

GEMS: GLOBAL ENVIRONMENT MONITORING SYSTEM
(PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE CONTINUE DE L'ENVIRONNEMENT)

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

Troisième édition

Préparé en collaboration avec les partenaires suivants:

Le Programme des Nations Unies pour l'Environnement

L'Organisation Mondiale de la Santé

L'Organisation des Nations Unies pour l'Education,
la Science et la Culture

L'Organisation Météorologique Mondiale

CENTRE COLLABORATEUR DE L'ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE
POUR LA QUALITE DES EAUX SUPERFICIELLES ET SOUTERRAINES
INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE SUR LES EAUX
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTERIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1992

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

GEMS: PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE CONTINUE
DE L'ENVIRONNEMENT

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

Troisième édition

Préparé en collaboration avec les partenaires suivants:

Le Programme des Nations Unies pour l'Environnement

L'Organisation Mondiale de la Santé

L'Organisation des Nations Unies pour l'Education,
la Science et la Culture

L'Organisation Météorologique Mondiale

En guise de référence, veuillez citer:

Guide Pratique GEMS/EAU
Troisième édition
GEMS/W. 95.1

Traduction:

La traduction française du Guide Pratique GEMS/EAU - Troisième édition (GEMS/Water Operational Guide - Third Edition) a été complétée en 1995 sous la direction de:

M. Martial Dray
Centre de Recherches Géodynamiques
Institut de Limnologie
Université Pierre et Marie Curie
Thonon-les-Bains, France

La version française du document a été publiée en 1995.

Editeur

Dr. Martine Allard
Institut national de recherche sur les eaux
Direction générale des eaux intérieures
Conservation et Protection
Environnement Canada

Avertissement:

Ce document ne constitue par une publication. Cette troisième édition du Guide Pratique GEMS/EAU a été réalisée par le Centre collaborateur OMS pour la qualité des eaux superficielles et souterraines à l'Institut national de recherche sur les eaux situé au Centre canadien des eaux intérieures de Burlington, Canada, pour le compte de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), de l'Organisation des Nations Unies pour l'Education, la Science et la Culture (UNESCO) et de l'Organisation Météorologique Mondiale. Seuls les auteurs sont responsables des propos tenus dans leurs articles.

Copyright:

Toutes les parties de ce guide peuvent être traduites ou reproduites excepté pour un usage commercial.

Pour de plus amples renseignements, veuillez contacter:

Directeur du groupe PEP
Organisation Mondiale de la Santé
1211 Genève 27
Suisse

Directeur du CAP pour le GEMS
Programme des Nations Unies
pour l'Environnement
C.P. 30552
Nairobi, Kenya

Coordonnateur du Programme GEMS/EAU
Institut national de recherche sur les eaux
Environnement Canada
C.P. 5050
Burlington (Ontario)
Canada L7R 4A6

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

AVANT-PROPOS

Voici la troisième édition du Guide Pratique GEMS/EAU. Elle a pour objet de promouvoir la mise en oeuvre du programme mondial GEMS/EAU à l'échelle nationale.

GEMS/EAU est un programme international d'évaluation et de surveillance de la qualité des eaux, réalisé conjointement par l'OMS, l'OMM, l'UNESCO et le PNUE. Depuis douze années maintenant que ce programme existe, le bilan est positif. Pendant ces douze années, il a aidé différents pays dans la mise en place et la consolidation de leurs opérations de surveillance de la qualité des eaux et les a assistés sur le plan méthodologique et sur la garantie de la qualité des analyses. Ce programme a également fourni une évaluation périodique des ressources mondiales en eau douce dans le monde. Ces réalisations ont pu être possibles grâce à l'engagement actif dans ce programme des participants de tous les réseaux nationaux du monde.

Naturellement, ce type de programme doit pouvoir s'adapter aux changements de situation et répondre à la demande grandissante d'informations et de données sérieuses en matière d'environnement. Ainsi, en 1991, la seconde phase du programme était amorcée afin de réactualiser le programme en fonction des besoins de la décennie commençante.

Un programme sérieux exige des structures opérationnelles sérieuses d'où cette troisième édition du Guide Pratique GEMS/EAU. Et, bien sûr, elle ne sera pas la dernière. Comme le développement du programme, incluant des méthodes nouvelles ou améliorées, se fait en fonction de l'expansion des activités de coordination de surveillance de la pollution de l'eau sur le terrain et de l'interprétation au niveau national et international, de nouvelles éditions réactualisées seront publiées. Une réactualisation semblable, dans le but d'une meilleure incorporation des données descriptives et hydrologiques pour la réalisation d'une évaluation fiable et complète, est déjà prévue. C'est le but du programme GEMS/EAU pendant cette seconde phase, non seulement pour consolider et harmoniser les opérations de surveillance au niveau analytique, mais également pour fournir les informations et outils nécessaires pour le soutien d'une gestion renforcée des ressources en eau douce.

Nous prenons en compte toutes les suggestions que vous voudriez émettre au sujet de cette édition. Ceci permettra l'amélioration croissante du Guide Pratique et une constante actualisation en fonction des besoins des participants du réseau dont l'énergie a rendu cette volonté mondiale possible. Nous espérons que dure cette étroite coopération pour que le monde de demain soit meilleur pour nous tous.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

INTRODUCTION

Genèse du projet

Le Système Mondial de Surveillance de l'Environnement (GEMS) est une volonté de collaboration de toutes les communautés du monde pour acquérir, à travers des opérations de surveillance et d'évaluation, les données et les informations nécessaires pour une gestion nationale de l'environnement. Le GEMS est une grande opération des Nations Unies, conduite par un petit Centre d'Activité du Programme au sein du PNUE, qui a pour but de coordonner et rassembler toutes les activités de surveillance et d'évaluation de l'environnement effectuées par des organisations spécialisées des Nations Unies et par des institutions nationales et internationales. Les quatre Organisations qui participent directement à ce projet ont un intérêt permanent dans l'évaluation et la surveillance des ressources en eau. Le programme de surveillance de la qualité des eaux de l'Organisation Mondiale de la Santé a été élaboré à la suite de la résolution WHA25.43 par laquelle l'assemblée demandait spécifiquement à l'Organisation de collaborer avec les gouvernements et les organismes internationaux compétents pour mettre sur pied un réseau de surveillance de la qualité des eaux traitant efficacement des problèmes de pollution internationale d'une importance capitale pour la santé publique. Le programme hydrologique international de l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture porte sur des études scientifiques de la qualité de l'eau, et collabore, avec le Programme des Nations Unies pour l'Environnement, à l'élaboration d'un inventaire mondial des fleuves. Des informations sur le réseau et les capacités des stations hydrologiques existantes peuvent être obtenues dans le Programme Hydrologie et Ressources en eau de l'Organisation Météorologique Mondiale qui, de plus, s'occupe des principes et techniques de conception et d'exploitation des réseaux hydrologiques.

Depuis son origine, le PNUE a participé et accordé son appui à toute une suite d'activités en rapport avec la surveillance de la qualité des eaux. Ainsi, le présent projet s'intègre au Système Mondial de Surveillance de l'Environnement (GEMS) du PNUE qui aujourd'hui se compose des groupes d'activités suivants: atmosphère et climat, polluants de l'environnement et ressources terrestres renouvelables. Le projet de surveillance et d'évaluation mondiale de la qualité des eaux (GEMS/EAU) s'intègre dans le sous-groupe des polluants de l'environnement nuisibles pour la santé au même titre que la surveillance de l'air et de l'alimentation et de leur effet sur la santé.

En 1974, l'OMS avec l'assistance du PNUE a entrepris l'élaboration d'un programme mondial de surveillance de la qualité des eaux en rapport avec la santé. En janvier 1975, une réunion d'experts était convoquée à l'Institut Fédéral d'Hydrologie de Coblenz, République Fédérale d'Allemagne, pour préparer le plan de ce programme. Cette réunion a été suivie par une série de consultations avec d'autres organisations internationales. En novembre 1976, sortait un programme commun PNUE/OMS/UNESCO/OMM sur la surveillance mondiale de la qualité des eaux (GEMS/EAU), appuyé par le Fonds du PNUE pour l'Environnement. Les grandes lignes de ce programme (approches, méthodes utilisées, définition des limites) ont été élaborées et approuvées lors d'une réunion inter-régionale d'experts en décembre 1977 (1).

Les premiers objectifs de ce programme furent:

- (a) de collaborer avec les Etats Membres à la mise en place de nouveaux systèmes de surveillance des eaux et au renforcement de ceux qui existaient;
- (b) d'améliorer la validité et la «comparabilité» des données sur la qualité de l'eau dans et entre les Etats Membres;
- (c) d'évaluer l'incidence et les tendances de la pollution des eaux par des substances persistantes et dangereuses à long terme.

Le projet est mis en oeuvre en étroite collaboration entre toutes les organisations participantes. Une coordination centrale assure un développement homogène dans le monde entier. Cependant, l'exécution en est le plus possible régionalisée. Ceci revient à dire que les bureaux régionaux de l'OMS en assument la responsabilité dans leurs régions avec leurs homologues de l'UNESCO, de l'OMM et du PNUE. Des laboratoires de référence régionaux les assistent dans cette tâche.

Dans chaque pays participant, un service ou organisme national est désigné comme point focal pour mettre en oeuvre le projet dans ce pays (centres nationaux). Le centre de collaboration de l'OMS pour la qualité des eaux de surface et souterraine de l'Institut national de recherche sur les eaux (INRE) situé au Centre canadien des eaux intérieures (CCEI) sert de banque mondiale de données.

Mise en place du programme pendant la phase 1

Le programme GEMS/EAU a été réactualisé une première fois en 1983 lors de la réunion inter-régionale d'experts convoquée au CCEI (2) afin de revoir la conception et l'exécution du projet. Alors que les objectifs du programme restèrent inchangés il a été recommandé d'insister sur les données se rapportant aux polluants portant atteinte à la santé publique.

