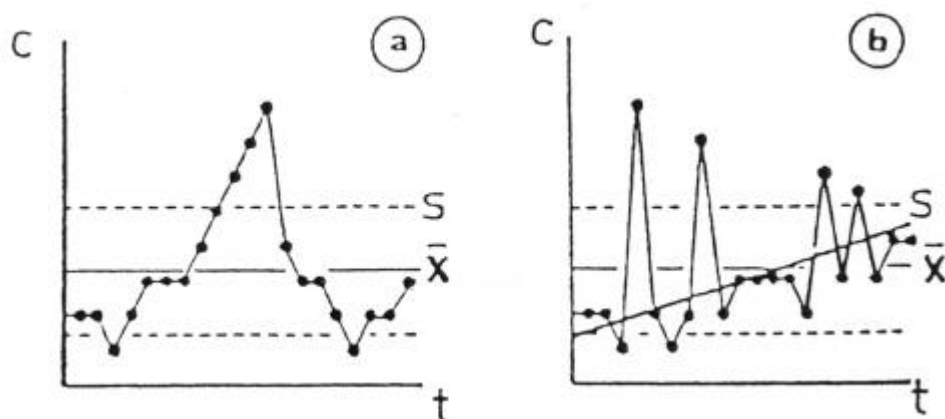


Figure 4.4 Time series of concentration of a particular chemical constituent in surface water: (a) cyclic and (b) trend

4.4 Quality Assurance Systems

The EN 45000 system (1989) European Standard

Specialists in the European Community (EC) drew up the EN 45000 series of standards (including the DIN EN 45000 system). For test settings up, such as laboratories, they provide criteria in the form of an auditing, which must be fulfilled in order to obtain a statement of technical competence through accreditation. These criteria are valid for the operation of test laboratories (EN 45001), their assessment (EN 45002) and the authorities, which accredit the test laboratories (EN 45003) and certify the products (EN 45011), the quality assurance systems (EN 45012) and the personnel (EN 45013).

The first step for a laboratory is the application to a licensed accreditation authority in order to fulfil the criteria of DIN EN 45001. The laboratory can only be accredited after being successfully examined by the accreditation authority. Part of the accreditation involves the occasional checking of the correct use of quality assurance procedures.

The ISO 9000 system (1994) International Standards

Companies, enterprises, organisations and not least authorities produce material and non-material products. For these products to be economical and of high quality, a quality assurance system is required. The ISO 9000 series provides a framework, but it is designed to be so general that it can be applied to the widest spectrum of organisations. The central feature of this standard, which deals with quality management, elements of quality assurance system, and stages in the proof of quality assurance, is the company and not the laboratory.

In order to remain competitive, companies aim to achieve certification, which states that their development and production are carried out according to the quality requirements of ISO 9000. An independent authority tests this and may include the laboratory of a company, depending on the planned extent of the certification. In this case the laboratory must fulfil the quality assurance requirements stipulated in the standard in addition.

If the laboratory wishes to carry out the work for an external customer, the criteria of EN 45001 must be fulfilled.

5. DESIGN CRITERIA FOR EARLY WARNING MONITORING

The objectives for early warning monitoring must be must be the following:

- *warning and alarming* in case of an accidental pollution rendering river water unsuitable or harmful for a specific use (e.g. for drinking water preparation);
- *signalling* river pollution incidents, as a form of monitoring, to identify and trace all the “wrong happenings” leading to deterioration of water quality.

The design criteria for depicted early warning stations must be:

- when something harmful and toxicant is passing by, an alarm should be initiated, and a relevant selection of parameters should be measured and recorded. This is putting a lot of emphasis on the development of new methods in the last fifteen years, concerning a combination of chemical and biological early-warning systems;
- ideally, no trace of pollution should be missed. Sampling frequencies should be such that no pollution slips through. Therefore operation should be around the clock throughout a week. Besides that, from computations of critical situations in rivers such as Danube and Rhine, it was found that the minimum sampling frequency must be around two times a day;
- the alarm should be in time. The response time of the alarm should be shorter than the transit time of the pollution in the river.

All river water monitoring stations should be equipped with a reliable data logging and processing system with advanced communications options. Experience has shown that small portable devices with low power consumption and designed for long periods of unattended use, can help keep the running costs low by allowing for unmanned installations. The offered systems should have an open architecture and be flexible enough to adapt to advances in software technology and provide the widest possible compatibility with the majority of the related measuring instruments and analyzers.

Functionally, the system should be capable of continuously monitoring all measured parameters and performing complex calculations in order to extract data trends that will be necessary for alarms and early warning messages. Alarm conditions and data trends should be user defined (by authorized users) from a remote computer. Special care must be taken to ensure broadest connectivity (PSTN, GSM, Inmarsat etc.) with telecom networks. This could prove extremely important, as appropriate sites for monitoring often tend to be away from

populated areas, with limited or even no access at all to PSTNs. A broad range of alarm and early warning notification methods is recommended in order to achieve the maximum compatibility with telecommunications equipment found in research centers, national institutes, academia etc. Such methods should include technologies like FAX, SMS, e-mail, and use strategies for multiple recipient lists ensuring that important alarm notifications will get the proper attention.

A very important aspect of this system is the ability to communicate with a wide variety of measuring instruments and analyzers. Most of them have a serial interface and therefore the data logger should be able to communicate via the vendor's serial protocol, while at the same time provide at least a dozen inputs for standard voltage (± 100 mV, ± 1 V, ± 5 V, ± 10 V etc.) and current (0 – 20 mA, 4 – 20 mA etc.) interface.

Although typical data logging requirements do not demand very short sampling periods, research workers and scientists on this field often need and appreciate a more detailed set of data, and recent experience on this field shows that periods in the order of one (1) hour are more appropriate. After all, advances in hardware are such that the memory capacity, of a modern, small sized, data logger is adequate for nearly one year's data at the aforementioned rates. All data log files should be kept in a standard ASCII format so that it will be easy for scientists to process them using any spreadsheet application.

6. POLLUTANT LOADS AND FLUX CALCULATIONS

6.1 General

Monitoring programs of the water quality in rivers are normally based on the comparison of average concentrations with standard concentration ranges, which are considered to reflect the different pollution states of rivers. In many cases, however, the average loads better represent the real degree of pollution, since they reflect the total amount of pollutants being released into the riverine environment, or being mobilized by the river transport. Relatively high concentrations can also be the result of natural levels during low discharge periods, whereas relatively low concentrations can originate from the dilution of pollutants with high rainfall and river discharge. The determination of reliable average pollutant loads, both in the form of the total fluxes (e.g. in t yr^{-1}) and in the form of the specific fluxes (total fluxes divided by the drainage basin area, e.g. in $\text{t km}^{-2} \text{yr}^{-1}$) should therefore be one of the priorities in the design of studies on the water quality in rivers.

6.2 Water Discharge

The transport of pollutants and natural compounds in rivers is strongly coupled to the water discharge in general. Fluxes are calculated as the product of concentrations and water discharge, and even if the concentrations in the rivers have been followed with high precision, the reliability of the calculated fluxes can only be as good as the reliability of the estimated water fluxes. For many compounds, the temporal variability of the concentrations in rivers is less important than the temporal variability of discharge, giving the monitoring of water discharge a dominant role in the determination of river fluxes. This is especially true for the Mediterranean rivers, where the ratio of peak discharge on mean annual discharge is frequently about one order of magnitude greater than for rivers in Non-Mediterranean areas (Estrela *et al.*, 2001).

Continuous discharge measurements nowadays exist for a great number of rivers worldwide. As for climatic and meteorological data, national monitoring services are in charge with the task of the collection of river discharge measurements, and the data are normally centralized in national hydrological services from which they can be obtained by different means (online access via the internet, distribution of paper copies on demand, publication in hydrological

yearbooks, etc.). Monitoring studies on the water quality in rivers can often rely on these hydrological measuring networks and do not require the proper monitoring of the river discharge in the framework of the water quality monitoring study. If no water gauging stations exist, however, the monitoring of water discharge must be implemented

One has naturally to ensure that the selected stations for the water quality sampling correspond to the existing water gauging stations, and that there is no water gain or water loss between the two stations due to additional tributary river contributions and/ or water extraction for irrigation and other forms of water consumption. Moreover, one has also to verify that the discharge measurements correspond to good quality measurements. Discharge is normally monitored via continuous measurements of water height, together with the fitting of empirical relationships between water height and individual measurements of instantaneous discharge during different hydrological conditions. The nature of these relationships can change over time when the morphology of the river bed evolves and they are only valid within their calibration ranges. The latter might be especially problematic during floods when the rivers enter into the floodplains and the water height/ discharge relationships lose their validity.

6.3 Determination of average loads

6.3.1 Methods for flux calculations

The total load over a given period, such as a hydrological or calendar year is given by integration of instantaneous flux, i.e. the product of concentration C and discharge Q . In practice, continuous and exact measurement of the streamflow and concentration required to calculate mass fluxes is not possible, principally due to lack of continuous concentration records. As mentioned above, river flow is recorded with high temporal resolution, even if in some circumstances uncertainty in streamflow data can be appreciable. Concentration data are still commonly the limiting factor on the quality of river flux estimates. Uncertainty may therefore come from both the measurement of the concentration and the temporal integration of instantaneous fluxes.

A frequent starting point for the determination of average fluxes is the availability of more or less continuous river discharge data (e.g. in a daily temporal resolution) together with a certain number of instantaneous concentration measurements, which spread in about regular time intervals over one or several calendar years. For example, many national water quality monitoring programs take samples in monthly time intervals. Although these intervals are normally longer than the time slice over which concentrations vary significantly, the average fluxes can be determined with rather good precision when the sense of the concentration changes is predictable. In fact, in many cases concentration does not evolve independently from discharge and the methods for flux calculations often rely on this fact. This can be seen in the Table 5.1, which presents some of the commonly used formulas for the calculation of average river loads of pollutants and natural compounds.

Method 1 is based on the average arithmetic concentration mean. This method may be useful when the riverine concentrations are rather stable and/ or when the flux calculation should be used for an order-of-magnitude-estimate of the average loads, e.g. for the comparison of different rivers. In many cases, however, this method may considerably fail compared to the real values.

Method 2 is based on the determination of the discharge-weighted mean concentrations. It gives very realistic results when the evolution of concentrations is highly correlated, or anti-correlated, with the evolution of water discharge.

Method 3 determines the average fluxes between two sampling events by using the average arithmetic mean of both concentrations, and by summing up these fluxes for the time period for which the average fluxes should be determined (e.g., one year). The power of this method naturally depends on whether the sampling intervals fit with the major concentration changes (e.g., during floods). An advantage of this method is that it can also take into account major concentration changes that are not related to the river discharge (e.g., temporal variable pollution, etc.).

As a modification of this method, one often also linearly interpolates the concentration evolution between to sampling events to the time units in which the discharge data exist (method 4). This mostly corresponds to a daily time step resolution. The average fluxes are then calculated by summing up the individual products of daily discharge and concentration.

Method 5 is very close to method 3, but it uses the discharge-weighted concentration between two sampling events. This method fits well when the concentration evolution is generally controlled by discharge, but both parameters do not evolve synchronously.

Table 5.1

Commonly used approaches and formulas to calculate mean annual river fluxes

<p>(A) $C_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$</p> <p>(B) $F_{annual} = C_{av} \times Q_{annual}$</p>	<p>M1 - Arithmetic mean:</p> <p>Calculation of an average concentration (C_{av}) on the basis of n samples of instantaneous concentrations (C_i), and multiplication with the annual discharge total (Q_{annual}).</p>
<p>(A) $C_{dw} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$</p> <p>(B) $F_{annual} = C_{dw} \times Q_{annual}$</p>	<p>M2 – Discharge weighted mean:</p> <p>As A, but calculation of a discharge weighted mean concentration (C_{dw}) on the basis of n samples of instantaneous concentrations (C_i) and instantaneous discharge values (Q_i)</p>
<p>(A) $C_j = \frac{\sum_{i=1}^{i+1} C_i}{2}$</p> <p>(B) $F_{annual} = \sum_{j=1}^m C_j \times Q_j$</p>	<p>M3 – Partial fluxes (a):</p> <p>Calculation of average concentration (C_j) for each period j between two sampling events. Multiplication of this concentration with the total discharge corresponding to this period (Q_j) and summing of the fluxes of the m periods covering one hydrological year ($m = n - 1$).</p>
<p>(A) $C_{th-dx} = \frac{(d_x - d_i) \times (c_{i+1} - c_i) + c_i \times (d_{i+1} - d_i)}{d_{i+1} - d_i}$</p> <p>(B) $F_j = \sum_{l=1}^l C_{th-dx} \times Q_{dx}$</p> <p>(C) $F_{annual} = \sum_{j=1}^m F_j$</p>	<p>M4 – Partial fluxes (b):</p> <p>Calculation of an average theoretical daily concentration (C_{th-dx}) for the l days d_x in the period j between the two sampling events i and $i+1$ ($\Rightarrow C_i$ and C_{i+1}). Multiplication of these concentrations with the daily discharges (Q_{dx}) and summing of the fluxes to the partial (F_j) and annual fluxes (F_{annual}).</p>
<p>(A) $C_j^* = \frac{\sum_{i=1}^{i+1} C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^{i+1} Q_i}$</p>	<p>M5 – Partial fluxes (c):</p> <p>Calculation of a discharge weighted mean concentration (C_j^*) for each period j between two sampling events. Multiplication of this concentration with the total discharge corresponding to this period (Q_j) and summing of</p>

(B) $F_{annual} = \sum_{j=1}^m C_j \times Q_j$	the fluxes of the m periods covering one hydrological year ($m = n - 1$).
(A) $\log(C_i) = a \times \log(Q) + b$ $\log(C_i) = a \times \log(Q)^2 + b \times \log(Q) + c$ <i>(or similar models)</i> (B) $F_{annual}^* = \sum_{d=1}^{365} C_{th-d} \times Q_d$ (C) $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \log(C_i) - \log(C_{i-th})}{n-2}$ (D) $c_f = \exp(2.651 \times s^2)$ (E) $F_{annual} = F_{annual}^* \times c_f$	M6 – Regression model: Determination of an empirical regression model between instantaneous concentrations and discharge values (often in logarithmic form). Calculation of a theoretical daily concentration (C_{th-d}) and multiplication of these values with daily discharge for all days of the year. In the case of logarithmic relationships with large scatter, this method tends to underestimate real fluxes and should be corrected according to the method proposed by Ferguson (1986, 1987).