Au cours des dix premières années de fonctionnement du programme (GEMS/EAU - Phase 1) des progrès importants ont été constatés dans les cinq domaines suivants:

- La méthode de surveillance: a été mise au point en tenant compte de la conception du réseau, des procédures d'échantillonnage et analytiques et du mode de traitement des données. Elle a été établie selon les grands fondements mis au point par les agences de l'eau, de la santé et de l'environnement pour leur programme de surveillance de la qualité de l'eau. Un grand nombre de réseaux de surveillance de la qualité des eaux des pays en développement ont été élaboré conformément au Guide Pratique GEMS/EAU (3) à partir duquel deux éditions ont été publiées et distribuées en anglais, français et espagnol à plus de 1500 exemplaires.
- Le réseau mondial standardisé: a été mis en place dans un premier temps pour la surveillance des eaux douces, incluant les eaux de surfaces et les eaux souterraines. Un total de 450 stations a été officiellement prévues dans 59 pays. Un suivi régulier a été réalisé par 344 stations de surveillance dont 240 situées sur des rivières, 43 sur des lacs et 61 au niveau des nappes souterraines. A travers le monde 42 pays ont activement participé et contribué à la création de la banque mondiale de données de l'Institut national de recherche sur les eaux du Canada où plus de 500 000 données ponctuelles sont stockées. Les informations tirées des données recueillies de 1979 à 1987 ont été publiées (4,5,6).
- La formation du personnel national: a été le principal objectif du programme. Au total, 14 stages de formation d'une durée de deux semaines ont été organisés dans tous les continents (en anglais, français et espagnol). Ces stages couvraient différents sujets tels que les méthodes de surveillance et le contrôle de la qualité analytique. Au total, 269 stagiaires issus de 56 pays provenant des administrations nationales de la santé et de l'eau et des laboratoires du projet y ont participé.
- Le contrôle de la qualité de l'analyse (CQA): a été très tôt reconnu comme étant indispensable pour l'obtention de données fiables et comparatives. Par conséquent, un programme de contrôle régulier de la qualité fut mis en place au sein du Environmental Monitoring Systems Laboratory (EMSL) de l'USEPA. Sur une base biennale, des échantillons de contrôle de qualité furent envoyés à 250 laboratoires du monde entier et 80 laboratoires de 40 pays ont participé à une étude de comparaison inter-laboratoires (voir références 7,8).
- L'évaluation mondiale de la qualité des eaux douces: a été entreprise par le programme pour la première fois en 1987/88. Un résumé du rapport d'évaluation regroupant les résultats nationaux et les besoins pour la surveillance des années à venir a été élaboré par un groupe de scientifiques et réactualisé par des experts gouvernementaux en 1988 (10). Une publication détaillée apparaît fin 1989 intitulée "Qualité mondiale des eaux douces, première évaluation"(11).

Après dix ans de fonctionnement, le programme fut réactualisé à Genève en 1988 par des experts désignés par les organismes PNUE/OMS. Un remaniement du programme fut décidé. La phase 2 devait prendre en compte toutes les informations géographiques, les mesures des métaux à l'état de trace et les mesures des matières organiques, pour leur utilité, comme données de surveillance dans l'évaluation mondiale de la qualité de l'eau et dans l'étude de l'évolution des analyses. A la suite de cette demande, une conférence pour la réactualisation des activités de GEMS/EAU s'est tenue à l'INRE en avril 1989 pour définir les grandes lignes du programme révisé de surveillance et les orientations pour le développement du futur programme GEMS/EAU Phase 2.

GEMS/EAU Phase Deux

Un groupe d'experts réunis à Leningrad (1990) pour la révision du Programme GEMS/EAU a défini les priorités mondiales (12). Ils en viendront à conclure de la nécessité du passage de la surveillance à l'interprétation des données, à l'estimation des résultats et de l'évolution de la qualité de l'eau. Les objectifs à long terme furent alors définis comme étant les suivants:

- (1) Fournir des évaluations sur la qualité de l'eau aux gouvernements, à la communauté scientifique et au public, portant sur la qualité des ressources mondiales en eau douce dans ses rapports avec la santé de l'homme et celle des écosystèmes aquatiques et sur les problèmes mondiaux de l'environnement, en particulier pour:
 - (i) définir la situation en matière de qualité de l'eau;
 - (ii) identifier et quantifier les tendances en matière de qualité d'eau;
 - (iii) définir les causes des conditions et tendances observées;
 - (iv) identifier les types de problèmes de qualité de l'eau qui se posent dans des zones géographiques déterminées;
 - (v) présenter les renseignements recueillis et les évaluations sous une forme que les organismes de gestion des ressources et de réglementation puissent utiliser pour évaluer les solutions de rechange et prendre les décisions nécessaires.
- (2) Fournir aux gouvernements, à la communauté scientifique et au public des renseignements sur le transport des substances chimiques toxiques, des nutriments et d'autres polluants en provenance des principaux bassins hydrographiques vers interfaces continents-océans et leur fournir éventuellement des estimations des flux des substances ainsi transportées.
- (3) Renforcer les réseaux nationaux de surveillance de la qualité de l'eau dans les pays en développement, notamment en améliorant leur capacité d'analyse et de garantie de la qualité des données.

Une nouvelle structure de réseau comprenant 40 à 50 stations de référence, 300 à 400 stations de tendances et 60 à 70 stations de mesure des flux des cours d'eau a été proposée. Il faudra aussi accentuer les efforts pour préparer une approche conceptuelle des réseaux de surveillance régionaux des eaux souterraines.

Durant la phase 2, un comité permanent d'experts en qualité des eaux douces veillera au bon déroulement du programme et établira des évaluations mondiales.

Polluants à mesurer

Durant la phase 1 de ce programme, les variables de la qualité de l'eau à surveiller se regroupaient en trois catégories d'importance - fondamentales, optionnelles et mondiales. Le premier groupe concernait les variables jugées indispensables pour l'évaluation générale de la qualité de l'eau. La surveillance de ces variables n'exigeait pas d'appareillage cher et compliqué et elles devaient pouvoir être mesurées en tous points du réseau mondial. Le second groupe comprenait diverses substances présentant un intérêt en certains endroits. En conséquence, elles n'étaient pas mesurées partout mais seulement aux points où l'on savait ou suspectait leur présence en concentrations préoccupantes. Le troisième groupe se composait des substances s'avérant à long terme dangereuses pour le milieu en raison de leur toxicité, leur persistance et leur pouvoir de bio-accumulation. Ces trois catégories furent abandonnées lors de la réunion de Burlington en 1983 (2) et, compte tenu d'un intérêt croissant pour l'approvisionnement public en eau, regroupées en deux groupes, les variables fondamentales et les variables liées à des usages particuliers. La liste précédente des variables fondamentales fut légèrement agrandie par l'addition de constituants inorganiques supplémentaires. Les variables liées à des usages particuliers comprenaient la liste de paramètres pour les eaux potables, l'irrigation et la qualité de l'eau en général telle que la vie aquatique. Les fréquences de prélèvement furent également revues afin d'assurer le minimum nécessaire de surveillance.

Une liste réactualisée de variables a été proposée pour la Phase Deux de GEMS/EAU lors de la réunion de Leningrad en 1990 (12). La liste comprend les variables essentielles pour la surveillance de la qualité de l'eau et les variables traduisant l'impact d'une ou plusieurs pollutions (par ex: pollution organique par les eaux usées, effluents industriels, agrochimiques et d'irrigation, pollution par les industries minières, pollution acide). De nouveaux paramètres ont été ajoutés. La grande nouveauté par rapport à la liste précédente est la mise en place d'une procédure d'échantillonnage et d'analyse des matières particulaires car il a été découvert qu'elles jouaient un rôle crucial dans le transport et le flux de polluants.

Contrôle de la qualité de l'analyse

Un des buts essentiels du programme pendant la phase 1 a été d'améliorer la validité et la comparabilité des données de qualité de l'eau. Pour cela, la procédure s'est déroulée en trois temps. Dans un premier temps, toutes les méthodes d'analyses répondant à des impératifs fixés au préalable ont été identifiées. Les laboratoires participants ont été priés d'appliquer ces méthodes. Une récapitulation des méthodes de référence, basées sur le manuel EURO (13) a été préparée et mise à la disposition de ces laboratoires. Dans un second temps, chaque laboratoire a dû mettre sur pied un suivi de contrôle de qualité de ses propres analyses. Des échantillons standard leur ont été fournis à cet effet. Dans un troisième temps, des séries d'études comparatives inter-laboratoire, coordonnées par le laboratoire mondial de référence, ont été réalisées. La première étude inter-laboratoire à l'échelle mondiale, à laquelle ont participé 80 laboratoires, a été achevée en 1983, les résultats publiés et commentés dans les Statistiques Trimestrielles Mondiales de la Santé en 1986 (7). Les échantillons de contrôle de qualité ont été distribués gratuitement aux laboratoires GEMS/EAU pendant l'année 1990. L'Environmental Monitoring Systems Laboratory de l'USEPA situé à Cincinnati a mené périodiquement une étude d'évaluation des performances officielles des laboratoires GEMS/EAU.

Durant la phase 2, le comité permanent d'experts en qualité des eaux douces de GEMS/EAU développera les objectifs de qualité des données. La garantie de qualité se poursuivra comme dans la phase 1, mais se développera grâce à des études supplémentaires d'évaluation de la performance et à des centres de formation spécialisés dans le contrôle de la qualité de l'échantillonnage sur le terrain et dans la gestion des données.

Compte-rendu des données

L'Institut national de recherche sur les eaux du CCEI opère comme banque mondiale de données (GLOWDAT). Les données sur la qualité de l'eau et les informations hydrologiques appropriées sont recueillies par chaque centre national. Ces données sont transmises soit directement à la banque mondiale de données soit par l'intermédiaire des bureaux régionaux de l'OMS, sur une base trimestrielle ou semestrielle. L'information hydrologique est transmise à l'Institut Fédéral d'Hydrologie de Coblenz (Allemagne) via le Global Runoff Data Centre (GRDC) de l'OMM. Ces données sont alors traitées, validées et interprétées. L'INRE prépare et publie des rapports récapitulatifs (4,5,6). Les rapports sur l'évaluation séparée des données, les comptes rendus régionaux, les rapports de surveillance mondiale etc. ont été également réalisés pendant la Phase 1 (9,10,11).

Durant la phase 2, un annuaire de données du GEMS/EAU sera publié. Ces rapports constitueront un résumé statistique standardisé des résultats de la surveillance de toutes les stations de chaque pays. Les points importants de l'évaluation mondiale de la qualité de l'eau seront publiés tous les cinq ans. Sitôt le nouveau réseau de la Phase 2 opérationnel, une publication détaillée des résultats précis sera fournie. Les résultats spécifiques de ces bilans traiteront de l'existence des importants problèmes de la qualité de l'eau.

Appui technique

La mise en oeuvre du programme et l'exploitation du réseau bénéficient de l'appui de diverses mesures. Deux directives techniques ont été mises en place préalablement à l'amorce de ce projet, lesquelles ont une utilité directe, la première est une publication UNESCO/OMS sur les enquêtes sur la qualité des eaux (14) et, la seconde un manuel de méthodes analytiques (13) préparé par le bureau régional de l'OMS pour l'Europe (OMS/EURO). A cause de la réorientation du programme, le guide "Enquêtes sur la qualité de l'eau" a été considérablement remanié, et un nouveau guide intitulé "Evaluation de la qualité de l'eau" a été publié (15).

En outre, le Guide Pratique GEMS/EAU a été spécialement rédigé pour instruire tous les participants du projet sur les méthodes couramment employées. Il comporte un nouveau format de référence pour le compte-rendu des données. Cette publication est la troisième édition du Guide Pratique GEMS/EAU.

Guide Pratique GEMS/EAU

Le présent guide a été rédigé pour assurer une meilleure harmonisation des opérations du projet à l'échelle mondiale. Il réunit les instructions techniques essentielles concernant les personnels de terrain, et de laboratoire, le traitement des données et les bureaux de coordination nationaux, autrement dit tous les participants au projet. La version actuelle comporte les modifications proposées par le groupe d'experts de Leningrad (12) et en particulier une nouvelle liste de variables ainsi qu'un nouveau format pour le compte-rendu des données.

Le chapitre I "Choix de l'emplacement du réseau mondial" donne les grands critères de sélection des stations de prélèvement à inclure dans le réseau mondial. Les instructions pratiques pour la sélection des stations de rivière, de lac ou d'aquifère sont présentées. De plus, ce chapitre donne des exemples d'informations complémentaires et utiles à recueillir sur les stations de prélèvement.

Le chapitre II "Méthodes et fréquences des prélèvements" présente les programmes minimum de prélèvement pour différents types de milieu : rivière, lac ou aquifère et pour différents types de stations : stations de référence, de tendance ou de mesure de flux des cours d'eau. On y trouve les méthodes détaillées d'échantillonnage, la conservation des échantillons sur le terrain, la garantie de la qualité du travail de terrain et les variables de terrain à mesurer.

Le chapitre III "Méthodes analytiques" présente la nouvelle liste de variables établie par les experts réunis à Leningrad. Il fournit une brève description des variables et de leur rôle dans la qualité de l'eau et donne les grandes lignes des méthodes d'analyses. Les méthodes détaillées ne sont pas présentées dans cette dernière édition mais peuvent être retrouvées dans l'édition précédente du Guide Pratique ou dans les livres dont les références sont données en fin de chapitre.

Le chapitre IV "Surveillance de la qualité des matières particulières" présente l'importance du prélèvement des matières particulières dans l'étude de la qualité de l'eau. Des détails sur le travail de terrain et de laboratoire, ainsi qu'une interprétation des données sont fournis.

Le chapitre V "Analyse microbiologique" donne brièvement quelques informations importantes pour la mise en place d'une étude microbiologique.

Le chapitre VI "Surveillance biologique" présente brièvement les trois types de surveillance biologique autrement dit la mesure de la biomasse phytoplanktonique, le contrôle de la structure des communautés et l'analyse des tissus biologiques.

Le chapitre VII "Contrôle de la qualité de l'analyse" décrit en détail la procédure à appliquer lors de contrôle intra et inter laboratoire afin de parvenir au degré de précision de l'analyse exigé par le projet.

Le chapitre VIII "Mesures hydrologiques" explique l'importance des mesures hydrologiques dans le contrôle de la qualité de l'eau conformément aux guides et manuels de l'Organisation Météorologique Mondiale. Il donne des instructions techniques sur l'hydrologie élémentaire.

Le chapitre IX "Traitements des données" fournit les procédures et instructions relatives à la collecte, au transfert et au stockage des données dans le cadre du projet. Il contient les formules d'identification des stations ainsi que le compte-rendu des données relatives à la surveillance avec le codage nécessaire. Il présente aussi des sorties informatiques optionnelles de l'ordinateur central du Centre de collaboration de l'OMS de IINRE situé au Centre canadien des eaux intérieures.

Le chapitre X "Analyses des données et présentation" présente le schéma habituel de présentation des données dans l'annuaire des données GEMS/EAU.

Bibliographie

- (1) Interregional Review Meeting on the UNEP/WHO/UNESCO/WMO Project on Global Quality Monitoring, Geneva, 12-16 December 1977 (WHO doc. ETS/78.3).
- (2) Reports of the Interregional Review Meeting on Water Quality Monitoring Programmes, Burlington (Ontario), 17-21 October 1983 (WHO doc. EFP/83.59).
- (3) WHO (1978& 1987). GEMS/WATER Operational Guide, WHO, Geneva (first edition in English, French and Spanish; second edition in English only).
- (4) WHO Collaborating Centre for Surface and Groundwater Quality (1983), GEMS/WATER Data Summary. Canada Centre for Inland Waters, Burlington, (Ontario).
- (5) WHO Collaborating Centre for Surface and Groundwater Quality (1987). GEMS/WATER Data Summary 1982-84. Canada Centre for Inland Waters, Burlington, (Ontario).
- (6) WHO Collaborating Centre for Surface and Groundwater Quality (1990). GEMS/WATER Data Summary 1985-87. Canada Centre for Inland Waters, Burlington, (Ontario).
- (7) Laboratory Performance Evaluation Studies and their Relationship to the Global Environmental Monitoring System in Water (GEMS/WATER), by P. Britton, World Health Statistics Quarterly, Vol.39, No.1, 1986.
- (8) Winter, J.A. (1985) Quality Assurance Support to the GEMS/WATER Program. Water Quality Bulletin, vol.10, No.4, pp:209-212.
- (9) UNEP & WHO (1988). Assessment of Freshwater Quality. Report on the Results of the WHO/UNEP Programme on HEALTH-Related Environmental Monitoring, UNEP, Nairobi.
- (10) WHO (1988). The Quality of the Environment: A Health-Based Global Assessment. Report of a meeting of UNEP/WHO Government designated Experts, Geneva, 12-16 September 1988. WHO document WHO/PEP/88.15.
- (11) Meybeck M., Chapman D., and Helmer R. (Editors). 1989, Global Freshwater Quality: A First Assessment. Blackwell Reference, Oxford.
- (12) WHO (1991). GEMS/WATER 1990-2000 The Challenge Ahead. WHO document PEP/91.2.
- (13) Examination of Water for Pollution Control - A Reference Handbook; editor M. Suess, Pergamon Press on behalf of WHO Regional Office for Europe, Oxford, 1982.
- (14) Water Quality Surveys - a guide for the collection and interpretation of water quality data; Studies and Reports in Hydrology No.23, UNESCO/WHO, Paris, 1978.
- (15) CHAPMAN, D. (Editor). 1992. Water Quality Assessments: A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring. Published on behalf of UNESCO, WHO and UNEP. Chapman & Hall Ltd. London. 584 pp.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX

PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

TABLE DES MATIERES

Chapitre I:	CHOIX DES EMPLACEMENTS DES STATIONS DE SURVEILLANCE
Chapitre II:	METHODES ET FREQUENCES D'ECHANTILLONNAGE
Chapitre III:	METHODES ANALYTIQUES
Chapitre IV:	SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES MATIERES PARTICULAIRES
Chapitre V:	PREPARATION ET REALISATION D'UN PROGRAMME D'ANALYSES MICROBIOLOGIQUES
Chapitre VI:	SURVEILLANCE BIOLOGIQUE
Chapitre VII:	CONTROLE DE LA QUALITE ANALYTIQUE
Chapitre VIII:	MESURES HYDROLOGIQUES
Chapitre IX:	TRAITEMENT DES DONNEES
Chapitre X:	ANALYSES DES DONNEES ET PRESENTATION

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE I: CHOIX DES EMPLACEMENTS DES STATIONS DE SURVEILLANCE

Révisé par le centre collaborateur OMS
pour la qualité des eaux superficielles et souterraines

Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
Burlington (Ontario)
Canada

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION.....	1
2.0 RESEAU GEMS/EAU	1
2.1 Objectifs de la surveillance	1
2.2 Définition des stations GEMS/EAU	1
2.3 Emplacement des stations	1
2.3.1 Critères de sélection.....	1
2.3.2 Réactualisation du réseau.....	2
2.3.3 Principales sources de pollution.....	3
2.3.4 Utilisations de l'eau	3
2.4 Exploitation des données.....	4
2.4.1 Opérations et contrôles	4
2.4.2 Planification et recherche.....	4
3.0 DETERMINATION DU CHOIX DES SITES.....	4
3.1 Processus	4
3.2 Collecte des informations	4
3.3 Estimation des besoins en données.....	5
3.4 Enquêtes préliminaires.....	5
3.5 Mise au point	5
3.6 Dossier de station.....	5
4.0 SITES REQUIS POUR LES STATIONS EN RIVIERE	5
4.1 La représentativité	7
4.2 Mesure du débit	7
4.3 Facilité d'accès	7
4.4 Distance au laboratoire.....	8
4.5 Sécurité.....	8
4.6 Eléments perturbateurs.....	8
4.7 Installations et équipements de prélèvement.....	8
4.8 Dispositif de prélèvement.....	9
5.0 SITES REQUIS POUR LES STATIONS DE PRELEVEMENT EN LACS.....	9
5.1 Caractéristiques générales	9
5.2 Bilan hydrologique	9
5.3 Classification trophique des lacs	9
5.4 Stratification et mélange des eaux.....	10

5.5 Variations verticales et saisonnières de l'activité biologique.....	10
5.6 Choix des emplacements	11
5.7 Prélèvements et profil de profondeur.....	11
6.0 SITES REQUIS POUR LES STATIONS D'EAUX SOUTERRAINES	11
6.1 Caractéristiques du terrain	11
6.2 Facteurs influençant la qualité des eaux souterraines	12
6.3 Influences anthropiques.....	13
6.4 Choix des emplacements	14
7.0 ANNEXES	15
7.1 Informations de base sur les stations de prélèvement en rivière	15
7.2 Informations de base sur les stations de prélèvement de lacs et de réservoirs.....	20
7.3 Informations de base sur les stations de prélèvement d'eaux souterraines	24

Pour plus de renseignements sur le sujet de ce chapitre, se reporter au manuel **"Water Quality Assessments: A Guide to the Use of Biota, Sediments, and Water in Environment Monitoring"**.