Method 6 is based on the establishment of empirical relationships between concentrations and discharge. These relationships can then be applied to the daily discharge records in order to calculate theoretical values for daily concentrations. This method is normally applied to elements and compounds that depict a similar variability of concentrations compared to the variability of discharge.

In most cases the relationships are established on a log/ log unit basis, which reduces the dominant impact of extreme values on the regressions. However, log/ log relationships tend to underestimate the real values in relationships with large scatter and the results should be corrected according to the method proposed by Ferguson (1986, 1987).

6.3.2 Dissolved compounds

The variability of the levels of dissolved compounds in rivers is generally less important than the variability of discharge, although concentrations often vary in close relationship with discharge. Many natural elements resulting from the weathering reactions in the river drainage basins, such as the major cations (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) and anions (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), are negatively correlated to discharge, and the method 2 for the flux calculations yields realistic results.

For dissolved nutrients (NO_3^- , PO_4^{3-} , ...), clear concentration-discharge relationships are often missing. Except for very pristine rivers, nutrients are mainly introduced into surface waters by anthropogenic activities, which overwhelm the natural mobilisation processes. Moreover, due to the reactivity of nutrients in biogeochemical cycles, concentrations can be strongly influenced by the terrestrial and aquatic metabolism and vegetation cycles, or by climatic parameters such as temperature. This makes that the evolution of concentrations may follow marked seasonality, but not necessarily in direct connection with the water runoff. As a consequence, the methods 3 and 4 often yield good results for the flux calculations. However, since the seasonality of vegetation and climate may show some coincidence with the seasonality of water discharge, also method 2 can still result in reliable fluxes.

For certain elements and compounds, the maximum concentrations in the rivers are observed during the high water stages, but the concentration peaks precede the peak of water discharge. This so-called “flushing effect” can be explained by the depletion of a given reservoir, characterized by elevated concentrations, via the rising precipitation and water levels. The flushing of dissolved organic carbon (DOC) from the soils is a typical example for this phenomenon. In this case, the method 5 may be well adapted for the determination of the average fluxes.

6.3.3 Particulate compounds

The levels of particulate matter in general, commonly measured as total suspended solids (TSS), can evolve very rapidly in rivers. Their variability may be greater than the variability of discharge, which implies that the monitoring of TSS in rivers should be done in the same temporal resolution as water discharge (almost continuously) in order to obtain reliable fluxes.

Continuous monitoring of TSS requires the installation of sophisticated instrumentation at the sampling stations (auto-samplers, turbidity sondes, etc.), which may be beyond the financial possibilities of the water quality program. Regular manual sampling is therefore still the most frequent approach to obtain data. In this case, the quality of the flux calculations strongly depends on the sampling frequency during floods, which account for by far the greatest part of the overall TSS transport in rivers. In the Mediterranean region, TSS are almost exclusively transported during the often short and violent floods.

When the floods have been sufficiently covered by sampling, the methods 35 may give realistic estimates for the resulting fluxes, although one has to be aware that the errors can be much greater than in the case of the monitoring of dissolved compounds. Also the method 2 can give correct results. In many cases, however, method 6 is used to determine riverine TSS fluxes. TSS and discharge often correlate, but due to scattering of the data, one mostly fits log/ log relationships. One advantage of the method 6 is that it can also be applied to longer time series of discharge records compared to the sampling period in order to determine an estimate on the long-term average fluxes. Sampling during relative short periods (e.g. one year) may not be sufficient to determine representative fluxes.

The determination of reliable TSS fluxes is a crucial point for the monitoring of water quality in rivers, since the transport of many pollutants is highly associated with the transport of TSS. This concerns, for example, the transport of heavy metals and/ or organic pollutants, but also the transport of some inorganic and organic nutrients, such as particulate inorganic phosphorous. This means that the fluxes of these compounds cannot be coupled to water discharge alone, and their calculation requires first of all the determination of reliable TSS fluxes in general. For example, the average percentages of heavy metals in TSS can be rather constant, and the average heavy metal fluxes can hence be determined by a multiplication of these percentages with the total sediment fluxes. In other cases, the percentages of the particulate compounds and pollutants in TSS may vary in a regular but predictable manner. Exemplary for this are the fluxes of particulate organic carbon (POC). POC is strongly coupled to TSS, but the percentages of POC clearly decrease with increasing TSS concentrations.

6.4 Modelling

Fluxes are often needed for budget calculations in the context of an evaluation of the potential impacts of the riverine inputs on a given ecosystem. The transport of nutrients to the coastal sea or to lakes that suffer from eutrophication may be examples for this. When the drainage basins of the receiving ecosystems are large, it may be impossible to monitor the overall river inputs, and the establishment of empirical models that predict the river fluxes may be used in order to refine the budgets. Of course, these models have to be established and calibrated on the basis of observed data from the concerned systems and should not be applied to different systems outside the study areas.

It could be shown that the fluxes of dissolved inorganic nutrients, especially nitrate, or dissolved inorganic nitrogen in general, are often highly correlated to the human activities in the corresponding drainage basins. Population densities alone are already a good predictor for these fluxes. Including other data such as N-fertilizer spreads, wastewater inputs and/ or atmospheric N deposits from industries and cars may still improve the models. Also the

fluxes of organic nutrients, such as dissolved organic carbon (DOC), may be related to the environmental characteristics of the drainage basins, such as drainage intensity, carbon storage in the soils or the steepness of morphology. Collecting these data and including them into geographical information systems (GIS) can hence be very useful for modelling purposes.

Also the fluxes of TSS may be predicted in a similar manner. But TSS fluxes are not only temporarily but also spatially highly variable, which requires extreme care in the calibration of the models to the applied systems. The great spatial variability of the TSS fluxes can be the result of a combination of different environmental factors, which means that the resulting variability may be much greater than the variability of the individual factors alone. One example for the use of such a modelling approach is the universal soil loss equation (USLE, Wischmeier *et al.*, 1958), which is frequently applied for small-scale predictions of soil erosion and the resulting TSS fluxes on agricultural fields. The USLE predicts the sediment mobilization as the product of several factors concerning rainfall frequency, soil texture, slope length and others. Similar approaches were also successfully applied to determine the TSS fluxes at much larger scales, such as the global scale (e.g., Ludwig and Probst, 1998).

One additional problem for the prediction of particulate river fluxes is the fact that the transport of suspended matter between different points is not necessarily conservative because basin internal sediment retention via sedimentation processes may occur. This has to be considered for flux calculations and modelling approaches of TSS. Especially the sediment retention in reservoirs and lakes may be important. The phenomenon of sediment retention may be quantified when knowing the average residence time of the water in the reservoir, e.g. by using the following relationship (Vörösmarty *et al.*, 1997):

$$R=100 \times \left(1 - \frac{0.05}{\sqrt{T_r}} \right)$$

R is the sediment retention in %, and T_r the mean annual residence time of the water in years. Although a generalization of such type of relationships is naturally difficult, one can note that an average residence time of only ten days already provokes a sediment retention of about 70%. This underlines the important potential impact of this phenomenon on the riverine transport of particulate matter.

7. REFERENCES

- 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, BocaRaton (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 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.
- Estrela, T., Menéndez, M., Dimas, M., Marcuello, C. Rees, G., Cole, G., Weber, K., Grath, J., Leonard, J., Ovesen, N.B, Fehér, J., Consult., V. (2001) Sustainable water use in Europe - Part 3: Extreme hydrological events: floods and droughts. Environmental issue report No 21, EEA, Copenhagen, 84 pp. (available at <http://www.eea.eu.int>).
- FAO/UNESCO (ed) (1973): Irrigation, Drainage and Salinity. FAO, Paris.
- Ferguson, R.I. (1986) River loads underestimated by rating curves, Water. Resour. Res. 22, p. 74–76.
- Ferguson, R.I. (1987) Accuracy and precision of methods for estimating river loads. Earth Surface Processes and Landforms, 12, p. 95–104.
- 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.
- 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.
- Ludwig, W., and Probst, J.-L. (1998). River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets. American J. Science, 296, p. 265-295.
- Stumm W., J. Morgan (1996): Aquatic Chemistry. 3rd Ed. Wiley, New York.
- Suess M. (WHO) (ed.) (1982): Examination of Water for Pollution Control. Vol. 1 – 3. Pergamon Press, Oxford.

United Nations Environment Programme Mediterranean Action Plan MED POL. (1999): Strategic Action Programme to Address Pollution From Land – Based Activities. Athens.

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.

Vörösmarty C.J., Meybeck M., Fekete B., Sharma K. (1997). The potential impact of neo-castorization on sediment transport by the global network of rivers, IAHS, n° 245, p. 261-273.

Weast R. (ed.) (1990). Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Co., Cleveland.

Wischmeier, W.H., Smith, D.D. and Umland, R.E., 1958. Evaluation of factors in the soil loss equation. Agric. Eng., 39, 458-474.

World Health Organisation (1989): Disinfection of Rural and Small Community Water Supplies. WHO, Copenhagen.



**PROGRAMME DES NATIONS UNIES POUR L'ENVIRONNEMENT
PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE**



MED POL

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



No. 151 de la séries des rapports techniques du PAM

PNUE/PAM

Athènes, 2004

AVANT-PROPOS

Les États riverains de la mer Méditerranée, conscients de leur obligation de préserver et développer la région de manière durable, et reconnaissant la menace que fait peser la pollution sur le milieu marin, sont convenus, en 1975, de lancer un Plan d'action pour la protection et le développement du Bassin Méditerranéen (PAM) sous les auspices du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et, en 1976, de signer une Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (Convention de Barcelone). La Convention est entrée en vigueur en 1978 et a été modifiée en 1995.

Reconnaissant que la pollution provenant d'activités et de sources situées à terre avait le plus fort impact sur le milieu marin, les Parties contractantes à la Convention de Barcelone ont signé en 1980 un Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (Protocole "tellurique"). Le Protocole est entré en vigueur en 1983 et il a été révisé en 1996 de manière à mieux couvrir les sources de pollution et activités industrielles et à élargir son champ d'application en y englobant le bassin hydrologique.

Un Programme d'actions stratégiques (PAS MED) visant à combattre la pollution due à des activités menées à terre, qui représente l'adaptation régionale des principes du Programme d'action mondial (GPA) du PNUE destiné à lutter contre les activités polluantes basées à terre, a été adopté par les Parties contractantes à la Convention de Barcelone en 1987, dans le prolongement des dispositions du Protocole "tellurique" révisé. Le PAS MED recense les principaux problèmes de pollution de la région, indique les mesures possibles pour y remédier, évalue le coût de ces mesures et établit un plan de travail assorti d'un calendrier d'application.

Pour aider les pays méditerranéens à mettre en œuvre le PAS MED dans le long terme, et en particulier à formuler, adopter et appliquer des Plans d'action nationaux (PAN), un Projet FEM d'une durée de trois ans intitulé "Détermination des actions prioritaires pour la poursuite de l'élaboration et de la mise en œuvre du Programme d'actions stratégiques pour la mer Méditerranée" a été mis à exécution par le PAM, et en particulier par le programme MED POL, les Centres d'activités régionales du PAM et l'OMS/EURO. Le Projet se compose de nombreuses activités qui comportent, entre autres, la préparation de lignes directrices régionales et de plans régionaux dont l'objet principal est de guider et d'aider les pays à atteindre les objectifs de réduction de la pollution spécifiés dans le PAS MED.

Le présent document s'inscrit dans les publications de la Série des rapports techniques du PAM qui comprennent tous les ensembles de lignes directrices et plans régionaux établis dans le cadre du Projet FEM pour la mise en œuvre du PAS MED.

TABLE DES MATIÈRES

Page

PRÉFACE	1
1. INTRODUCTION	3
2. APERÇU GÉNÉRAL DES PRINCIPAUX FLEUVES ET ESTUAIRES DE LA MÉDITERRANÉE	3
2.1 Caractéristiques hydrologiques	3
2.2 Caractéristiques chimiques	5
2.2.1 Pollution organique	5
2.2.2 Éléments nutritifs	5
2.2.3 Métaux lourds	6
2.2.4 Micropolluants organiques	6
2.3 Caractéristiques microbiologiques	6
2.4 Caractéristiques physiques	7
3. ORGANISATION DE PROGRAMMES DE PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS - TECHNIQUES DE SURVEILLANCE ET D'ÉCHANTILLONNAGE	7
3.1 Stratégie de surveillance des fleuves et rivières	7
3.2 Organisation de 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 Eau 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 Écoaudit	29
4. ASSURANCE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ	30
4.1 Généralités	30
4.2 Mise en œuvre de l'assurance qualité analytique	30
4.3 Tests statistiques	33
4.4 Systèmes d'assurance qualité	33
5. CRITÈRES DE CONCEPTION POUR LA SURVEILLANCE D'ALERTE PRÉCOCE	35
6. CHARGES DE POLLUANTS ET CALCULS DES FLUX	36
6.1 Généralités	36
6.2 Débit d'eau	37
6.3 Détermination des charges moyennes	37
6.3.1 Méthodes de calcul des flux	37
6.3.2 Composés dissous	40
6.3.3 Particules	40
6.4 Modélisation	41
7. RÉFÉRENCES	42

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.

Tableau 2.1

**Principaux fleuves méditerranéens par ordre décroissant de débit déversé
présentement dans la mer**

Fleuves	Débit m 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
G??su	2,50	10,10	Turquie	Turquie
Brenta	2,32	1,56	Italie	Italie
Lamas	2,20		Turquie	Turquie
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
Moulouva	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
Cheliff	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

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.

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 NO₃ et encore davantage pour NH₄ et PO₄. 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).

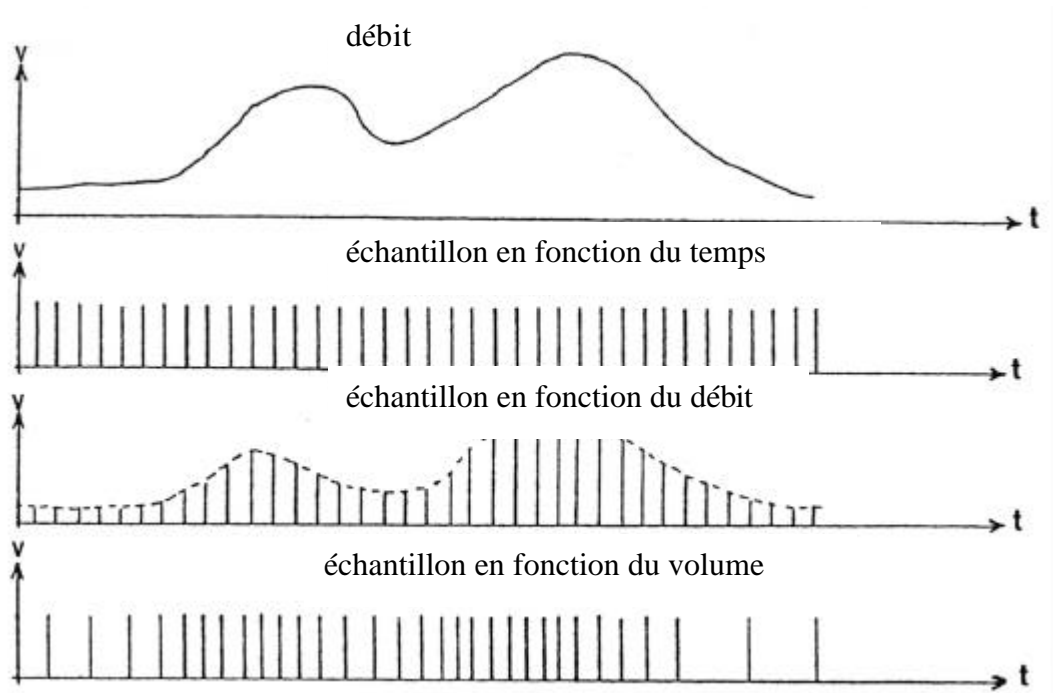


Figure 3.1 Présentation graphique des techniques possibles d'échantillonnage de l'eau et des eaux usées

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 (I)
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
S		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:

$$S_s = [(1-x)/x]^2 (m/m_s) \quad (3.2)$$

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 devraient y voir 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.

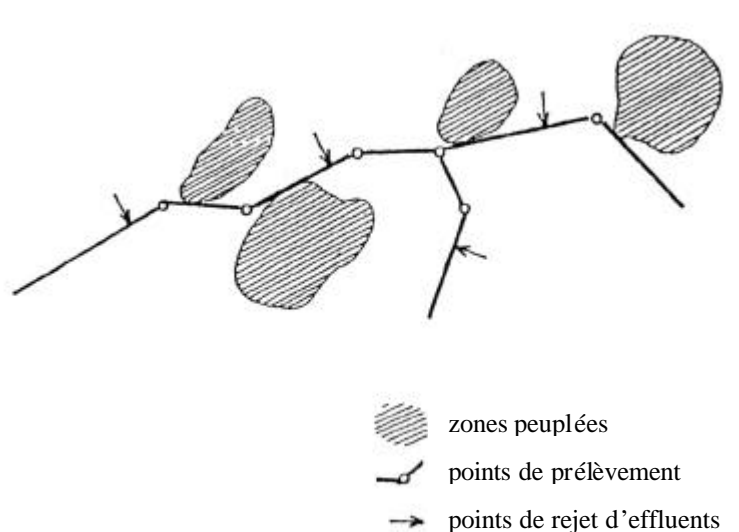


Figure 3.3 Section schématique d'un réseau fluvial avec les points de rejet d'effluents, y compris des eaux d'averse

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.

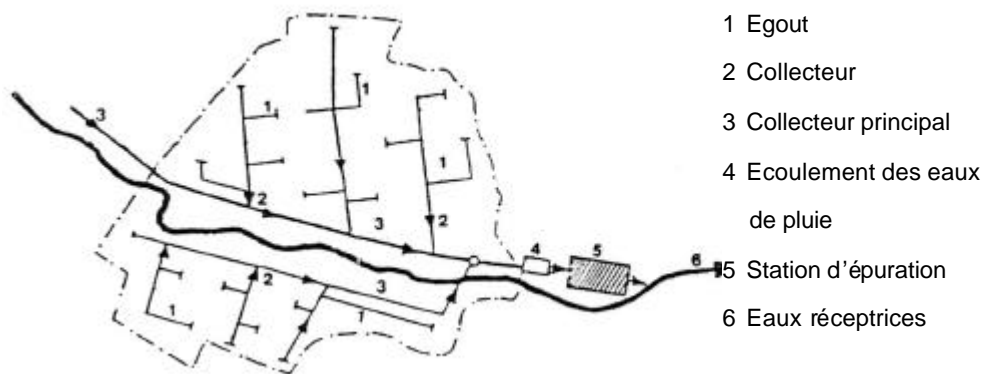


Figure 3.4 Schéma d'un réseau d'assainissement

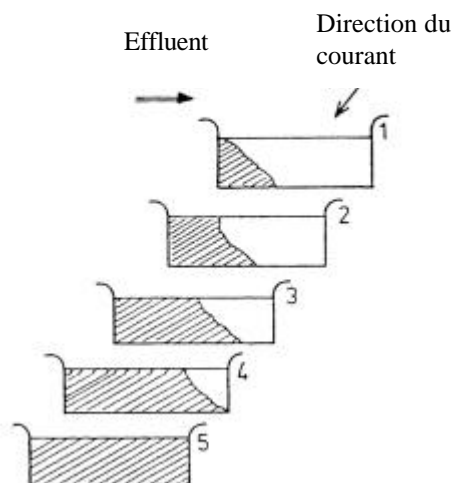


Figure 3.5 Illustration du mélange d'effluents dans les réseaux de cours d'eau

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).

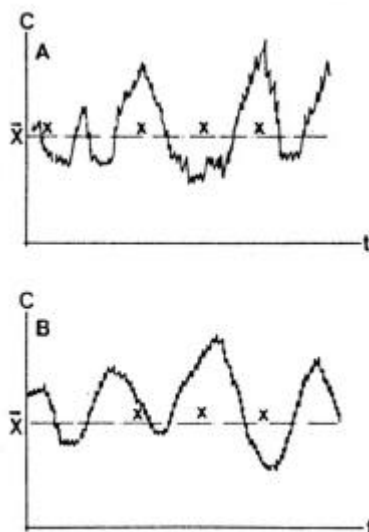


Fig. 3.6 Effet des fluctuations de la concentration sur les valeurs prévues à partir d'échantillons aléatoires

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.

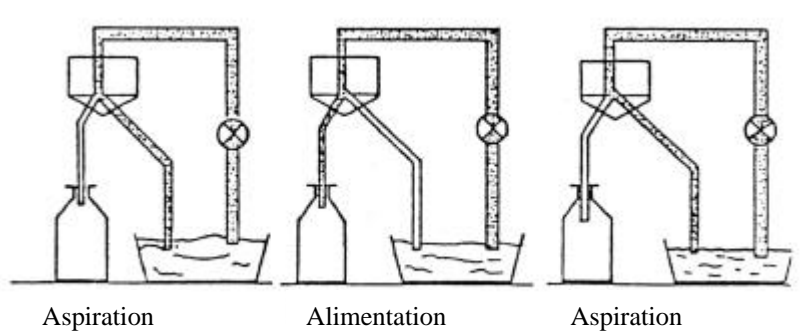


Figure 3.7 Représentation schématique d'un échantillonneur à libre retombée d'eau

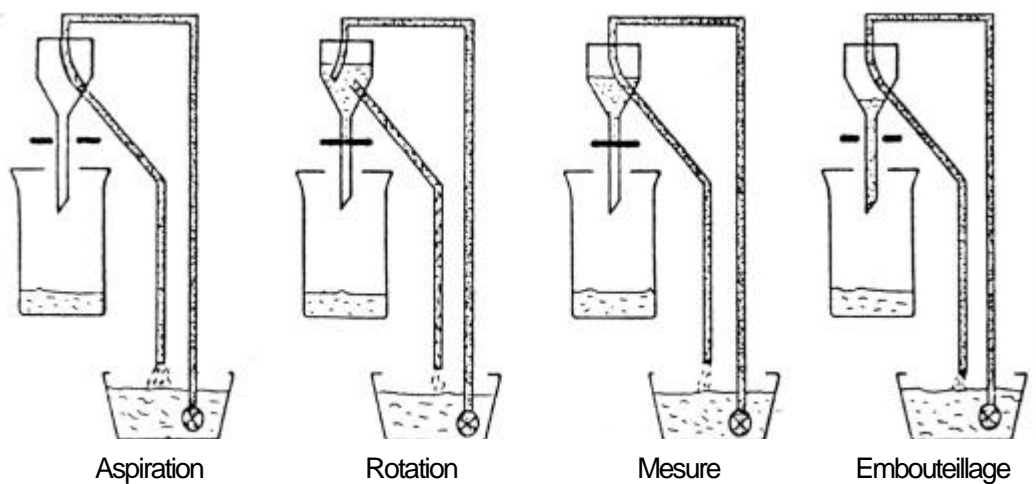


Figure 3.8 Représentation schématique d'un échantillonneur automatique à libre retombée couplé à une unité d'alimentation à quantité fixe

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).

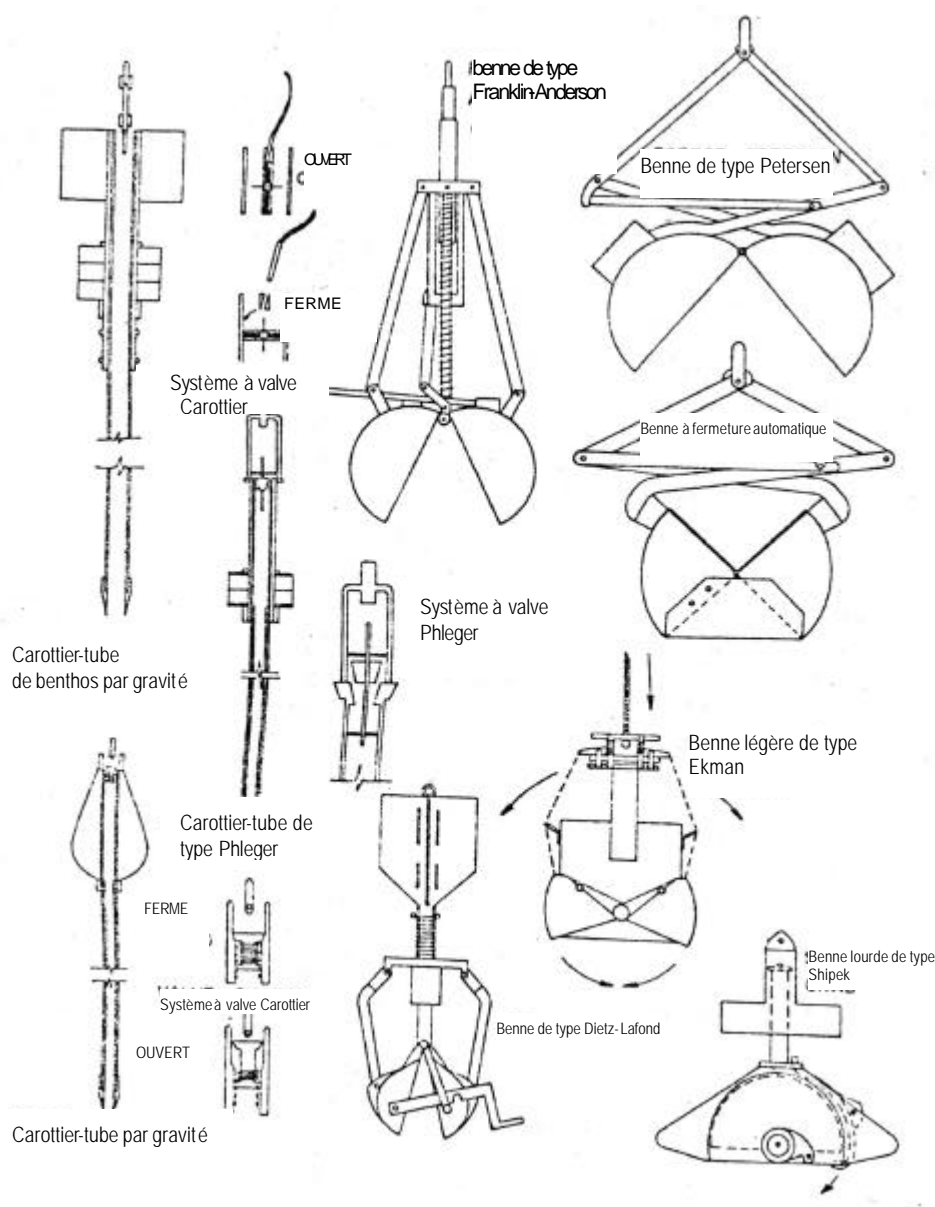


Figure 3.9: Exemples de dispositifs d'échantillonnage des sédiments du fond

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 est souvent nécessaire, 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).

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

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

réipients 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 min 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.