1.0 INTRODUCTION

La surveillance de la qualité des eaux, permettant de fournir des renseignements fiables et exploitables, ne peut être réalisée à bon marché. Il faut veiller à tirer tout le profit possible des données d'analyse et d'autres sources d'informations. Les premières étapes de la mise en place d'un système de surveillance des eaux consistent donc à décider des données nécessaires et de leur mode d'exploitation. Il convient ensuite de choisir les emplacements d'échantillonnage de manière à obtenir les renseignements indispensables avec le minimum de travail. Ce chapitre donne des directives sur le choix des stations de prélèvement.

2.0 RESEAU GEMS/EAU

2.1 Objectifs de la surveillance

Les activités de surveillance entreprises dans la Phase Deux du Programme GEMS/EAU seront en rapport avec trois objectifs d'évaluation:

1. Détermination de la qualité naturelle de l'eau douce en absence d'impact d'activités humaines.
2. Détermination des tendances à long terme des niveaux critiques de pollution pour les ressources en eau douce.
3. Détermination du flux des éléments chimiques toxiques, de nutriments, de matières solides en suspension et d'autres polluants charriés par les grands fleuves à l'interface continent-océan c'est à dire au niveau des estuaires.

Pour respecter les exigences concernant les données de surveillance, il est nécessaire qu'un réseau très sélectif de stations de surveillance soit stratégiquement implanté dans le monde. Trois types de stations de surveillance sont envisagés lors de la réactualisation du réseau mondial de surveillance: les stations de référence, les stations de tendance et les stations de mesure des flux des cours d'eau.

Beaucoup de stations déjà existantes seront considérées dans le nouveau réseau comme des stations de référence ou d'impact, bien qu'il soit prévu des changements dans leur désignation et leur localisation. De nouvelles stations devront également être installées.

Les substances particulières feront parties des éléments à échantillonner et à analyser car ils jouent un rôle crucial au niveau du cheminement et du flux des polluants. Le biote sera également prélevé dans des stations spéciales car le milieu vivant a la capacité d'adsorber la pollution et donc de fournir des informations que l'on ne peut pas obtenir par les analyses chimiques.

L'évaluation complète de la qualité de l'eau dans le monde n'est possible que si les principaux aquifères sont, eux aussi, contrôlés. Elle est particulièrement importante dans les pays où les ressources en eau de surface sont rares et où l'eau souterraine constitue la seule ressource en eau disponible. Les problèmes de qualité de l'eau souterraine ont atteint des niveaux critiques dans certains sous-continent car il existe, à travers le monde, peu de contrôle de routine de la qualité. La notion de prélèvement régional et de sélection de puits commence tout juste à se développer. Un effort particulier devra être fourni pendant la phase 2 du Programme GEMS/EAU pour développer le contrôle régional des eaux souterraines. En attendant, le programme de la Phase 1 restera en vigueur.

2.2 Définition des stations GEMS/EAU

Les STATIONS DE REFERENCE sont implantées de manière caractéristique dans les lacs situés en altitude où, bien sûr, les sections amont non perturbées des cours d'eau, ne risquent pas de subir de pollution diffuse ou ponctuelle. Ces stations viseront à établir les conditions naturelles et à servir de référence pour les comparaisons avec les stations sur lesquelles l'homme exerce un impact direct important (stations de tendance et de mesure des flux des cours d'eau). Elles serviront à déterminer, à travers l'analyse des tendances, à la fois l'influence du transport à longue distance des polluants et celle des changements climatiques. Ce type de stations ne subit pas de transformations dans la Phase 2.

Les STATIONS DE TENDANCE sont implantées de manière caractéristique dans les grands bassins hydrographiques, les lacs ou les aquifères. Elles viseront à suivre les modifications à long terme de la qualité de l'eau sous l'effet de la pollution industrielle, agricole et urbaine ainsi que des différents modes d'utilisations des terres. Elles offriront aussi une base pour déterminer les facteurs qui influent sur la qualité de l'eau, telle qu'elle a été mesurée, ou sur les tendances relevées dans son évolution.

Les STATIONS DE MESURE DES FLUX DES COURS D'EAU sont situées à l'embouchure des principaux fleuves. Elles viseront à combiner les données hydrométriques aux données de qualité de l'eau pour définir les flux annuels des polluants et nutriments critiques descendant des bassins hydrographiques vers les zones proches du rivage des océans et des mers régionales. Certaines stations de tendance peuvent également remplir ces fonctions.

2.3 Emplacement des stations

2.3.1 Critères de sélection

Le choix de l'emplacement des stations de la Phase 2 prend en considération les critères spécifiques suivants:

<u>Type de station</u>	<u>Critères de sélection</u>	<u>Type d'eau</u>
Station de référence	<ul style="list-style-type: none"> - petit bassin hydrographique non perturbé, - zones non polluées, - absence d'impact d'activités humaines (routes incluses), - éviter les bassins avec une forte présence de roches métalliques, - située à plus de 100 km d'une source de pollution de l'atmosphère (villes, industries etc.) 	<ul style="list-style-type: none"> - lacs en altitude (temps de résidence de l'eau: 0.5 à 2 ans) - sections amont d'un cours d'eau
Station de tendance	<ul style="list-style-type: none"> - bassins hydrographiques de taille moyenne, - temps de réponse moyen aux dans l'utilisation des terres, - présence de pollution induite de plusieurs ou d'une seule activité dominante (industrielle, municipale, agricole, minière etc.) 	<ul style="list-style-type: none"> - lacs et retenues (temps de résidence de l'eau: 1 à 3 ans) - eaux souterraines
Station de mesure des flux des cours d'eau	<ul style="list-style-type: none"> - bassins hydrographiques principaux: à grand bassin versant, à population et activité humaine denses à grande importance du débit par rapport aux eaux marines réceptrices - présence d'estuaires, - position de la station le plus en aval possible mais non influencée par les marées, - station représentative des caractéristiques générales de la rivière - possibilité de mesures de débit à l'emplacement même de la station de surveillance de la qualité de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - rivières

2.3.2 Réactualisation du réseau

Le nouveau réseau GEMS/EAU devra comporter 10 stations de référence au minimum pour commencer; 40 à 50 stations sont prévues à travers le monde entier. Ces stations devraient permettre d'obtenir des informations convenables sur les caractéristiques climatiques, hydrologiques et phytogéographiques de certaines régions du monde.

Les stations de tendance sont censées représenter l'impact de l'activité humaine sur la qualité de l'eau. Ces stations vont voir leur nombre augmenter afin de préserver les ressources en eau douce du monde. Le réseau de surveillance commencera par la mise en place de 100 stations de tendance et sera éventuellement étendu au nombre de 300 à 400 stations. Le réseau doit pouvoir étudier toutes les influences anthropiques sur la qualité de l'eau. La plupart des stations seront localisées dans des zones à forte pollution. Cependant, pour déterminer l'impact d'activités humaines spécifiques, des stations seront implantées sur des bassins hydrographiques soumis à une seule pollution humaine. Pour effectuer la transition de la Phase 1 à la Phase 2 du programme, le terme de "stations d'impact" sera utilisé pour les stations de tendance. Quelques stations de tendance peuvent également être utilisées comme stations de mesure des flux des cours d'eau.

Les stations de mesure des flux des cours d'eau serviront à déterminer le flux de substances organiques et minérales, et les flux d'autres constituants de l'eau (carbone, azote, phosphore) participant aux cycles géochimiques. Environ 40 à 50 stations au total, situées sur les principaux bassins hydrographiques du monde, recueilleront des informations d'ordre mondial et s'assureront que les terres émergées, les océans et les bords de mers sont convenablement représentés. Pour le calcul du flux, il est également essentiel d'obtenir la valeur du débit de la rivière à l'endroit exact de l'emplacement de la station.

2.3.3 Principales sources de pollution

Le choix des stations à implanter sera fonction du type de pollution à surveiller, de son importance et de son ampleur. Il devrait également être adapté aux différentes utilisations de l'eau. Dans la Phase 2 du Programme GEMS/EAU, sept types de pollution représentés au niveau mondial et/ou continental ou sous-continental ont été sélectionnés:

- déchets organiques provenant de déversements d'eaux usées et d'effluents d'industries agroalimentaires;
- eutrophisation des eaux de surface résultant d'apports ponctuels ou diffus de nutriments et de matières organiques;
- régions irriguées menacées par la salinisation qui pollue les eaux d'irrigation;
 - utilisation de produits agroalimentaires, d'engrais, de pesticides entraînant la contamination des eaux de surface et souterraines;
- effluents industriels contenant des variétés de produits toxiques minéraux et organiques;
- effluents et eaux de filtration des industries minières affectant fortement les eaux de surface et souterraines;
 - acidification des lacs, des rivières et même des eaux souterraines provenant du transport à longue distance des polluants par l'atmosphère.

2.3.4 Utilisations de l'eau

L'implantation des stations sera guidée par la mise en valeur de l'eau, son emplacement et son importance quantitative et qualitative. Un autre élément de poids sera le degré de risque présenté par toute pollution accidentelle. Une rivière en aval d'une grosse concentration urbaine, une nappe proche de décharges industrielles présenteront de plus grands risques et exigeront plus de surveillance que les sources en amont de tout déversement de polluants ou loin de tout point de contamination possible. Il ne faut pas oublier que l'emploi et le stockage de produits chimiques pour l'agriculture et le transport de produits chimiques par camions-citernes peuvent constituer des risques sérieux dans des zones relativement inhabitées.

<u>Utilisation</u>	<u>Critères</u>
<u>Toutes eaux</u>	
Adduction d'eau potable et à usage ménager	Population desservie
Irrigation agricole	Valeur annuelle des récoltes et effectif des exploitations
Abreuvement du bétail	Nombre de têtes, valeur commerciale; effectif des exploitations
Usages industriels - faible qualité (ex: refroidissement) - bonne qualité (ex: aliments, boissons)	Importance nationale et locale de l'usine. Valeur annuelle de la production et effectif du personnel employé
<u>Eaux de surface</u>	
Pisciculture	Qualité et valeur de la pêche,
Pêche sportive	Nombre d'employés et fréquence des sociétés de pêche, valeur des droits
Loisirs natation canotage	Nombre de participants, fréquence d'utilisation, nombre de membre des clubs, distance des zones urbaines,
Navigation (risque d'envasement ou de végétation aquatique)	Quantité et valeur des marchandises transportées, effectifs des travailleurs
Drainage (risque d'envasement ou d'obstructions causes de débordements)	Dommages possibles, coût des remèdes, population affectée

2.4 Exploitation des données

L'exploitation des données peut se répartir entre les principes opérationnels ou de contrôle et ceux de planification et de recherche, et elle se situe ainsi à divers échelons d'organisation et en divers points géographiques.

2.4.1 Opérations et contrôles

Les principes des opérations et des contrôles comprendront:

1. L'identification des zones nécessitant des améliorations et l'évaluation du degré d'urgence.
2. La protection des usagers de l'eau passant par la détermination de l'efficacité des contrôles et du maintien ou de l'amélioration de la qualité de l'eau.
3. La mesure des changements de qualité pendant des périodes données en vue de détecter et de mesurer les tendances et de proposer des mesures de prévention.
4. L'évaluation de l'effet des changements dans l'alimentation du réseau hydraulique.
5. La détermination de la qualité de l'eau au passage des frontières entre les pays.
6. L'évaluation de la charge totale de polluants charriée par les fleuves au niveau de leur estuaire.

Les quatre premiers principes devraient être essentiellement mais non exclusivement locaux ou régionaux et ne couvrir qu'un seul bassin fluvial, lacustre ou aquifère, alors que les points cinq et six peuvent mettre en cause des intérêts et obligations internationaux.

2.4.2 Planification et recherche

La planification et la recherche se serviront des données pour:

1. Fournir des renseignements sur la qualité des ressources en eau susceptibles d'être exploitées pour répondre à des besoins futurs.
2. Prévoir l'effet de modifications délibérées dans l'alimentation sur la qualité de l'eau.
3. Aider à estimer l'effet d'aménagements hydrauliques projetés sur le régime aquifère (endiguement d'un fleuve, changement de la profondeur d'un lac, recharge artificielle d'une nappe, etc.).
4. Elaborer la formulation de modèles mathématiques.
5. Informer sur l'incidence et les tendances des substances spécifiques dangereuses.

3.0 DETERMINATION DU CHOIX DES SITES

3.1 Processus

Compte tenu des frais importants exigés par des prélèvements et des analyses régulières, il est nécessaire de consacrer du temps et des efforts à une planification soignée du système de surveillance. Le choix des emplacements doit être effectué selon une séquence logique comme celle décrite ci-dessous et il est fortement conseillé de codifier noir sur blanc, à chaque stade, l'ensemble des renseignements accumulés, les considérations et raisons ayant dicté les décisions, et ensuite d'archiver ces rapports. Non seulement "les écrits restent", ce qui permettra de s'y reporter commodément à l'avenir, mais ils favorisent la précision.

Les enquêtes préliminaires sont une démarche nécessaire non seulement pour le choix de la station mais également pour contrôler l'accessibilité du point de prélèvement, les moyens disponibles pour le prélèvement (pont, bateau etc.), le laps de temps écoulé entre le prélèvement et l'analyse en laboratoire et le coût du déplacement jusqu'à la station.

3.2 Collecte des informations

1. La première démarche est de relever et de répertorier tous les facteurs susceptibles d'influencer, directement ou non, la qualité de la masse d'eau. On y inclura tous les apports et les pertes ponctuels ou diffus, pouvant exercer un effet marquant. On tiendra compte également de tous les antécédents sous les rubriques géographie, topographie, climatologie, météorologie, hydrologie, hydrogéologie, utilisation des sols, urbanisation, industrialisation et agriculture. Cette enquête devra comprendre, dans la mesure du possible, tous les changements prévus ou probables, à court et à long terme, de ces facteurs.

2. L'étape suivante consiste à rassembler tous les renseignements disponibles sur les utilisations de l'eau et sa quantification mais encore sur les impératifs de qualité et leur importance, pour en établir l'inventaire. Là encore il faut tenir compte de tous les changements prévus et probables ainsi que des besoins qualitatifs et quantitatifs pouvant en résulter.
3. Les traitements d'eau présents et futurs seront décrits afin d'identifier les possibilités de réutilisation et de recyclage.
4. Il peut déjà exister quelques données sur la qualité de la masse d'eau ou sur une partie de celle-ci. Elles devront être rassemblées, mais leur ancienneté affectera, bien évidemment, le crédit qu'on pourra leur accorder.
5. C'est à ce stade que pourront être préparées des cartes mettant en relief les principaux aspects des influences et usages présents et futurs.

3.3 Estimation des besoins en données

Sur la base des renseignements recueillis il devrait alors être possible:

1. D'estimer les importances relatives des différents types de problèmes liés à la pollution de l'eau et à l'utilisation des sols.
2. D'estimer l'importance relative des facteurs qui influencent la qualité des eaux à divers usages
3. De voir quels renseignements sont nécessaires pour répondre aux besoins de contrôle, de planification et des nécessités de base et pour assurer la surveillance de substances dangereuses spécifiques.
4. De choisir les stations ou emplacements de stations susceptibles de fournir les renseignements nécessaires.

3.4 Enquêtes préliminaires

Autant que possible, on procédera à des enquêtes préliminaires dans les zones de prélèvement envisagées. Elles aideront à cerner les endroits où la qualité de l'eau est la moins satisfaisante voire critique. Les analyses devront porter sur les principaux déterminants et sur tout autre élément que les renseignements recueillis donneraient à soupçonner en concentrations significatives. Ces enquêtes ne devront pas être limitées aux stations prévues mais réparties de manière à couvrir d'autres points de prélèvements accessibles dans la masse d'eau considérée. Il vaut mieux étalonner ces enquêtes sur une période représentative, mais même une enquête unique associée à des informations de base devrait donner des orientations utiles.

Pour les rivières, l'enquête préliminaire doit inclure plusieurs stations sur une section donnée de la rivière et devra contrôler le mélange latéral sur chaque site. De telles enquêtes doivent être effectuées pendant des conditions environnementales extrêmes autrement dit lors de la saison des pluies pour les régions tropicales, ou pendant l'hiver pour les régions nordiques ou montagneuses. Pour les lacs, ces enquêtes doivent être réalisées sur un profil vertical lors de la production maximale d'algues et juste avant le basculement des eaux qui a lieu en hiver. En ce qui concerne les eaux souterraines, ces enquêtes doivent être réalisées pour dresser un schéma préliminaire de la qualité de l'eau à partir des différents forages, puits et/ou sources afin de choisir l'emplacement des stations les plus représentatives.

3.5 Mise au point

Dès le début des enquêtes et analyses, les résultats seront retournés aux responsables du contrôle et de la planification de la qualité des eaux. Au bout d'un délai fixé, un examen des résultats fournis aura lieu pour voir s'ils répondent aux besoins en informations. On envisagera tout changement des lieux de prélèvement susceptible d'améliorer la valeur des données, et il se peut qu'une simple prolongation d'enquête soit suffisante.

Même lorsqu'un réseau de surveillance est déjà en exploitation, une réévaluation complète selon le plan ci-dessous peut être intéressante et se traduire par une utilisation plus efficace des ressources.

La séquence du choix des emplacements est schématisée à la figure 1.

3.6 Dossier de station

Les fiches d'information pour stations de prélèvement en cours d'eau, lacs et eaux souterraines, jointes en annexes de ce chapitre, indiquent tous les renseignements à fournir pour chaque station. Elles renseignent sur l'emplacement de la station, sur les caractéristiques physiques et hydrologiques. Elles contiennent également des informations sur les facteurs influençant la qualité de l'eau, sur l'utilisation de l'eau ainsi que sur les prélèvements et analyses effectués. Ces fiches pourraient constituer la base d'un dossier complet sur chaque station servant entre autres de référence pour l'interprétation des données obtenues, surtout en cas d'inévitables changements de personnel.

4.0 SITES REQUIS POUR LES STATIONS EN RIVIERE

Une fois l'implantation générale d'une station de prélèvement déterminée sur la base des considérations précédentes, divers facteurs influencent encore sa position exacte, à savoir.