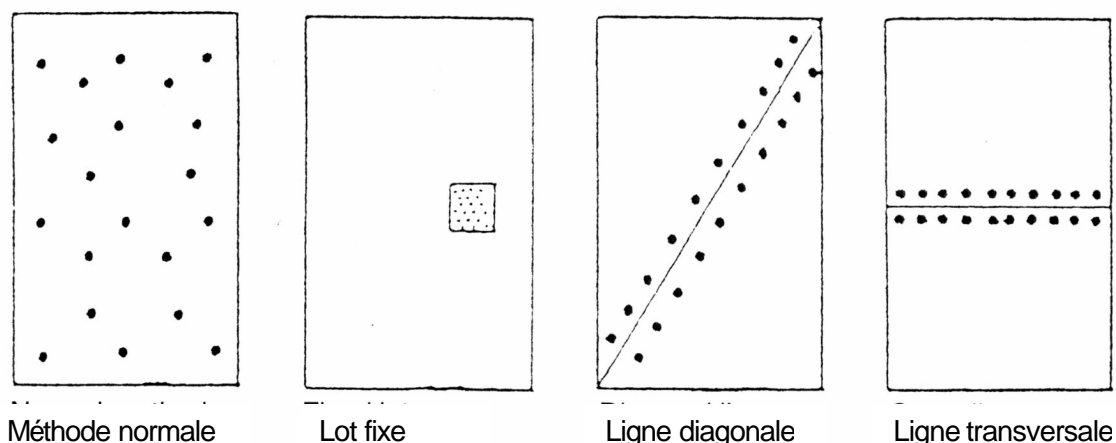


Figure 3.10 Échantillonnage des sédiments

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	
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					
- Évolution des gaz	x	x	x	x	
	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					
- Couleur, odeur	x	x		x	
- Goût	x	x	x	x	x
- Turbidité	(x)		(x)		
- Profondeur visible	x	x	x	x	
- Matières sédimentables		x		x	
- Précipitation	x	x		x	
- Valeur du pH	x	x	x	x	
- Potentiel redox	x	x	x	x	x
- Conductivité électrique	x	x	x	x	
- Oxygène	x	x	x	x	x
- Chlore	x	x	x		
- Dioxyde de carbone			x		
- Agression	x		x		
	x	(x)	x	(x)	

M = mesure

O = observation

C = carte

3.7.1.1.2 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 devrait être faite 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 redox

Comme les valeurs du pH, le potentiel redox 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 redox. 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 redox 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 liés 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 dichromates 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 –diphénylcarbazonne, 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 aérobies 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 silicium se rencontre dans toutes les roches et sédiments. Les composés silicés, 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 ($C_2Cl_2F_3$) 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 min.

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 virulents 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.

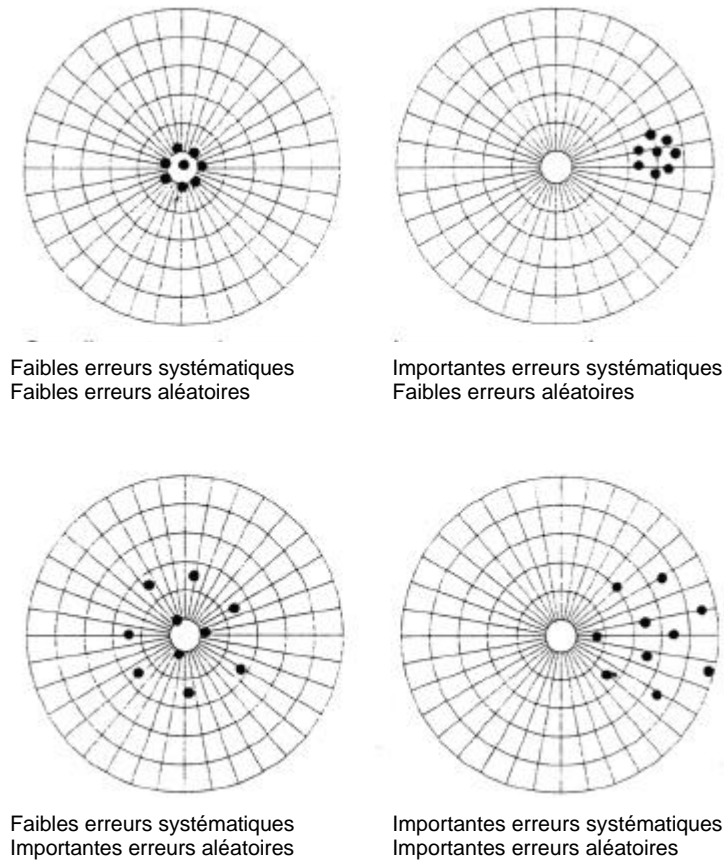


Figure 4.1 Différents types d'erreur dans les mesures de laboratoire

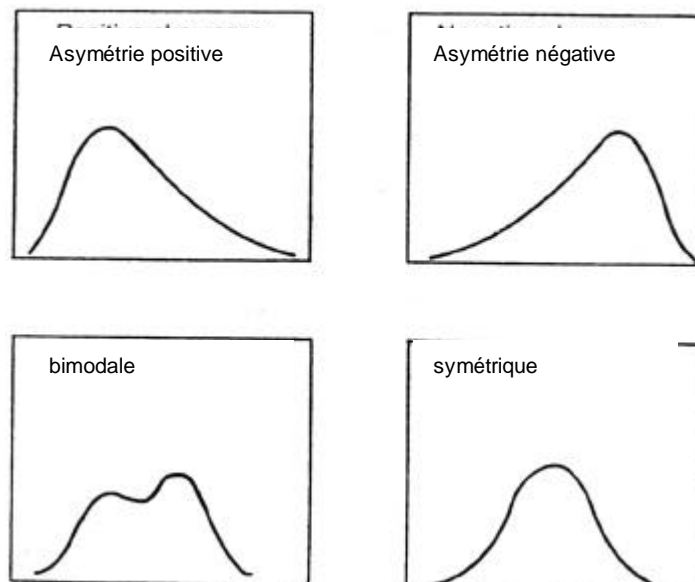


Figure 4.2 Courbes de distribution obtenues lors de l'évaluation de données-sources sur l'eau en fonction du temps

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.

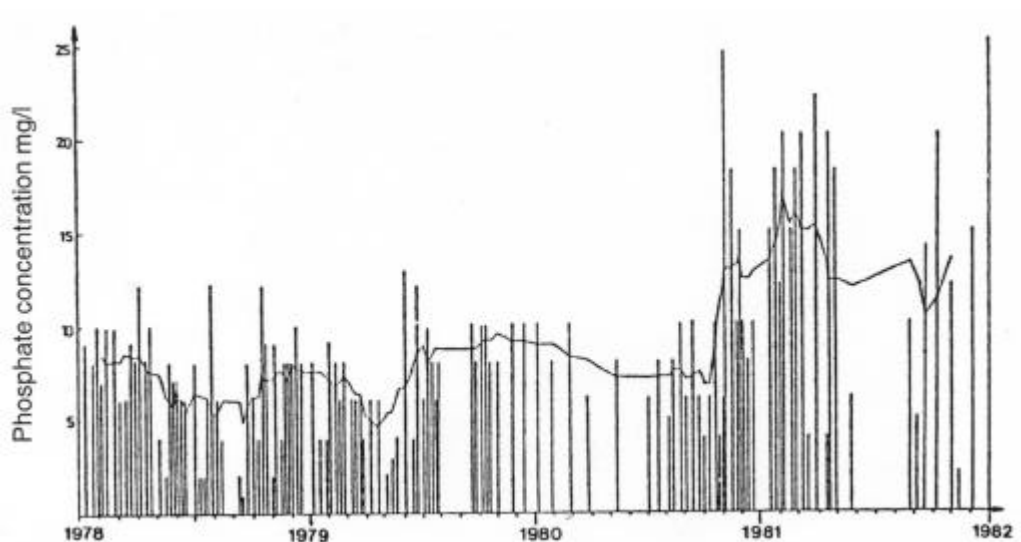


Figure 4.3 *Séries chronologiques de la concentration de phosphate dans un cours d'eau grec*

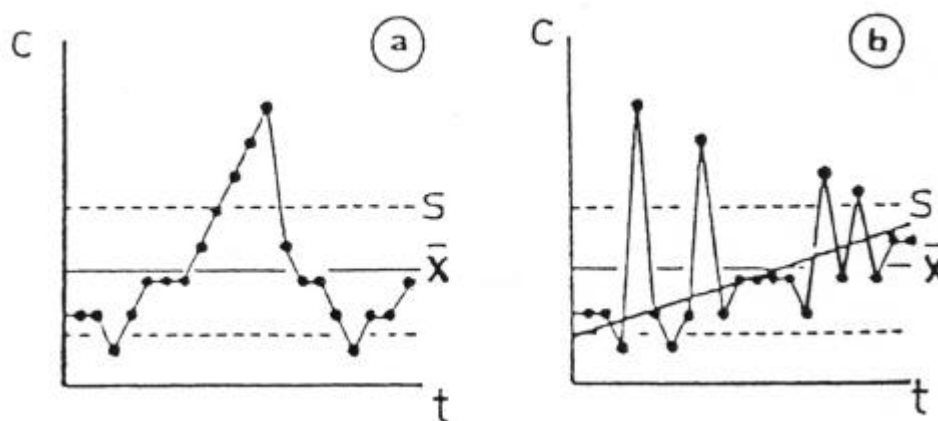


Figure 4.4 *Série chronologique de la concentration d'un constituant chimique spécifique dans l'eau superficielle: (a) concentration cyclique et (b) concentration tendancielle*

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-mêmes 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 un assortiment 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. CHARGES DE POLLUANTS ET CALCULS DES FLUX

6.1 Généralités

Normalement, les programmes de surveillance continue de la qualité des eaux des cours d'eau sont fondés sur une comparaison des concentrations moyennes et des fourchettes de concentrations standard, qui sont considérées comme reflétant les divers degrés de pollution des cours d'eau. Souvent, cependant, les charges moyennes reflètent plus fidèlement le degré réel de pollution étant donné qu'elles représentent la quantité totale de polluants déversée dans l'environnement fluvial ou mobilisée par le transport fluvial. Des concentrations relativement élevées peuvent également être le résultat de facteurs naturels en période de simples rejets, tandis que des concentrations relativement faibles peuvent avoir pour cause une dilution des polluants lorsque les précipitations et le débit sont élevés. La détermination de la charge moyenne fiable de polluants aussi bien sous forme de flux totaux (par exemple en tonnes/an⁻¹) que sous forme de flux spécifiques (flux totaux divisés par la superficie du bassin de drainage, par exemple en tonne/km⁻²/an⁻¹) doit par conséquent

être l'un des aspects prioritaires de la conception des études de la qualité des eaux des cours d'eau.

6.2 Débit d'Eau

Il existe une corrélation étroite entre le transport de polluants et de composés naturels dans les cours d'eau et le débit en général. Les flux sont calculés comme étant le produit des concentrations et du débit et, même si les concentrations dans les cours d'eau ont été suivies de façon très précise, la fiabilité du calcul des flux ne peut pas être plus grande que celle des débits estimatifs. Pour beaucoup de composés, la variabilité dans le temps des concentrations est moins importante que la variabilité dans le temps du débit, de sorte que la mesure de celui-ci joue un rôle prédominant dans la détermination des flux. Cela est particulièrement vrai pour les cours d'eau méditerranéens, dans le cas desquels le ratio entre le débit maximum et le débit annuel moyen est fréquemment plus élevé, dans des proportions représentant environ un ordre de grandeur, que pour les cours d'eau de régions non méditerranéennes (Estrela *et al.*, 2001).

Il existe aujourd'hui des mesures continues du débit pour un grand nombre de fleuves de diverses régions du monde. Comme dans le cas des données climatiques et météorologiques, les services nationaux de surveillance sont chargés de collecter des données sur le débit des cours d'eau, et ces informations sont normalement centralisées par les services hydrologiques nationaux, auprès desquels ils peuvent être obtenus par différents moyens (accès en ligne par Internet, distribution de copies papier sur demande, publication dans des annuaires hydrologiques, etc.). Souvent, les études de surveillance continue de la qualité des eaux des cours d'eau peuvent faire appel à ces réseaux de mesure hydrologique sans qu'il soit nécessaire de procéder à une mesure proprement dite du débit. Cependant, s'il n'existe pas de stations de mesure du débit, il faudra l'évaluer.

Il va de soi qu'il faut veiller à ce que les stations sélectionnées pour le prélèvement d'échantillons correspondent aux stations existantes de mesure du débit et qu'il n'y ait pas d'apport ou de perte d'eau entre les deux stations par suite de l'apport d'affluents et/ou de l'extraction d'eau pour l'irrigation ou à d'autres fins. En outre, il faut s'assurer que le débit a été mesuré au moyen de méthodes de bonne qualité. Le débit est normalement évalué au moyen de mesures continues du niveau de l'eau et de l'application de corrélations empiriques entre le niveau de l'eau et diverses mesures du débit instantané dans différentes conditions hydrologiques. La nature de ces corrélations peut changer avec le temps lorsque la morphologie du lit du cours d'eau évolue et elles ne sont valides que dans les limites de leurs fourchettes de calibrage, ce qui risque de poser des problèmes particuliers en période de crues, lorsque les cours d'eau inondent les plaines et que les corrélations entre le niveau et le débit de l'eau perdent de leur validité.

6.3 Détermination des Charges Moyennes

6.3.1 Méthodes de calcul des flux

La charge totale sur une période déterminée, comme une année hydrologique ou civile, est donnée par l'intégration du flux instantané, c'est-à-dire le produit de la concentration C et du débit Q . Dans la pratique, il n'est pas possible de mesurer de façon continue et exacte le flux et la concentration de manière à calculer les flux de masses, principalement par suite de l'absence de données continues sur les concentrations. Comme indiqué ci-dessus, le débit des cours d'eau est mesuré avec une résolution temporelle élevée, même si, dans certains cas, les incertitudes qui entourent les données sur les flux peuvent être appréciables. Les données relatives aux concentrations demeurent souvent l'élément qui limite le plus la qualité des estimations concernant les flux. Ces incertitudes peuvent donc provenir aussi bien de la mesure de la concentration que de l'intégration temporelle des flux instantanés.