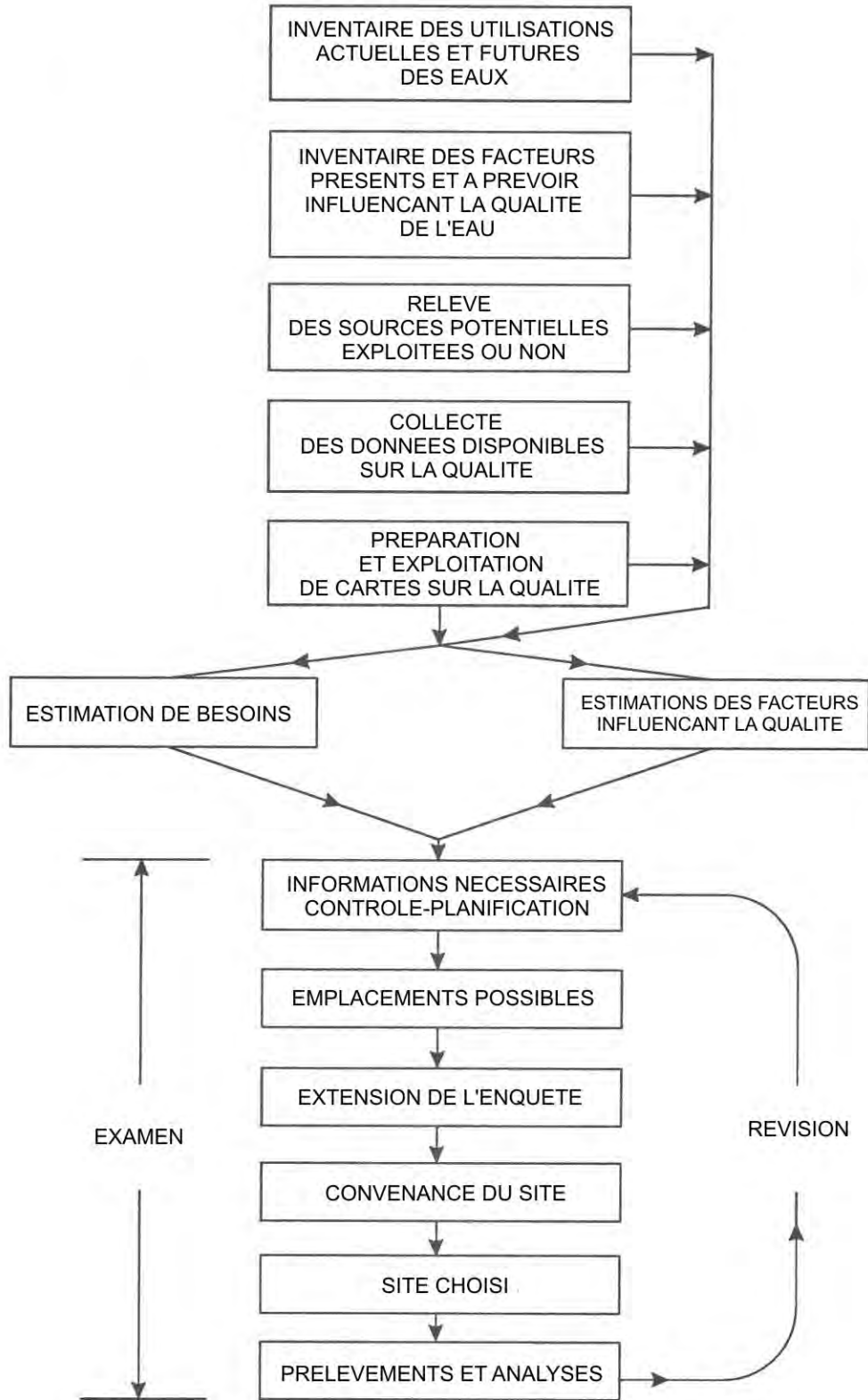


Figure 1. Schéma du processus pour le choix des stations de prélèvement

4.1 La représentativité

L'échantillon doit être représentatif, en ce sens que les déterminants qu'il contient doivent y être en même concentration que dans la masse d'eau au lieu et au moment du prélèvement. Donc, pour qu'un échantillon soit représentatif, le milieu doit être bien brassé à l'endroit du prélèvement.

En rivière, on peut constater un certain décalage dans la dispersion latérale des écoulements ou des affluents selon la vitesse, la turbulence et la quantité de courant en aval. D'autres retards peuvent intervenir en brassage vertical, surtout si l'affluent est à une température différente.

Dans tous les prélèvements en rivière, on s'assurera de l'homogénéité au niveau de la section transversale du point d'échantillonnage. Ceci est possible par le biais de prélèvements successifs sur toute la largeur et à différentes profondeurs. Les conditions de prélèvement proposées pour un échantillonnage asservi au débit de la rivière sont présentés dans le tableau 1. Certaines variables comme la conductivité, l'oxygène dissous, le pH ou la température peuvent être mesurées *in situ* sur le terrain. Des variations verticales dans la concentration des matières en suspension peuvent apparaître même si les substances dissoutes sont bien homogénéisées dans la colonne d'eau. Ceci est dû aux variations de la vitesse de l'eau. Des tests d'homogénéité du milieu devront être répétés pour couvrir les forts comme les faibles débits.

Tableau 1. Tests d'homogénéité sur une section de rivière

Débit annuel moyen en m ³ /s	Classification nom	Nombre de points de prélèvement	Prélèvement profondeur(1)
moins de 5	ruisseau	2	1
5 à 150	rivière	4	2
150 à 1000	rivière/fleuve	6	3
plus de 1000	grand fleuve	minimum 6 comme pour les rivières ci-dessus, des points supplémentaires doivent être ajoutés quand la taille du fleuve augmente par un facteur de 2.	4

(1) Les prélèvements seront effectués autant que possible à au moins 30 cm sous la surface ou à 30 cm du fond, et il faudra veiller à ne pas remuer la vase.

Les procédures d'échantillonnage en rivière non homogène peuvent devenir fastidieuses et il sera peut être préférable de déplacer la station en aval vers une zone homogène si les conditions requises sont encore satisfaites. Dans certains fleuves, et surtout les grands, ce déplacement peut être impossible du fait d'affluents arrivant en amont du point de mélange des eaux usées, le courant n'étant pratiquement nulle part homogène.

4.2 Mesure du débit

Lorsqu'on opère en rivière, spécialement pour les stations de mesure des flux des cours d'eau, il faut mesurer le débit à la station pour calculer la charge massique des divers déterminants. Ces données sont nécessaires pour la bonne gestion de la ressource en eau, et pour estimer les variations de la qualité de l'eau à la station. Pour mettre en place ces stations de mesure de la qualité des eaux on s'efforcera de les installer à proximité ou à l'endroit même des stations de jaugeage. Idéalement les stations de jaugeage devraient coïncider avec celles de prélèvement mais si elles sont en amont ou en aval en un point où aucun changement important n'est intervenu on peut s'en contenter. Il est quelquefois possible d'approximer le débit à partir de mesures effectuées par deux ou plusieurs stations de jaugeage. S'il n'en existe pas, il sera alors nécessaire d'installer une station de mesure du débit au niveau de la station de prélèvement. Il ne faut pas oublier que si l'opérateur doit se livrer à des mesures de débit assez longues ce sera au détriment de son temps de travail d'échantillonnage. Pour plus d'informations concernant les mesures hydrologiques, se reporter au chapitre VIII.

4.3 Facilité d'accès

Le responsable des prélèvements est assigné à transporter un matériel assez lourd ainsi que des échantillons d'eau ce qui réduit sa distance de marche. En conséquence, plus le lieu de prélèvement est difficile d'accès, plus il mettra de temps à le parcourir ce qui réduira son temps de travail d'échantillonnage. De plus, le site devra rester accessible dans toutes les conditions de temps et de débit. L'accessibilité de la station est donc une donnée importante, particulièrement dans les régions exposées à de sévères conditions climatiques (gel, grosses pluies etc.).

4.4 Distance au laboratoire

Les échantillons contiendront trois types de déterminants: *conservatifs* tels les chlorures et qui se dégradent pas avec le temps, *non conservatifs mais fixables* tel l'azote à l'état ammoniacal et *non conservatifs et non fixables* telle la DBO. Le temps de transport au laboratoire déterminera le nombre de mesures analytiques que l'on pourra effectuer sur une station. Tout transport de plus de 24 heures de la station au laboratoire rendra cette station pratiquement inexploitable.

4.5 Sécurité

Les prélèvements en lacs ou rivières peuvent être dangereux, surtout par mauvais temps ou en période de crue, et l'on en tiendra compte dans le choix des stations. Si l'on ne peut éviter un site dangereux, il faudra prendre toutes les précautions de rigueur et utiliser des équipements de sécurité.

4.6 Eléments perturbateurs

La teneur en oxygène dissous aura tendance à s'élever si la station est en aval proche d'un déversoir, et à diminuer si elle est en amont. Les prélèvements successifs en de tels points donneront des résultats comparables mais généralement non représentatifs de l'ensemble du cours d'eau. De même, un emplacement en aval d'un bras ou d'une rivière présentant une végétation non représentative fournira des échantillons faussés par la photosynthèse et la respiration.

Il convient d'éviter les prélèvements aux confins de la terre ou de l'eau c'est à dire au niveau des rives ou des côtes où l'eau ne sera pas représentative du courant principal.

4.7 Installations et équipements de prélèvement.

Il existe toutes sortes d'équipements ou d'installations disponibles selon les circonstances locales. Tous ont des avantages et des inconvénients évoqués ci-dessous.

Ponts

Les échantillonnages depuis des ponts sont généralement ceux que préfèrent les opérateurs en raison de leur facilité d'accès et de repérage latéral et vertical du point à prélever ainsi que de la possibilité de prélever en toute sécurité quelles que soient les conditions de temps et de débit. Les inconvénients sont les risques de la circulation routière et fluviale, surtout que les prélèvements s'effectuent, dans la plupart des cas, du côté aval des ponts. Les conditions hydrauliques sont de nature à faciliter le brassage et à augmenter la teneur en oxygène dissous, en cas de déficit, mais cet effet est rarement important. Le prélèvement depuis un pont est normalement la méthode la plus rapide et la plus économique pour l'échantillonnage en rivière.

Bateaux

Les bateaux procurent plus de mobilité et permettent d'échantillonner en tout point en suivant le cours ou en traversant une rivière ou un lac. Il faut toutefois bien repérer les points à l'aide d'un ou plusieurs amers. Il faut veiller à ce que le bateau ne fasse pas remonter la vase qui viendrait souiller le prélèvement. D'autres risques peuvent provenir de la navigation, des crues ou de la tempête, et les gilets de sauvetage sont de rigueur. Les temps de déplacement d'un bateau entre les stations sont longs et sa mobilité est compromise par le plus petit nombre de sorties qu'il peut effectuer. Une solution plus rapide, à condition de disposer de points de mise à l'eau, consiste à remorquer un petit bateau derrière une voiture, ou encore à laisser un bateau ancré au point de prélèvement.

Prélèvements à pied (en cuissardes)

Lorsqu'une rivière est peu profonde, on peut faire les prélèvements à pied. L'opérateur doit prélever en amont de ses pas, qui remuent inévitablement le fond. Cette méthode fournit des échantillons représentatifs mais risque d'être moins confortable pour l'opérateur s'il doit s'aider d'un bâton ou bien s'amarrer à la rive par un filin de sécurité.

Berge

Il ne faut recourir à ce mode de prélèvement que s'il n'y a pas d'autre alternative possible. L'échantillon sera prélevé de préférence en eau turbulente, ou à l'extérieur d'un coude, là où le cours d'eau est profond et le courant rapide. L'exécutant devra toujours s'amarrer à la rive par un solide filin de sécurité.

Téléphérique

Les câbles utilisés pour la mesure de vitesse du courant peuvent fort bien servir, moyennant certaines adaptations, aux prélèvements. Leur emploi se limite aux petites rivières.

Hélicoptère

Les prélèvements par hélicoptère ont l'avantage de la souplesse et de la rapidité car un échantillon peut être recueilli en tout point d'un fleuve ou d'un lac quelle qu'en soit la difficulté d'accès. Ils permettent d'accéder et d'échantillonner un grand nombre de stations en peu de temps, et l'opération est facile et rapide. Des essais ont montré que l'agitation de l'eau, liée au souffle des pales,

n'affectait pas de façon significative la concentration en oxygène dissous. Le prix est élevé mais doit être considéré en fonction du coût total des prélèvements et analyses ainsi que du nombre d'échantillons.

4.8 Dispositif de prélèvement

Chaque fois que c'est possible, il est recommandé de prélever à l'aide d'un treuil et d'utiliser un flacon horizontal fermé à l'aide d'un messenger. La constitution du flacon et sa propreté doivent correspondre aux normes requises pour l'analyse des substances à l'état de trace. Par exemple, un flacon en plastique est à éviter pour l'analyse des matières organiques à l'état de trace. De plus amples informations à ce sujet sont contenues dans le chapitre II.

5.0 SITES REQUIS POUR LES STATIONS DE PRELEVEMENT EN LACS

5.1 Caractéristiques générales

Un lac est défini comme étant une masse d'eau en partie fermée entourée de terre; un lac peut être d'origine naturelle ou artificielle (retenue ou lac de barrage).

Le comportement d'un lac est fonction de toutes sortes d'influences s'exerçant dans trois dimensions à la différence des rivières où le mouvement est pratiquement unidimensionnel. Du fait de cette complexité de comportement, les facteurs à l'origine des variations spatiales et temporelles de la répartition de la qualité des eaux d'un lac sont exposés en détail.

Un lac peut être caractérisé par des paramètres morphométriques, hydrologiques, chimiques, biologiques et sédimentologiques en fonction de son âge, de son histoire, du climat et du bilan hydraulique. Chaque lac réagit à sa façon à cette combinaison de facteurs qui causent les grandes variations de la qualité de l'eau dans l'espace et le temps.

5.2 Bilan hydrologique

La composition de l'eau d'un lac est influencée par son bilan hydrologique, c'est à dire par l'équilibre entre les entrées et les sorties d'eau. Ce bilan n'est toutefois pas le seul facteur décisif car il y a aussi les échanges entre le compartiment sédimentaire et l'eau, et l'accumulation de matière organique par activité biologique.

Les principaux apports proviennent généralement d'affluents et de ruisseaux qui peuvent charrier toutes sortes de matières tant naturelles qu'artificielles. Des égouts et des eaux usées industrielles peuvent aussi se déverser directement dans un lac. Il reçoit en plus les infiltrations du drainage des terres modifiées par les activités agricoles; viennent s'y ajouter des eaux sous-lacustres provenant de sources souterraines et les corps étrangers véhiculés par la pluie. La mesure de ces derniers apports diffus est évidemment difficile.

La plupart des déversements (sorties d'eau du lac) sont la contrepartie directe des apports qui suivent le même cheminement. Le déversoir principal sera la rivière par laquelle s'écoule l'eau du lac, et il faut y ajouter les captages à usage public et industriel. L'eau captée peut, après utilisation, soit retourner dans le lac soit être rejetée dans la rivière exutoire. Il peut également s'effectuer des mouvements d'eau sous-lacustres vers les formations aquifères voisines. Enfin, il faut ajouter le phénomène de perte d'eau par évapotranspiration.

Le temps de rétention théorique ou temps de résidence d'un lac sera le total des apports d'eau divisé par le volume du lac. Il peut varier en quelques mois pour les lacs peu profonds et en plusieurs décennies et plus pour les lacs grands et profonds. Le temps de rétention est le temps minimum pris pour rétablir l'équilibre après un grand changement dans les apports. Dans la pratique, il en est rarement ainsi sauf si le lac est parfaitement brassé. Le degré de brassage varie selon la configuration du lac et la localisation des entrées et des sorties d'eau. Si un lac est tout en longueur ou découpé, avec de nombreuses criques, ou composé de plusieurs bassins, le brassage sera médiocre et la qualité des eaux très variable. La stratification de l'eau réduit en outre le volume effectif d'eau disponible pour la dilution d'un apport nouveau.

5.3 Classification trophique des lacs

La production primaire de biomasse permet de distinguer quatre types de lacs:

Oligotrophe: Les matières nutritives, principalement les composés phosphorés et nitrés, sont présentes en faibles concentrations ce qui limitent la production de biomasse. Il y a équilibre entre la dégradation de la matière organique et la production de biomasse.

Mésotrophe: La quantité d'éléments nutritifs s'accroît ce qui entraîne l'augmentation de la production de biomasse, la matière organique commence donc à s'accumuler. Le fond du lac n'est pas toujours saturé en oxygène.

Eutrophe: Le lac devient riche en éléments nutritifs, la végétation prospère et d'importantes quantités de matière organique s'accumulent dans les sédiments du fond, avec de forts taux de concentration, consommant quelquefois complètement l'oxygène de l'eau du fond du lac.

Dystrophie: L'accumulation excessive de la matière organique, le plus souvent de nature humique, limite l'activité biologique. La plupart de ces lacs sont peu profonds et acides et sont en voie de se transformer en marais.

Ces quatre types de lacs peuvent se former de façon naturelle et l'on note parfois une tendance à passer progressivement de l'oligotrophie à l'eutrophie, ceci résultant des processus naturels de remplissage et de vieillissement.

En cas d'augmentation de la quantité de nutriments dans un lac - provenant des précipitations, des rivières, du ruissellement, des effluents, des eaux souterraines etc. - résultant des diverses activités humaines, l'état trophique du lac se transforme rapidement. Ceci dépend du taux de nutriments (phosphore essentiellement) par unité de surface du lac et du temps de résidence de l'eau. L'intensification du processus naturel est considéré comme une pollution organique. Ses effets, parmi tant d'autres, sont la déficience en oxygène (anoxie) du fond du lac, diminution de la transparence, augmentation de la concentration de particules organiques en surface, changement des espèces de planctons et de poissons etc.

5.4 Stratification et mélange des eaux

Un autre phénomène propre aux lacs, qui influence les procédures d'échantillonnage, est la stratification thermique, provoquée par l'influence de la température sur la densité de l'eau (la densité de l'eau est maximum à 4°C).

Dans les régions tempérées, au printemps et en été, les couches superficielles s'échauffent et leur densité diminue. Elles surnagent au-dessus des couches inférieures plus froides et plus denses et s'opposent au brassage vertical. On appelle la couche superficielle chaude épilimnion et l'eau froide captive en dessous hypolimnion. L'épilimnion peut être brassé par le vent et les courants de surface et présente une température assez homogène. Entre les deux couches se trouve une zone transitoire peu profonde dont la température passe de celle de l'épilimnion à celle de l'hypolimnion. On l'appelle métalimnion ou thermocline. L'hypolimnion ne profitant d'aucune aération est privé d'oxygène dissous, souvent même complètement. Dans ces conditions anoxiques peut intervenir une réduction des divers composants des sédiments en une forme soluble qui diffuse dans l'hypolimnion. Parmi les substances de cette origine s'inscrivent des gaz (ammoniac), nitrates, phosphates, sulfures, silicates et composés de fer et de manganèse.

Lorsque le temps se refroidit, la température des couches superficielles chute et la thermocline s'enfoncé. Dès qu'elles atteignent une température les rendant plus denses que l'eau de l'hypolimnion, il se produit un "basculé" de l'eau du lac, très rapide, qui entraîne un brassage vertical des eaux.

La stratification thermique n'intervient généralement pas dans les grands lacs tant que la profondeur n'atteint pas 10 mètres, et dans les lacs très profonds elle peut s'instaurer pour tout l'hiver. Elle n'affecte normalement pas les lacs de faible profondeur, surtout si le courant est important.

Si un lac se recouvre de glace, il peut y avoir stratification thermique inversée, une couche d'eau froide recouvrant la masse d'eau à 4°C. Lorsqu'un lac est gelé, toute aération est pratiquement supprimée et des conditions de réduction anoxique peuvent s'instaurer.

Dans les régions tropicales et équatoriales, les lacs profonds sont habituellement stratifiés toute l'année. Cette stratification permanente entraîne l'anoxie continue et naturelle des eaux du fond du lac (meromixis). D'autre part, les eaux des lacs tropicaux peu profonds peuvent être mélangées complètement plusieurs fois dans l'année.

La fréquence des renversements et du brassage qui en résultent, dépend du climat local et peut donner lieu à une classification des lacs:

- | | | |
|-----------------|---|---|
| 1. Monomictique | - | une fois par an - lacs tempérés ne gelant pas |
| 2. Dimictique | - | deux fois par an - lacs tempérés pouvant geler |
| 3. Polymictique | - | plusieurs fois par an - lacs tempérés peu profonds ou lacs tropicaux |
| 4. Amictique | - | brassage médiocre - lacs tropicaux profonds |
| 5. Méromictique | - | brassage incomplet - lacs essentiellement amictiques mais aussi mono et dimictiques profonds. |

Les courants générés par le vent permettent un brassage latéral mais cet effet est en général limité aux couches superficielles.

5.5 Variations verticales et saisonnières de l'activité biologique

Le biote des lacs exerce sur la qualité des eaux une influence qui varie avec l'âge du lac. L'activité aux conséquences les plus immédiates est la photosynthèse, essentiellement due au phytoplancton de la couche superficielle du lac (zone trophogène qui correspond aux eaux chaudes de l'épilimnion). Elle se manifeste par une absorption d'éléments nutritifs comme l'azote, le phosphore et la silice avec dégagement d'oxygène et adsorption de gaz carbonique, libre ou combiné, qui fait augmenter la valeur du pH.

Dans les régions froides et tempérées, le cycle de la photosynthèse suit les variations saisonnières avec un minimum en hiver et un maximum en été, tandis que dans les régions tropicales la production algale et son influence sur la chimie de l'eau sont plus régulières toute l'année.

Dans les eaux du fond, la dégradation bactérienne des débris algaux qui «pleuvent» de la zone trophogène conduit à une régénération de l'azote minéral, du phosphore, à une augmentation de la concentration en CO₂ entraînant une diminution du pH, et, surtout, une diminution de la teneur en oxygène. Cette diminution en O₂ du milieu est en relation directe avec la quantité de matière organique qui recycle les eaux du fond; elle est en même temps inversement liée à l'extension de l'hypolimnion.