Fréquemment, le point de départ, pour déterminer les flux moyens, est la disponibilité de données plus ou moins continues sur les débits (par exemple sous forme d'une résolution temporelle journalière) ainsi qu'un certain nombre de mesures instantanées des concentrations s'étendant, à intervalles à peu près périodiques, sur une ou plusieurs années civiles. Par exemple, beaucoup de programmes nationaux de surveillance de la qualité des eaux prélèvent des échantillons à intervalles mensuels. Bien que ces intervalles soient normalement plus longs que la période sur laquelle les concentrations varient beaucoup, les flux moyens peuvent être déterminés de façon assez précise lorsque la direction du changement des concentrations est très visible. En fait, il arrive souvent que les concentrations ne changent pas indépendamment du débit, ce que prennent fréquemment en compte les méthodes de calcul des flux. C'est ce qu'illustre le tableau 5.1, qui expose certaines des formules les plus communément utilisées pour calculer les charges moyennes de polluants et de composés naturels dans les cours d'eau.

La méthode 1 est fondée sur la moyenne arithmétique des concentrations. Cette méthode peut être utile lorsque les concentrations dans un cours d'eau sont passablement simples et/ou lorsque le calcul des flux doit être utilisé pour estimer l'ordre de grandeur des charges moyennes, par exemple pour les comparer entre différents cours d'eau. Fréquemment, toutefois, cette méthode peut donner des résultats très différents des valeurs réelles.

La méthode 2 est fondée sur la détermination des concentrations moyennes pondérées en fonction du débit. Elle donne des résultats très réalistes lorsqu'il existe une corrélation ou une corrélation inverse étroite entre l'évolution des concentrations et celle du débit.

La méthode 3 détermine les flux moyens entre deux prélèvements d'échantillons en utilisant la moyenne arithmétique des deux concentrations et en ajoutant ces flux pour la période sur laquelle les flux moyens doivent être déterminés (par exemple, un an). La validité de cette méthode dépend naturellement de la question de savoir si les intervalles auxquels des échantillons sont prélevés correspondent aux principales variations des concentrations (par exemple en périodes de crues). Un avantage de cette méthode est qu'elle permet également de tenir compte de variations majeures des concentrations sans rapport avec le débit (par exemple pollution variable selon les saisons, etc.).

La méthode 4, variation de la précédente, repose sur une interpolation linéaire de l'évolution des concentrations entre deux prélèvements d'échantillons en fonction des unités temporelles pour lesquelles des données relatives au débit. Le plus souvent, cela correspond à une résolution journalière. Les flux moyens sont alors calculés en ajoutant les divers produits des concentrations et des débits journaliers.

La méthode 5 est très proche de la méthode 3 mais est fondée sur des concentrations pondérées en fonction du débit entre deux prélèvements d'échantillons. Cette méthode donne de bons résultats lorsque l'évolution des concentrations dépend généralement des débits mais que les deux paramètres n'évoluent pas de façon synchrone.

La méthode 6 est fondée sur l'établissement de corrélations empiriques entre les concentrations et le débit. Ces corrélations peuvent ensuite être appliquées aux données relatives aux débits journaliers pour calculer des valeurs théoriques pour les concentrations journalières. Cette méthode est normalement appliquée aux éléments et composés qui reflètent une variabilité semblable des concentrations en comparaison de la variabilité des débits.

Le plus souvent, les corrélations sont établies sur une base unitaire log/log, ce qui réduit l'impact déterminant des valeurs extrêmes sur les régressions. Toutefois, les corrélations log/log tendent à sous-estimer les valeurs réelles lorsque la dispersion est forte, et les résultats doivent être ajustés conformément à la méthode proposée par Ferguson (1986, 1987).

Tableau 5.1
Méthodes et formules communément utilisées pour calculer les flux annuels
moyens des cours d'eau

<p>(A) $C_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$</p> <p>(B) $F_{annuel} = C_{av} \times Q_{annuel}$</p>	<p>M1 – moyenne arithmétique:</p> <p>Calcul des concentrations moyennes (C_{av}) sur la base de n échantillons de concentrations instantanées (C_i) et multiplication par le débit annuel total (Q_{annuel}).</p>
<p>(A) $C_{dw} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$</p> <p>(B) $F_{annuel} = C_{dw} \times Q_{annuel}$</p>	<p>M2 – moyenne pondérée en fonction du débit:</p> <p>Comme A, mais calcul d'une concentration moyenne pondérée en fonction du débit (C_{dw}) sur la base de n échantillons de concentrations instantanées (C_i) et de mesures instantanées du débit (Q_i)</p>
<p>(A) $C_j = \frac{\sum_{i=1}^{i+1} C_i}{2}$</p> <p>(B) $F_{annuel} = \sum_{j=1}^m C_j \times Q_j$</p>	<p>M3 – flux partiels (a):</p> <p>Calcul des concentrations moyennes (C_j) pour chaque période j comprise entre deux prélèvements d'échantillons. Multiplication de ces concentrations par le débit total correspondant à cette période (Q_j) et somme des flux des périodes m représentant une année hydrologique ($m = n - 1$).</p>
<p>(A) $C_{th-dx} = \frac{(d_x - d_i) \times (C_{i+1} - C_i) + C_i \times (d_{i+1} - d_i)}{d_{i+1} - d_i}$</p> <p>(B) $F_j = \sum_{i=1}^l C_{th-dx} \times Q_{dx}$</p> <p>(C) $F_{annuel} = \sum_{j=1}^m F_j$</p>	<p>M4 – flux partiels (b):</p> <p>Calcul d'une concentration théorique journalière moyenne (C_{th-dx}) pour les l jours d_x compris dans la période j située entre les deux prélèvements d'échantillons i et $i+1$ ($\Rightarrow C_i$ et C_{i+1}). Multiplication de ces concentrations par les rejets journaliers (Q_{dx}) et la somme des flux et flux partiels (F_j) et des flux annuels (F_{annuel}).</p>
<p>(A) $C_j^* = \frac{\sum_{i=1}^{i+1} C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^{i+1} Q_i}$</p> <p>(B) $F_{annuel} = \sum_{j=1}^m C_j^* \times Q_j$</p>	<p>M5 – flux partiels (c):</p> <p>Calcul d'une concentration moyenne pondérée en fonction du débit (C_j^*) pour chaque période j comprise entre deux prélèvements d'échantillons. Multiplication de cette concentration par le débit total correspondant à cette période (Q_j) et la somme des flux des périodes m représentant une année hydrologique ($m = n - 1$).</p>
<p>(A) $\log(C_i) = a \times \log(Q_i) + b$ $\log(C_i) = a \times \log(Q_i)^2 + b \times \log(Q_i) + c$ <i>(ou modèles semblables)</i></p> <p>(B) $F_{annuel}^* = \sum_{d=1}^{365} C_{th-d} \times Q_d$</p> <p>(C) $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \log(C_i) - \log(C_{i-th})}{n-2}$</p> <p>(D) $c_f = \exp(2.651 \times s^2)$</p> <p>(E) $F_{annuel} = F_{annuel}^* \times c_f$</p>	<p>M6 – modèle de régression:</p> <p>Détermination d'un modèle de régression empirique entre les concentrations instantanées et les valeurs des débits (souvent sous forme logarithmique). Calcul d'une concentration journalière théorique (C_{th-d}) et multiplication de ces valeurs par le débit journalier pour tous les jours de l'année. Dans le cas d'une corrélation logarithmique à grande dispersion, cette méthode tend à sous-estimer les flux réels et doit être ajuster selon la méthode proposée par Ferguson (1986, 1987).</p>

6.3.2 Composés dissous

La variabilité des concentrations de composés dissous dans les cours d'eau est généralement moins importante que celle des débits, bien qu'il existe souvent une corrélation étroite entre les deux. Il existe une corrélation inverse entre beaucoup de facteurs naturels résultant des réactions d'altération dans les bassins de drainage, comme les principaux cations (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) et anions (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) et les débits, et la méthode 2 de calcul des flux donne des résultats réalistes.

Dans le cas des nutriments dissous (NO_3^- , PO_4^{3-} , ...), il n'existe souvent pas de corrélations claires entre les concentrations et le débit. Sauf dans le cas des cours d'eau très peu pollués, les nutriments introduits dans les eaux de surface proviennent principalement des activités de l'homme, qui dépassent les processus naturels de mobilisation. De plus, étant donné la réactivité des nutriments dans les cycles biogéochimiques, les concentrations peuvent être très influencées par le métabolisme terrestre et aquatique et les cycles végétatifs ou par des paramètres climatiques comme la température. De ce fait, l'évolution des concentrations peut beaucoup varier selon les saisons mais pas nécessairement en proportion directe des ruissellements. Cela étant, les méthodes 3 et 4 donnent souvent de bons résultats pour le calcul des flux. Toutefois, comme le caractère saisonnier de la végétation et du climat peut coïncider dans une certaine mesure avec celui du débit, la méthode 2 peut également donner des résultats fiables concernant les flux.

Pour certains éléments et composés, les concentrations maximums dans les cours d'eau correspondent aux débits les plus élevés, mais les crêtes de concentration précèdent la crête de débit. Cet effet de "chasse" s'explique par l'écoulement d'un réservoir donné caractérisé par de fortes concentrations à la suite de l'augmentation des précipitations et du niveau de l'eau. La "chasse" du carbone organique dissous (COD) se trouvant dans le sol est un exemple typique de ce phénomène. En pareilles situations, la méthode 5 peut être utile pour déterminer les flux moyens.

6.3.3 Particules

Les concentrations de particules en général, communément mesurées en fonction du total des solides en suspension (TSS), peuvent évoluer très rapidement dans les cours d'eau. Leur variabilité peut être plus grande que celle du débit, ce qui implique que la surveillance du TSS dans les cours d'eau doit avoir la même résolution temporelle que celle du débit (c'est-à-dire presque continu) afin d'obtenir des mesures fiables des flux.

Une surveillance continue du TSS exige l'installation d'instruments complexes dans les stations d'échantillonnage (auto-échantillonneurs, sondes de turbidité, etc.), ce qui peut dépasser les moyens financiers disponibles pour le programme de surveillance de la qualité des eaux. Des prélèvements manuels périodiques demeurent par conséquent la méthode la plus fréquemment utilisée pour recueillir des données. Cela étant, la qualité des calculs des flux dépend directement de la fréquence des prélèvements d'échantillons pendant les crues, qui sont, et de loin, les périodes pendant lesquelles les cours d'eau transportent le plus de TSS. Dans la région méditerranéenne, les solides en suspension sont transportés presque exclusivement pendant les crues, souvent de courte durée et violentes.

Lorsqu'un nombre suffisant de prélèvements d'échantillons a été effectué lors des crues, les méthodes 3 à 5 peuvent donner des estimations réalistes des flux correspondants, bien qu'il ne faille pas perdre de vue que les erreurs peuvent être beaucoup plus grandes que dans le cas de la surveillance des composés dissous. La méthode 2 peut elle aussi donner des résultats corrects. Souvent, toutefois, l'on utilise la méthode 6 pour déterminer les flux de TSS dans les cours d'eau. Il y a souvent une corrélation entre le TSS et le débit mais, par suite de la dispersion des données, il s'agit le plus souvent de corrélations log/log. L'un des avantages de la méthode 6 est qu'elle peut aussi être appliquée à des séries chronologiques

plus longues de données sur le débit que celles couvertes par la période d'échantillonnage, de sorte que l'on peut ainsi établir une estimation des flux moyens à long terme. Le prélèvement d'échantillons pendant des périodes relativement courtes (par exemple un an) peut ne pas suffire pour déterminer des flux représentatifs.

La détermination de flux fiables de TSS est un aspect capital pour la surveillance de la qualité des eaux des cours d'eau étant donné qu'il existe une étroite corrélation entre le transport de beaucoup de polluants et le transport de TSS. Tel est le cas par exemple du transport de métaux lourds et/ou de polluants organiques, mais aussi du transport de certains éléments nutritifs inorganiques et organiques, comme des particules de phosphore inorganique. Cela signifie que les flux de ces composés ne peuvent pas être déterminés uniquement sur la base du débit et qu'il faut tout d'abord, pour les calculer, déterminer les flux fiables de TSS en général. Par exemple, les pourcentages moyens de métaux lourds dans le TSS peuvent être assez constants, et les flux moyens de métaux lourds peuvent par conséquent être déterminés en multipliant ces pourcentages par les flux totaux de sédiments. Dans d'autres cas, les pourcentages de particules et de polluants dans le TSS peuvent varier de façon périodique mais prévisible. L'on peut en citer comme exemple les flux de particules de carbone organique. Il existe une corrélation étroite entre les particules de carbone organique et le TSS, mais les pourcentages de particules diminuent clairement lorsque les concentrations de TSS augmentent.

6.4 Modélisation

Des données sur les flux sont souvent nécessaires pour calculer les bilans dans le contexte d'une évaluation de l'impact potentiel des apports fluviaux sur un écosystème donné. Le transport d'éléments nutritifs jusqu'à la mer en provenance de lacs souffrant d'eutrophisation peut en être cité comme exemple. Lorsque les bassins de drainage des écosystèmes de réception sont vastes, il peut être impossible de surveiller l'apport global des cours d'eau, et on peut, pour affiner les bilans, établir des modèles empiriques qui prédisent les flux. Il va de soi que ces modèles doivent être établis et calibrés sur la base des données observées dans les systèmes concernés et qu'ils ne doivent pas être appliqués à des systèmes différents situés en dehors de la zone visée par l'étude.

L'on peut montrer qu'il existe souvent une corrélation étroite entre les flux d'éléments nutritifs inorganiques dissous, et surtout de nitrate, ou d'azote inorganique dissous en général et les activités de l'homme dans les bassins de drainage correspondants. Les densités de population constituent déjà à elles seules un bon indicateur de ces flux. Les modèles peuvent être améliorés encore en y intégrant d'autres données comme l'utilisation d'engrais azotés, les apports d'eaux usées et/ou les dépôts atmosphériques d'azote provenant de l'industrie et des automobiles. Il peut également être établi une corrélation entre les flux d'éléments nutritifs organiques, comme le carbone organique dissous (COD) et les caractéristiques environnementales des bassins de drainage, comme l'intensité du drainage, le stockage de carbone dans les sols ou la pente de la morphologie. Rassembler ce type de données et les incorporer à des systèmes d'information géographique (SIG) peut par conséquent être très utile pour l'établissement de modèles.

Les flux de TSS peuvent également être prédits de la même façon. Cependant, les flux de TSS sont extrêmement variables non seulement dans le temps mais aussi dans l'espace, de sorte qu'il faut calibrer avec un soin extrême les modèles aux systèmes appliqués. La grande variabilité dans l'espace des flux de TSS peut résulter d'une combinaison de divers facteurs environnementaux, ce qui signifie qu'elle peut être beaucoup plus grande que la variabilité des divers facteurs à eux seuls. Un exemple d'utilisation d'une telle approche de modélisation est l'équation universelle de la perte de sol (USLE, Wischmeier *et al.*, 1958), qui est fréquemment appliquée pour obtenir des prévisions de l'érosion des sols à petite échelle et des flux correspondants de TSS sur les terres agricoles. Cette équation prédit la mobilisation de sédiments comme étant le produit de plusieurs facteurs liés à la fréquence

des précipitations, la texture des sols, à la longueur de la pente et à d'autres éléments. Des approches semblables ont été utilisées avec succès aussi pour déterminer les flux de TSS à bien plus grande échelle, par exemple à l'échelle mondiale (voir par exemple Ludwig et Probst, 1998).

Un autre problème, lorsqu'il s'agit de prédire les flux de particules dans les cours d'eau, tient au fait que le transport de matières en suspension entre différents points n'est pas nécessairement constant car les particules peuvent être conservées à l'intérieur du bassin par un processus de sédimentation, ce dont il faut tenir compte pour le calcul des flux et la modélisation du TSS. La rétention de sédiments dans les réservoirs et les lacs, en particulier, peut être importante. Le phénomène de rétention de sédiments peut être quantifié lorsque l'on connaît la durée moyenne du séjour de l'eau dans le réservoir, par exemple en utilisant la relation suivante (Vörösmarty *et al.*, 1997):

$$R=100 \times \left(1 - \frac{0.05}{\sqrt{T_r}} \right)$$

où R est la rétention de sédiments en pourcentage et T_r la durée annuelle moyenne de séjour de l'eau en années. Bien qu'il soit naturellement difficile de généraliser ce type de relations, il y a lieu de noter qu'une durée moyenne de séjour de dix jours seulement provoque déjà une rétention de sédiments d'environ 70%. Cela met en relief l'impact potentiel important que ce phénomène peut avoir sur le transport de particules par les cours d'eau.

7. 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.

Estrela, T., Menéndez, M., Dimas, M., Marcuello, C. Rees, G., Cole, G., Weber, K., Grath, J., Leonard, J., Ovesen, N.B, Fehér, J., Consult., V. (2001) Sustainable water use in Europe - Part 3: Extreme hydrological events: floods and droughts. Environmental issue report No 21, AEE, Copenhagen, 84 p. (peut être consulté à l'adresse <http://www.eea.eu.int>).

FAO/UNESCO (ed) (1973): Irrigation, Drainage and Salinity. FAO, Paris.

Ferguson, R.I. (1986) River loads underestimated by rating curves, Water. Resour. Res. 22, p. 74–76.

Ferguson, R.I. (1987) Accuracy and precision of methods for estimating river loads. Earth Surface Processes and Landforms, 12, p. 95–104.

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.

Ludwig, W., et Probst, J.-L. (1998). River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets. American J. Science, 296, p. 265-295.

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.

Stumm W., J. Morgan (1996): Aquatic Chemistry. 3rd Ed. Wiley, New York.

Suess M. (WHO) (ed.) (1982): Examination of Water for Pollution Control. Vol. 1 – 3. Pergamon Press, Oxford.

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.

Vörösmarty C.J., Meybeck M., Fekete B., Sharma K. (1997) The potential impact of neo-castorization on sediment transport by the global network of rivers, IAHS, n° 245, p. 261-273.

Weast R. (ed.) (1990). Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Co., Cleveland.

Wischmeier, W.H., Smith, D.D. et Uhland, R.E., 1958. Evaluation of factors in the soil loss equation. Agric. Eng., 39, 458-474.

World Health Organisation (1989): Disinfection of Rural and Small Community Water Supplies. WHO, Copenhagen

LIST OF MAP TECHNICAL SERIES REPORTS

Please note that the MTS Reports are available from our web site at www.unepmap.org

MTS 150. UNEP/MAP/MED POL: Reference handbook on environmental compliance and enforcement in the Mediterranean region. MAP Technical Reports Series No. 150, UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French)

MTS 149. UNEP/MAP: **Guidelines on environmental inspection systems for the Mediterranean region** (WHO/MED POL). MAP Technical Reports Series No. 149, UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French)

MTS 148. UNEP/MAP: **Guidelines on management of coastal litter for the Mediterranean region** (WHO/MED POL). MAP Technical Reports Series No. 148, UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French)

MTS 147. UNEP/MAP: **Plan for the management of hazardous waste, including inventory of hazardous waste in the Mediterranean region.** MAP Technical Reports Series No. 147, UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French)

MTS 146. UNEP/MAP/RAC/CP: **Guidelines for the application of Best Available Techniques (BATs), Best Environmental Practices (BEPs) and Cleaner Technologies (CTs) in industries of the Mediterranean countries.** MAP Technical Reports Series No. 146, UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French)

MTS 145. UNEP/MAP/RAC/CP: **Plan for the reduction by 20% by 2010 of the generation of hazardous wastes from industrial installations for the Mediterranean region.** MAP Technical Reports Series No. 145 UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French)

MTS 144. UNEP/MAP/RAC/CP: **Plan on reduction of input of BOD by 50% by 2010 from industrial sources for the Mediterranean region.** MAP Technical Reports Series No. 144, UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French, Arabic).

MTS 143. UNEP/MAP/RAC/CP: **Guidelines for the application of Best Environmental Practices (BEPs) for the rational use of fertilisers and the reduction of nutrient loss from agriculture for the Mediterranean region.** MAP Technical Reports Series No. 143, UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French, Arabic)

MTS 142. UNEP/MAP/RAC/CP: **Guidelines for the application of Best Available Techniques (BATs) and Best Available Practices (BEPs) in industrial sources of BOD, nutrients and suspended solids for the Mediterranean region.** MAP Technical Reports Series No. 142, UNEP/MAP, Athens, 2004. (English, French)

MTS 141. UNEP/MAP/MED POL: **Riverine transport of water, sediments and pollutants to the Mediterranean Sea.** MAP Technical Reports Series No. 141, UNEP/MAP, Athens, 2003.

MTS 140. UNEP/MAP/MED POL: **Mariculture in the Mediterranean.** MAP Technical Reports Series No. 140, UNEP/MAP, Athens, 2004. (IN PUBLICATION)

MTS 139. **UNEP/MAP/MED POL: Sea Water Desalination in the Mediterranean: Assessment and Guidelines. MAP Technical Reports Series No. 139, UNEP/MAP, Athens, 2003. (English and French)**

MTS 138. UNEP/MAP/PAP : **MAP CAMP Project "Malta": Final Integrated Project Document and Selected Thematic Documents.** MAP Technical Report Series No. 138, UNEP/MAP, Athens, 2002. (English).

MTS 137. UNEP/MAP/BLUE PLAN : **Free Trade and the Environment in the Euro-Mediterranean Context, Montpellier/Mèze, France, 5 – 8 October 2000:** Volume I: Technical Report of the Workshop; Volume II: Regional and International Studies; Volume III: National Studies; Volume IV: Environmental Aspects of Association Agreements. MAP Technical Report Series No. 137, (4 Vols), UNEP/MAP, Athens, 2002. **Libre-échange et environnement dans le contexte euro-méditerranéen : Montpellier/Mèze, France, 5 – 8 octobre 2000** (Parts in English & French).

MTS 136. UNEP/MAP/MED POL: **Guidelines for the management of fish waste or organic materials resulting from the processing of fish and other marine organisms.** MAP Technical Report Series No. 136, UNEP/MAP, Athens, 2002. (English, French, Spanish & Arabic).

MTS 135. PNUE/PAM: **PAC DU PAM "Zone côtière de Sfax": Synthèse des études du projet, rapport de la réunion de clôture et autres documents choisis.** No. 135 de la Série des rapports techniques du PAM, PNUE/PAM, Athènes, 2001. (French).

MTS 134. UNEP/MAP/PAP: **MAP CAMP Project "Israel": Final Integrated Report and Selected Documents.** MAP Technical Reports Series No. 134, UNEP/MAP, Athens, 2001. (English).

- MTS 133.** UNEP/MAP: **Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants into the Mediterranean Sea: Final Reports on Research Projects.** MAP Technical Reports Series No. 133, UNEP/MAP, Athens, 2001. (English).
- MTS 132.** UNEP/MAP/WHO: **Remedial Actions for Pollution Mitigation and Rehabilitation in Cases of Non-compliance with Established Criteria.** MAP Technical Reports Series No. 132, UNEP/MAP, Athens 2001. (English).
- MTS 131.** UNEP/MAP: **MAP CAMP Project "Fuka-Matrouh", Egypt: Final Integrated Report and Selected Documents.** MAP Technical Reports Series No. 131, (2 Vols.), UNEP/MAP, Athens, 2001. (English).
- MTS 130.** UNEP/MAP/WMO: **Atmospheric Input of Persistent Organic Pollutants to the Mediterranean Sea.** MAP Technical Reports Series No. 130, UNEP/MAP, Athens, 2001. (English).
- MTS 129.** UNEP/MED POL: **Guidelines for the Management of Dredged Material.** MAP Technical Reports Series No. 129, UNEP, Athens 2000. (English, French, Spanish and Arabic). PNUE/MED POL: **Lignes Directrices pour la gestion des matériaux de dragage.** (Anglais, français, espagnol et arabe).
- MTS 128.** UNEP/MED POL/WHO: **Municipal Wastewater Treatment Plants in Mediterranean Coastal Cities.** MTS no. 128, UNEP, Athens 2000 (English and French). PNUE/MED POL/OMS: **Les Stations d'épuration des eaux usées municipales dans les villes cotières de la Méditerranée.** (Anglais et français).
- MTS 127.** UNEP/BLUE PLAN: **Minutes of the Seminar, Territorial Prospective in the Mediterranean and the Approach by Actors,** Sophia Antipolis, France, 7-9 November 1996. MTS No. 127, UNEP, Athens 2000. PNUE: **Actes du séminaire, La prospective territoriale en Méditerranée et l'approche par acteurs,** Sophia Antipolis, 7-9 novembre 1996. (In French with English introduction and 1 paper).
- MTS 126.** UNEP/MCSD/Blue Plan: **Report of the Workshop on Tourism and Sustainable Development in the Mediterranean,** Antalya, Turkey, 17-19 September 1998. MAP Technical Reports Series No. 126, UNEP, Athens 1999. (English and French). PNUE/CMDD/Plan Bleu: **Rapport de l'atelier sur le tourisme et le développement durable en Méditerranée,** Antalya, Turquie, 17-19 septembre 1998. (Anglais et français).
- MTS 125.** UNEP: **Proceedings of the Workshop on Invasive *Caulerpa* Species in the Mediterranean,** Heraklion, Crete, Greece, 18-20 March 1998. MAP Technical Reports Series No. 125, UNEP, Athens 1999. (317 pgs). (English and French). PNUE: **Actes de l'atelier sur les especes *Caulerpa* invasives en Méditerranée,** Heraklion, Crète, Grèce, 18-20 mars 1998. (Anglais et français).
- MTS 124.** UNEP/WHO: **Identification of Priority Hot Spots and Sensitive Areas in the Mediterranean.** MAP Technical Reports Series No. 124. UNEP, Athens, 1999. PNUE/OMS: **Identification des "Points Chauds" et "Zones Sensibles" de pollution prioritaire en Méditerranée.**
- MTS 123.** UNEP/WMO: **MED POL Manual on Sampling and Analysis of Aerosols and Precipitation for Major Ions and Trace Elements.** MAP Technical Reports Series No. 123. UNEP, Athens, 1998.
- MTS 122.** UNEP/WMO: **Atmospheric Input of Mercury to the Mediterranean Sea.** MAP Technical Reports Series No. 122. Athens, 1998, (78 pages).
- MTS 121.** PNUE: **MED POL Phase III. Programme d'évaluation et de maîtrise de la pollution dans la région Méditerranéenne (1996-2005).** MAP Technical Reports Series No. 121. Athens 1998, (123 pgs). (In publication)
- MTS 120.** UNEP: **MED POL Phase III. Programme for the Assessment and Control of Pollution in the Mediterranean Region (1996-2005).** MAP Technical Reports Series No. 120. UNEP, Athens, 1998, (120 pgs).
- MTS 119.** UNEP: **Strategic Action Programme to Address Pollution from Land-Based Activities.** MAP Technical Reports Series No. 119. UNEP, Athens, 1998, (178 pgs) (English and French) PNUE: **Programme d'Actions Stratégiques visant à combattre la pollution due à des activités menées à terre.** (Français et anglais)
- MTS 118.** UNEP/WMO: **The Input of Anthropogenic Airborne Nitrogen to the Mediterranean Sea through its Watershed.** MAP Technical Reports Series No. 118. UNEP, Athens, 1997 (95 pgs.) (English).
- MTS 117.** UNEP: **La Convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et le développement durable.** MAP Technical Reports Series No. 117. UNEP, Athens, 1997 (97 pgs.) (Français seulement).

MTS 116. UNEP/IAEA: **Data Quality Review for MED POL (1994-1995), Evaluation of the analytical performance of MED POL laboratories during 1994-1995 in IAEA/UNEP laboratory performance studies for the determination of trace elements and trace organic contaminants in marine biological and sediment samples.** MAP Technical Reports Series No. 116. UNEP, Athens, 1997 (126 pgs.) (English).

MTS 115. UNEP/BP **Methodes et outils pour les etudes systemiques et prospectives en Méditerranée, PB/RAC, Sophia Antipolis, 1996.** MAP Technical Reports Series No. 115. UNEP/BP, Athens, 1996 (117 pgs.) (français seulement).

MTS 114. UNEP: **Workshop on policies for sustainable development of Mediterranean coastal areas, Santorini Island, 26-27 April 1996. Presentation by a group of experts.** MAP Technical Reports Series No. 114. UNEP, Athens, 1996 (184 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Journées d'étude sur les politiques de développement durable des zones côtières méditerranéennes, Ile de Santorin, 26-27 avril 1996. Communications par un groupe d'experts.** (Parties en anglais ou français seulement).

MTS 113. UNEP/IOC: **Final reports of research projects on transport and dispersion (Research Area II) - Modelling of eutrophication and algal blooms in the Thermaikos Gulf (Greece) and along the Emilia Romagna Coast (Italy).** MAP Technical Reports Series No. 113. UNEP, Athens, 1996 (118 pgs.) (English).

MTS 112. UNEP/WHO: **Guidelines for submarine outfall structures for Mediterranean small and medium-sized coastal communities.** MAP Technical Reports Series No. 112. UNEP, Athens, 1996 (98 pgs.) (English and French). PNUE/OMS: **Lignes directrices pour les émissaires de collectivités côtières de petite et moyenne taille en Méditerranée.**

MTS 111. UNEP/WHO: **Guidelines for treatment of effluents prior to discharge into the Mediterranean Sea.** MAP Technical Reports Series No. 111. UNEP, Athens, 1996 (247 pgs.) (English).

MTS 110. UNEP/WHO: **Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by anionic detergents.** MAP Technical Reports Series No. 110. UNEP, Athens, 1996 (260 pgs.) (English and French). PNUE/OMS: **Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les détergents anioniques.**

MTS 109. UNEP/WHO: **Survey of pollutants from land-based sources in the Mediterranean.** MAP Technical Reports Series No. 109. UNEP, Athens, 1996 (188 pgs.) (English and French). PNUE/OMS: **Evaluation de l'enquête sur les polluants d'origine tellurique en Méditerranée (MED X BIS).**

MTS 108. UNEP/WHO: **Assessment of the state of microbiological pollution of the Mediterranean Sea.** MAP Technical Reports Series No. 108. UNEP, Athens, 1996 (270 pgs.) (English and French). PNUE/OMS: **Evaluation de l'état de la pollution microbiologique de la mer Méditerranée.**

MTS 107. UNEP/WHO: **Guidelines for authorization for the discharge of liquid wastes into the Mediterranean Sea.** MAP Technical Reports Series No. 107. UNEP, Athens, 1996 (200 pgs.) (English and French). PNUE/OMS: **Lignes directrices concernant les autorisations de rejet de déchets liquides en mer Méditerranée.** MAP Technical Reports Series No. 107. UNEP, Athens, 1996 (200 pgs.).

MTS 106. UNEP/FAO/WHO: **Assessment of the state of eutrophication in the Mediterranean Sea.** MAP Technical Reports Series No. 106. UNEP, Athens, 1996 (456 pgs.) (English and French). PNUE/FAO/OMS: **Evaluation de l'état de l'eutrophisation en mer Méditerranée.**

MTS 105. UNEP/FAO/WHO: **Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds.** MAP Technical Reports Series No. 105. UNEP, Athens, 1996 (288 pgs.) (English and French). PNUE/FAO/OMS: **Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le zinc, le cuivre et leurs composés.**

MTS 104. UNEP/FAO: **Final reports on research projects dealing with eutrophication and heavy metal accumulation.** MAP Technical Reports Series No. 104. UNEP, Athens, 1996 (156 pgs.) (English and French). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche relatifs à l'eutrophisation et à l'accumulation des métaux lourds.**

MTS 103. UNEP/FAO: **Final reports on research projects dealing with biological effects (Research Area III).** MAP Technical Reports Series No. 103. UNEP, Athens, 1996 (128 pgs.) (English and French). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche relatifs aux effets biologiques (Domaine de Recherche III).**

MTS 102. UNEP: **Implications of Climate Change for the Coastal Area of Fuka-Matrouh (Egypt).** MAP Technical Reports Series No. 102. UNEP, Athens, 1996 (238 pgs.) (English).

MTS 101. PNUE: **Etat du milieu marin et du littoral de la région méditerranéenne.** MAP Technical Reports Series No. 101. UNEP, Athens, 1996 (148 pgs.) (français seulement).

MTS 100. UNEP: **State of the Marine and Coastal Environment in the Mediterranean Region.** MAP Technical Reports Series No. 100. UNEP, Athens, 1996 (142 pgs.) (English).

MTS 99. UNEP: **Implications of Climate Change for the Sfax Coastal Area (Tunisia).** MAP Technical Reports Series No. 99. UNEP, Athens, 1996 (326 pgs.) (English and French). PNUE: **Implications des changements climatiques sur la zone côtière de Sfax.**

MTS 98. UNEP: **Implications of Climate Change for the Albanian Coast.** MAP Technical Reports Series No. 98. UNEP, Athens, 1996 (179 pgs.) (English).

MTS 97. UNEP/FAO: **Final reports of research projects on effects (Research Area III) - Pollution effects on marine communities.** MAP Technical Reports Series No. 97. UNEP, Athens, 1996 (141 pgs.) (English and French). PNUE/FAO: **Rapports finaux des projets de recherche sur les effets (Domaine de recherche III) - Effets de la pollution sur les communautés marines.**

MTS 96. UNEP/FAO: **Final reports of research projects on effects (Research Area III) - Pollution effects on plankton composition and spatial distribution, near the sewage outfall of Athens (Saronikos Gulf, Greece).** MAP Technical Reports Series No. 96. UNEP, Athens, 1996 (121 pgs.) (English).

MTS 95. UNEP: **Common measures for the control of pollution adopted by the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution.** MAP Technical Reports Series No. 95. UNEP, Athens, 1995 (69 pgs.) (English and French). PNUE: **Mesures communes de lutte contre la pollution adoptées par les Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution.**

MTS 94. UNEP: **Proceedings of the Workshop on Application of Integrated Approach to Development, Management and Use of Water Resources.** MAP Technical Reports Series No. 94. UNEP, Athens, 1995 (214 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Actes de l'Atelier sur l'application d'une approche intégrée au développement, à la gestion et à l'utilisation des ressources en eau.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 93. UNEP/WHO: **Epidemiological studies related to the environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms.** MAP Technical Reports Series No. 93. UNEP, Athens, 1995 (118 pgs.) (English).

MTS 92. UNEP/WHO: **Assessment of the State of Pollution in the Mediterranean Sea by Carcinogenic, Mutagenic and Teratogenic Substances.** MAP Technical Reports Series No. 92. UNEP, Athens, 1995 (238 pgs.) (English).

MTS 91. PNUE: **Une contribution de l'écologie à la prospective. Problèmes et acquis.** MAP Technical Reports Series No. 91. Sophia Antipolis, 1994 (162 pgs.) (français seulement).

MTS 90. UNEP: **Iskenderun Bay Project. Volume II. Systemic and Prospective Analysis.** MAP Technical Report Series No. 90. Sophia Antipolis, 1994 (142 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Projet de la Baie d'Iskenderun. Volume II. Analyse systémique et prospective.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 89. UNEP: **Iskenderun Bay Project. Volume I. Environmental Management within the Context of Environment-Development.** MAP Technical Reports Series No. 89. UNEP, Blue Plan Regional Activity Centre, Sophia Antipolis, 1994 (144 pgs.) (English).

MTS 88. UNEP: **Proceedings of the Seminar on Mediterranean Prospective.** MAP Technical Reports Series No. 88. UNEP, Blue Plan Regional Activity Centre, Sophia Antipolis, 1994 (176 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Actes du Séminaire débat sur la prospective méditerranéenne.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 87. UNEP/WHO: **Identification of microbiological components and measurement development and testing of methodologies of specified contaminants (Area I) - Final reports on selected microbiological projects.** MAP Technical Reports Series No. 87. UNEP, Athens, 1994 (136 pgs.) (English).

MTS 86. UNEP: **Monitoring Programme of the Eastern Adriatic Coastal Area - Report for 1983-1991.** MAP Technical Report Series No. 86. Athens, 1994 (311 pgs.) (English).

MTS 85. UNEP/WMO: **Assessment of Airborne Pollution of the Mediterranean Sea by Sulphur and Nitrogen Compounds and Heavy Metals in 1991.** MAP Technical Report Series No. 85. Athens, 1994 (304 pgs.) (English).

MTS 84. UNEP: **Integrated Management Study for the Area of Izmir.** MAP Technical Reports Series No. 84. UNEP, Regional Activity Centre for Priority Actions Programme, Split, 1994 (130 pgs.) (English).

MTS 83. PNUE/UICN: **Les aires protégées en Méditerranée. Essai d'étude analytique de la législation pertinente.** MAP Technical Reports Series No. 83. PNUE, Centre d'activités régionales pour les aires spécialement protégées, Tunis, 1994 (55 pgs) (français seulement).

MTS 82. UNEP/IUCN: **Technical report on the State of Cetaceans in the Mediterranean.** MAP Technical Reports Series No. 82. UNEP, Regional Activity Centre for Specially Protected Areas, Tunis, 1994 (37 pgs.) (English).

MTS 81. UNEP/IAEA: **Data quality review for MED POL: Nineteen years of progress.** MAP Technical Reports Series No. 81. UNEP, Athens, 1994 (79 pgs.) (English).

MTS 80. UNEP/FAO: **Final reports on research projects dealing with the effects of pollutants on marine organisms and communities.** MAP Technical Reports Series No. 80. UNEP, Athens, 1994 (123 pgs.) (English).

MTS 79. UNEP/FAO: **Final reports on research projects dealing with toxicity of pollutants on marine organisms.** MAP Technical Reports Series No. 79. UNEP, Athens, 1994 (135 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche traitant de la toxicité des polluants sur les organismes marins.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 78. UNEP/FAO: **Final reports on research projects dealing with eutrophication problems.** MAP Technical Reports Series No. 78. UNEP, Athens, 1994 (139 pgs.) (English).

MTS 77. UNEP/FAO/IAEA: **Designing of monitoring programmes and management of data concerning chemical contaminants in marine organisms.** MAP Technical Reports Series No. 77. UNEP, Athens, 1993 (236 pgs.) (English).

MTS 76. UNEP/WHO: **Biogeochemical Cycles of Specific Pollutants (Activity K): Survival of Pathogens.** MAP Technical Reports Series No. 76. UNEP, Athens, 1993 (68 pgs.) (English and French). PNUE/OMS: **Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K): Survie des pathogènes.**

MTS 75. UNEP/WHO: **Development and Testing of Sampling and Analytical Techniques for Monitoring of Marine Pollutants (Activity A).** MAP Technical Reports Series No. 75. UNEP, Athens, 1993 (90 pgs.) (English).

MTS 74. UNEP/FIS: **Report of the Training Workshop on Aspects of Marine Documentation in the Mediterranean.** MAP Technical Reports Series No. 74. UNEP, Athens, 1993 (38 pgs.) (English).

MTS 73. UNEP/FAO: **Final Reports on Research Projects Dealing with the Effects of Pollutants on Marine Communities and Organisms.** MAP Technical Reports Series No. 73. UNEP, Athens, 1993 (186 pgs.) (English and French). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche traitant des effets de polluants sur les communautés et les organismes marins.**

MTS 72. UNEP: **Costs and Benefits of Measures for the Reduction of Degradation of the Environment from Land-based Sources of Pollution in Coastal Areas. A - Case Study of the Bay of Izmir. B - Case Study of the Island of Rhodes.** MAP Technical Reports Series No. 72. UNEP, Athens, 1993 (64 pgs.) (English).

MTS 71. UNEP/FAO/IOC: **Selected techniques for monitoring biological effects of pollutants in marine organisms.** MAP Technical Reports Series No. 71. UNEP, Athens, 1993 (189 pgs.) (English).

MTS 70. UNEP/IAEA/IOC/FAO: **Organohalogen Compounds in the Marine Environment: A Review.** MAP Technical Reports Series No. 70. UNEP, Athens, 1992 (49 pgs.) (English).

MTS 69. UNEP/FAO/IOC: **Proceedings of the FAO/UNEP/IOC Workshop on the Biological Effects of Pollutants on Marine Organisms (Malta, 10-14 September 1991), edited by G.P. Gabrielides.** MAP Technical Reports Series No. 69. UNEP, Athens, 1992 (287 pgs.) (English).

MTS 68. UNEP/FAO/IOC: **Evaluation of the Training Workshops on the Statistical Treatment and Interpretation of Marine Community Data.** MAP Technical Reports Series No. 68. UNEP, Athens, 1992 (221 pgs.) (English).

MTS 67. UNEP/IOC: **Applicability of Remote Sensing for Survey of Water Quality Parameters in the Mediterranean. Final Report of the Research Project.** MAP Technical Reports Series No. 67. UNEP, Athens, 1992 (142 pgs.) (English).

MTS 66. UNEP/CRU: **Regional Changes in Climate in the Mediterranean Basin Due to Global Greenhouse Gas Warming.** MAP Technical Reports Series No. 66. UNEP, Athens, 1992 (172 pgs.) (English).

MTS 65. UNEP: **Directory of Mediterranean Marine Environmental Centres.** MAP Technical Reports Series No. 65, UNEP, Athens, 1992 (351 pgs.) (English and French). PNUE: **Répertoire des centres relatifs au milieu marin en Méditerranée.**

MTS 64. UNEP/WMO: **Airborne Pollution of the Mediterranean Sea. Report and Proceedings of the Second WMO/UNEP Workshop.** MAP Technical Reports Series No. 64. UNEP, Athens, 1992 (246 pgs.) (English).

MTS 63. PNUE/OMS: **Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K) - Survie des pathogènes - Rapports finaux sur les projets de recherche (1989-1991).** MAP Technical Reports Series No. 63. UNEP, Athens, 1992 (86 pgs.) (français seulement).

MTS 62. UNEP/IAEA: **Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Radioactive Substances.** MAP Technical Reports Series No. 62, UNEP, Athens, 1992 (133 pgs.) (English and French).
PNUE/AIEA: **Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les substances radioactives.**

MTS 61. UNEP: **Integrated Planning and Management of the Mediterranean Coastal Zones. Documents produced in the first and second stage of the Priority Action (1985-1986).** MAP Technical Reports Series No. 61. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1991 (437 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Planification intégrée et gestion des zones côtières méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première et de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 60. UNEP/WHO: **Development and testing of sampling and analytical techniques for monitoring of marine pollutants (Activity A): Final reports on selected microbiological projects (1987-1990).** MAP Technical Reports Series No. 60. UNEP, Athens, 1991 (76 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/OMS: **Mise au point et essai des techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance continue des polluants marins (Activité A): Rapports finaux sur certains projets de nature microbiologique (1987-1990).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 59. UNEP/FAO/IAEA: **Proceedings of the FAO/UNEP/IAEA Consultation Meeting on the Accumulation and Transformation of Chemical contaminants by Biotic and Abiotic Processes in the Marine Environment (La Spezia, Italy, 24-28 September 1990), edited by G.P. Gabrielides.** MAP Technical Reports Series No. 59. UNEP, Athens, 1991 (392 pgs.) (English).

MTS 58. UNEP/FAO/WHO/IAEA: **Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organophosphorus compounds.** MAP Technical Reports Series No. 58. UNEP, Athens, 1991 (122 pgs.) (English and French). PNUE/FAO/OMS/AIEA: **Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les composés organophosphorés.**

MTS 57. UNEP/WHO: **Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G): Final reports on projects dealing with carcinogenicity and mutagenicity.** MAP Technical Reports Series No. 57. UNEP, Athens, 1991 (59 pgs.) (English).

MTS 56. UNEP/IOC/FAO: **Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by persistent synthetic materials, which may float, sink or remain in suspension.** MAP Technical Reports Series No. 56. UNEP, Athens, 1991 (113 pgs.) (English and French). PNUE/COI/FAO: **Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension.**

MTS 55. UNEP/WHO: **Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K): Final report on project on survival of pathogenic organisms in seawater.** MAP Technical Reports Series No. 55. UNEP, Athens, 1991 (95 pgs.) (English).

MTS 54. UNEP/WHO: **Development and testing of sampling and analytical techniques for monitoring of marine pollutants (Activity A): Final reports on selected microbiological projects.** MAP Technical Reports Series No. 54. UNEP, Athens, 1991 (83 pgs.) (English).

MTS 53. UNEP/WHO: **Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on epidemiological study on bathers from selected beaches in Malaga, Spain (1988-1989).** MAP Technical Reports Series No. 53. UNEP, Athens, 1991 (127 pgs.) (English).

MTS 52. UNEP/FAO: **Final reports on research projects dealing with bioaccumulation and toxicity of chemical pollutants.** MAP Technical Reports Series No. 52. UNEP, Athens, 1991 (86 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche traitant de la bioaccumulation et de la toxicité des polluants chimiques.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 51. UNEP/FAO: **Final reports on research projects dealing with mercury, toxicity and analytical techniques.** MAP Technical Reports Series No. 51. UNEP, Athens, 1991 (166 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche traitant du mercure, de la toxicité et des techniques analytiques.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 50. UNEP: **Bibliography on marine litter.** MAP Technical Reports Series No. 50. UNEP, Athens, 1991 (62 pgs.) (English).

MTS 49. UNEP/WHO: **Biogeochemical cycles of specific pollutants. Survival of pathogens. Final reports on research projects (Activity K).** MAP Technical Reports Series No. 49. UNEP, Athens, 1991 (71 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/OMS: **Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques. Survie des Pathogènes. Rapports finaux sur les projets de recherche (activité K).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 48. UNEP/FAO: **Final reports on research projects (Activity G).** MAP Technical Reports Series No. 48. UNEP, Athens, 1991 (126 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche (Activité G).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 47. UNEP: **Jellyfish blooms in the Mediterranean. Proceedings of the II workshop on jellyfish in the Mediterranean Sea.** MAP Technical Reports Series No.47. UNEP, Athens, 1991 (320 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Les prolifération's de medusas en Méditerranée. Actes des IIèmes journées d'étude sur les méduses en mer Méditerranée.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 46. UNEP/WHO: **Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and rotavirus-induced gastro-enteritis among bathers (1986-88).** MAP Technical Reports Series No.46. UNEP, Athens, 1991 (64 pgs.) (English).

MTS 45. UNEP/IAEA: **Transport of pollutants by sedimentation: Collected papers from the first Mediterranean Workshop (Villefranche-sur-Mer, France, 10-12 December 1987).** MAP Technical Reports Series No. 45. UNEP, Athens, 1990 (302 pgs.) (English).

MTS 44. UNEP: **Bibliography on aquatic pollution by organophosphorus compounds.** MAP Technical Reports Series No. 44. UNEP, Athens, 1990 (98 pgs.) (English).

MTS 43. PNUE/UICN/GIS **Posidonie: Livre rouge "Gérard Vuignier" des végétaux, peuplements et paysages marins menacés de Méditerranée.** MAP Technical Reports Series No. 43. UNEP, Athens, 1990 (250 pgs.) (français seulement).

MTS 42. UNEP/IUCN: **Report on the status of Mediterranean marine turtles.** MAP Technical Reports Series No. 42. UNEP, Athens, 1990 (204 pgs.) (English and French). PNUE/UICN: **Rapport sur le statut des tortues marines de Méditerranée.** MAP Technical Reports Series No. 42. UNEP, Athens, 1990 (204 pgs.).

MTS 41. UNEP: **Wastewater reuse for irrigation in the Mediterranean region.** MAP Technical Reports Series No. 41. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1990 (330 pgs.) (English and French). PNUE: **Réutilisation agricole des eaux usées dans la région méditerranéenne.**

MTS 40. UNEP/FAO: **Final reports on research projects (Activities H, I and J).** MAP Technical Reports Series No. 40. UNEP, Athens, 1990 (125 pgs.) (English and French). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche (Activités H, I et J).** MAP Technical Reports Series No. 40. UNEP, Athens, 1990 (125 pgs.).

MTS 39. UNEP/FAO/WHO/IAEA: **Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compounds.** MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990 (224 pgs.) (English and French). PNUE/FAO/OMS/AIEA: **Evaluation de l'état de la pollution par les composés organohalogénés.**

MTS 38. UNEP: **Common measures adopted by the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution.** MAP Technical Reports Series No.38. UNEP, Athens, 1990 (100 pgs.) (English, French, Spanish and Arabic). PNUE: **Mesures communes adoptées par les Parties Contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution.** PNUE: **Medidas comunes adoptadas por las Partes Contratantes en el convenio para la Proteccion del Mar Mediterraneo contra la Contaminacion.**

MTS 37. UNEP/FAO: **Final reports on research projects dealing with eutrophication and plankton blooms (Activity H).** MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens, 1990 (74 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Rapports finaux sur les projets de recherche consacrés à l'eutrophisation et aux efflorescences de plancton (Activité H).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 36. PNUE/UICN: **Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. Première partie - Sites d'importance biologique et écologique.** MAP Technical Reports Series No. 36. UNEP, Athens, 1990 (198 pgs.) (français seulement).

MTS 35. UNEP: **Bibliography on marine pollution by organotin compounds.** MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens, 1989 (92 pgs.) (English).

MTS 34. UNEP/FAO/WHO: **Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by cadmium and cadmium compounds.** MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989 (175 pgs.) (English and French). PNUE/FAO/OMS: **Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium.**

MTS 33. UNEP/FAO/WHO/IAEA: **Assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean.** MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens, 1989 (185 pgs.) (English and French). PNUE/FAO/OMS/AIEA: **Evaluation des composés organostanniques en tant que polluants du milieu marin en Méditerranée.**

MTS 32. UNEP/FAO: **Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K).** MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 31. UNEP/WMO: **Airborne pollution of the Mediterranean Sea. Report and proceedings of a WMO/UNEP Workshop.** MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 1989 (247 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/OMM: **Pollution par voie atmosphérique de la mer Méditerranée. Rapport et actes des Journées d'étude OMM/PNUE.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 30. UNEP: **Meteorological and climatological data from surface and upper measurements for the assessment of atmospheric transport and deposition of pollutants in the Mediterranean Basin: A review.** MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pgs.) (English).

MTS 29. UNEP: **Bibliography on effects of climatic change and related topics.** MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens, 1989 (143 pgs.) (English).

MTS 28. UNEP: **State of the Mediterranean marine environment.** MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 1989 (225 pgs.) (English).

MTS 27. UNEP: **Implications of expected climate changes in the Mediterranean Region: An overview.** MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens, 1989 (52 pgs.) (English).

MTS 26. UNEP/IUCN: **Directory of marine and coastal protected areas in the Mediterranean Region. Part I - Sites of biological and ecological value.** MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens, 1989 (196 pgs.) (English).

MTS 25. UNEP: **The Mediterranean Action Plan in a functional perspective: A quest for law and policy.** MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens, 1988 (105 pgs.) (English).

MTS 24. UNEP/FAO: **Toxicity, persistence and bioaccumulation of selected substances to marine organisms (Activity G).** MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens, 1988 (122 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Toxicité, persistance et bioaccumulation de certaines substances vis-à-vis des organismes marins (Activité G).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 23. UNEP: **National monitoring programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986.** MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988 (223 pgs.) (English).

MTS 22. UNEP/FAO: **Study of ecosystem modifications in areas influenced by pollutants (Activity I).** MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens, 1988 (146 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Etude des modifications de l'écosystème dans les zones soumises à l'influence des polluants (Activité I).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 21. UNEP/UNESCO/FAO: **Eutrophication in the Mediterranean Sea: Receiving capacity and monitoring of long-term effects.** MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens, 1988 (200 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/UNESCO/FAO: **Eutrophisation dans la mer Méditerranée: capacité réceptrice et surveillance continue des effets à long terme.** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 20. (*) UNEP/WHO: **Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and health effects (1983-86).** MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens, 1988 (156 pgs.) (English).

MTS 19. (*) UNEP/IOC: **Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by petroleum hydrocarbons.** MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens, 1988 (130 pgs.) (English and French). PNUE/COI: **Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures de pétrole.**

MTS 18. (*) UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens, 1987 (354 pgs.) (English and French). PNUE/FAO/OMS: **Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels.**

MTS 17. (*) UNEP: Seismic risk reduction in the Mediterranean region. Selected studies and documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (247 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Réduction des risques sismiques dans la région méditerranéenne. Documents et études sélectionnés (1985-1987).**

MTS 16. (*) UNEP: Promotion of soil protection as an essential component of environmental protection in Mediterranean coastal zones. Selected documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (424 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Promotion de la protection des sols comme élément essentiel de la protection de l'environnement dans les zones côtières méditerranéennes. Documents sélectionnés (1985-1987).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 15. (*) UNEP: Environmental aspects of aquaculture development in the Mediterranean region. Documents produced in the period 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (101 pgs.) (English).

MTS 14. (*) UNEP: Experience of Mediterranean historic towns in the integrated process of rehabilitation of urban and architectural heritage. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (500 pgs.) (Parts in English or French only)

MTS 13. (*) UNEP: Specific topics related to water resources development of large Mediterranean islands. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Thèmes spécifiques concernant le développement des ressources en eau des grandes îles méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986).** MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pgs.) (parties en anglais ou français seulement).

MTS 12. (*) UNEP: Water resources development of small Mediterranean islands and isolated coastal areas. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Développement des ressources en eau des petites îles et des zones côtières isolées méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 11. (*) UNEP: Rehabilitation and reconstruction of Mediterranean historic settlements. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1986 (158 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE: **Réhabilitation et reconstruction des établissements historiques méditerranéens. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 10. (*) UNEP: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G). Final reports on projects dealing with toxicity (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens, 1987 (118 pgs.) (English).

MTS 9. (*) UNEP: Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL - PHASE I). Final report, 1975-1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens, 1986 (276 pgs.) (English).

MTS 8. Add. (*) UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens, 1986 (66 pgs.) (English).

MTS 8. (*) UNEP/IAEA/IOC: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens, 1986 (42 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/AIEA/COI: **Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII).** (parties en anglais ou français seulement).

MTS 7. (*) UNEP/WHO: **Coastal water quality control (MED POL VII)**. MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens, 1986 (426 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/OMS: **Contrôle de la qualité des eaux côtières (MED POL VII)**. (Parties en anglais ou français seulement).

MTS 6. (*) UNEP/IOC: **Problems of coastal transport of pollutants (MED POL VI)**. MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens, 1986 (100 pgs.) (English).

MTS 5. (*) UNEP/FAO: **Research on the effects of pollutants on marine communities and ecosystems (MED POL V)**. MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens, 1986 (146 pgs.) (Parts in English or French only). PNUE/FAO: **Recherche sur les effets des polluants sur les communautés et écosystèmes marins (MED POL V)**. (Parties en anglais ou français seulement).

MTS 4. (*) UNEP/FAO: **Research on the effects of pollutants on marine organisms and their populations (MED POL IV)**. MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens, 1986 (118 pgs.) (Parts in English, French or Spanish only). PNUE/FAO: **Recherche sur les effets des polluants sur les organismes marins et leurs peuplements (MED POL IV)**. (Parties en anglais, français ou espagnol seulement).

MTS 3. (*) UNEP/FAO: **Baseline studies and monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms (MED POL III)**. MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens, 1986 (128 pgs.) (Parts in English, French or Spanish only). PNUE/FAO: **Etudes de base et surveillance continue du DDT, des PCB et des autres hydrocarbures chlorés contenus dans les organismes marins (MED POL III)**. (Parties en anglais, français ou espagnol seulement).

MTS 2. (*) UNEP/FAO: **Baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II)**. MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens, 1986 (220 pgs.) (Parts in English, French or Spanish only). PNUE/FAO: **Etudes de base et surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II)**. (Parties en anglais, français ou espagnol seulement).

MTS 1. (*) UNEP/IOC/WMO: **Baseline studies and monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in marine waters (MED POL I)**. MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens, 1986 (96 pgs.) (Parts in English, French or Spanish only). PNUE/COI/OMM: **Etudes de base et surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures contenus dans les eaux de la mer (MED POL I)**. (parties en anglais, français ou espagnol seulement).