En période de renversement des couches, la qualité des eaux du lac est verticalement homogène, excepté dans les lacs méromictiques où seule la couche superficielle est brassée. On en tire la conséquence que la chimie des eaux d'un lac est plus complexe que celles des rivières et des eaux souterraines car elle varie verticalement et temporellement en raison des processus externes (entrée d'eau, chimie, équilibre chimique et évaporation) et internes (activité biologique, brassage de l'eau).

5.6 Choix des emplacements

Pour sélectionner le site d'emplacement d'une station de lac ou de réservoir, il convient de réunir tous les renseignements disponibles et d'évaluer les besoins en informations dont celles concernant les caractéristiques du lac: volume, superficie, profondeur moyenne, temps de renouvellement de l'eau, et toutes les données disponibles sur les caractéristiques bathymétriques, hydrauliques et écologiques.

Les déversements dans un lac sont habituellement soumis à une dispersion et à une dilution importantes, et les mesures de détection de leur incidence seront d'autant plus faciles que les stations de surveillance reliées à des usages spécifiques seront plus proches des points d'entrée et de sortie. Les données fournies par ces stations seront limitées à une exploitation locale.

Pour le programme GEMS/EAU, grâce au bon brassage latéral et au volume qui y passe, une unique station proche du milieu du lac sera normalement suffisante pour contrôler le niveau de la qualité et suivre les tendances à long terme. Si le lac comporte plusieurs baies ou bassins, il faudra prévoir plusieurs stations. A titre indicatif, le nombre de points de prélèvement devrait être égal à la valeur arrondie du logarithme de la surface du lac en km²

Une campagne de mesures préliminaires sera nécessaire. Elle devrait, idéalement, couvrir un réseau de mailles ou une série de transects, mais pour éviter un si lourd travail, une campagne plus limitée devrait suffire. Le dépouillement des renseignements recueillis devrait donner des indications sur les emplacements les plus favorables à des prélèvements spécifiques, et des contrôles en un ou deux points de ces emplacements devraient en confirmer la valeur. Dans le choix des stations, il ne faut pas oublier que le temps et le travail de prélèvement sur un lac sont plus longs et plus importants que dans des stations de surveillance de rivière ou d'eaux souterraines.

5.7 Prélèvements et profil de profondeur

Les prélèvements dans les lacs s'effectuent habituellement en bateau. Chaque station est normalement identifiée à partir de repères sur la rive et les profils de profondeur sont réalisés par échosondeur. Un repérage précis, à chaque intervention sur la même station, n'est pas toujours facile, mais cela n'a pas une très grande importance en raison du bon brassage latéral.

Plusieurs échantillons devront être prélevés à diverses profondeurs selon le profil et le processus décrit au chapitre II. Le programme minimum suivant est recommandé:

- deux prélèvements (surface et fond) si la profondeur du lac n'excède pas 10 m.
- trois prélèvements (surface, thermocline et fond) pour les lacs d'une profondeur maximum de 30 m
- quatre prélèvements (surface, thermocline, hypolimnion supérieur et fond) pour les lacs de plus de 30 m de profondeur
- Pour les lacs d'une profondeur de plus de 100 m, des prélèvements supplémentaires sont à prévoir.

6.0 SITES REQUIS POUR LES STATIONS D'EAUX SOUTERRAINES

6.1 Caractéristiques du terrain

La formation aquifère

Les eaux souterraines sont retenues dans les roches poreuses comme le grès, dans des sédiments poreux comme les sables ou graviers et dans les fissures des roches fracturées comme les calcaires. La masse de roche ou de sédiment qui renferme l'eau est dénommée formation aquifère et le niveau supérieur de l'eau dans la matrice saturée, en équilibre avec la pression atmosphérique, est appelé niveau de la nappe ou niveau piézométrique. La matrice d'un aquifère est caractérisée par sa porosité et sa perméabilité. La porosité est le rapport entre le volume des vides (pores et fissures) et le volume total de la masse. Elle s'exprime en pourcentage de vides et indique la capacité de rétention ou d'emmagasinement en eau de la formation. La perméabilité mesure la facilité avec laquelle tout fluide peut traverser la formation suivant une pente (gradient hydraulique) donnée et indique la vitesse de déplacement relative de l'eau ou des fluides dans la formation et ce dans des conditions données. Le tableau qui suit donne la porosité et la conductivité hydraulique de diverses formations caractéristiques.

Tableau 2. Echelle de variation de la porosité et de la conductivité hydraulique de diverses formations aquifères

Roche	Porosité en %	Conductivité hydraulique en cm/sec à 20°C
Argile	45-55	10^{-4} - 10^{-10}
Limon	40-50	10^{-3} - 10^{-7}
Sable	30-40	10^{-1} - 10^{-4}
Gravier	30-40	10^{-1} - 10^{-2}
Grès	10-20	10^{-5} - 10^{-7}
Calcaire	1-10	10^{-7} - 10^{-9}

Si la formation aquifère ne contient pas d'eau connée, autrement dit d'eau géologique, l'eau souterraine participe au cycle hydrologique même si celui-ci risque de s'étendre sur de nombreuses années.

Le sol

La roche minérale (ou inorganique) de la formation aquifère est recouverte par une couche de sol qui contient de 5 à 10 % de matières organiques. La partie inorganique du sol consiste en particules de toutes tailles, et la partie organique est composée de débris animaux et végétaux à divers stades de décomposition. Le sol est peuplé de toutes sortes d'organismes vivants. Les types de sols sont très variés, et tous influencent la nature de l'eau qui les traverse pour atteindre la formation aquifère.

6.2 Facteurs influençant la qualité des eaux souterraines

La qualité de l'eau captée ou émergeant d'une formation aquifère dépend de la composition de l'eau qui pénètre dans le sol, de l'interaction entre cette eau et la roche ainsi que des réactions intervenant dans la nappe. Le sol de recouvrement joue également un rôle important, surtout comme filtre physique et comme réacteur biochimique.

Toutes sortes d'interactions souterraines entraînent un retrait des substances dissoutes ou une modification de leur composition. Elles sont récapitulées ci-dessous:

Processus physiques

1. Dispersion (dilution) - La capacité de dispersion dépend directement de la vitesse d'infiltration de l'eau souterraine, c'est à dire de la conductivité et du gradient hydraulique; elle est inversement proportionnelle à la porosité.
2. Filtration - Son efficacité dépend de la taille des particules du sol et de la formation aquifère.
3. Mouvement des gaz - Il contribue à entretenir des conditions d'aérobiose ainsi qu'une oxydation biochimique.

Processus géochimiques

1. Complexation - Multiplication des espèces ioniques dans l'eau.
2. Réactions acides-bases - La plupart des composants deviennent plus solubles lorsque le pH diminue.
3. Oxydation-réduction - Par exemple, dans des conditions réductrices, le fer et le manganèse deviennent plus solubles, le chrome moins soluble; les composés de l'azote et d'autres substances peuvent subir une réduction. Dans des conditions oxydantes, les composés azotés peuvent se trouver oxydés et le fer et le manganèse deviennent moins solubles.
4. Précipitation-dissolution - Les réactions entre cations et anions peuvent entraîner une précipitation ou une dissolution (par exemple la calcite, CaCO_3).
5. Adsorption- désorption - Des ions ou molécules peuvent être retenus ou libérés selon leur concentration dans l'eau.

Processus biochimiques

1. Dégradation et respiration - Des micro-organismes peuvent oxyder et décomposer toute une gamme de produits chimiques organiques et inorganiques.

2. Synthèse cellulaire - Des éléments nutritifs peuvent se trouver absorbés et leur progression dans le sol retardée.

Certains de ces processus peuvent éliminer ou détruire des polluants, comme par exemple la décomposition des substances organiques, mais d'autres comme l'adsorption ne font que retarder leur progression. Néanmoins, ce retard réduit leur concentration maximale dans l'eau et peut être intéressant en cas de variations par à coups ou irrégulières.

6.3 Influences anthropiques

La pollution des eaux souterraines provient le plus souvent de la percolation des eaux polluées de la surface, et les réactions et interactions décrites assurent un degré élevé de protection aux eaux souterraines, et surtout à celles captées à grande profondeur dans la formation aquifère. Toutefois, dès qu'une eau polluée atteint le point de captage les conséquences sont graves. Du fait de la lenteur du déplacement de l'eau dans la formation aquifère et du grand volume des eaux souterraines, il peut s'écouler énormément de temps entre l'activité cause de pollution et l'apparition de polluants dans l'eau captée. Ce temps varie selon la conductivité hydraulique, le gradient et la porosité. Pour ces mêmes raisons, le temps d'évacuation de l'eau polluée sera long, et même plus encore à cause de l'effet "d'étirement". Dans ces conditions, le processus est parfois considéré comme irréversible et la source désaffectée.

La pollution artificielle des eaux souterraines peut provenir de sources ponctuelles ou diffuses, les plus courantes étant indiquées au tableau 3.

Tableau 3. Sources artificielles de pollution souterraine

Type de pollution	Sources ponctuelles	Sources diffuses
Egouts ménagers	Infiltrations de fosses d'aisance et fosses septiques Fuites d'égouts Infiltrations de bassins de décantation	Recharge artificielle en eaux usées traitées Epannage excessif de boues sur des terres de culture
Déchets ménagers	Fuites de fosses à ordures et de décharges contrôlées	
Déchets agricoles	Infiltrations de pâturages	Eaux de pluie et d'irrigation chargées d'engrais et de biocides en solution
Déchets industriels	Lessivage de sites de rejets industriels Décharges de dépôts industriels incluant l'eau de refroidissement par rejet dans les puits de forages Débordements accidentels en cours d'utilisation, de stockage ou de transport Fuites de réservoirs et canalisations	Irrigation de cultures sur des sites de décharges industrielles
En général		Recharge artificielle avec des eaux de surface Recharge naturelle par des eaux polluées de rivières ou de lacs Intrusion d'eau saumâtre depuis la mer ou d'autres formations aquifères par surpompage

6.4 Choix des emplacements

Le diagramme de la figure 1, légèrement modifié, peut servir à la sélection de stations pour les eaux souterraines. Il conviendra de recueillir les renseignements hydrogéologiques et de s'entourer pendant toute la planification de l'avis de spécialistes.

La première étape sera de choisir une formation aquifère dont on évaluera l'importance relative d'après le débit total, la population desservie, sa valeur pour l'industrie et l'agriculture et l'ampleur des menaces pesant sur la qualité de son eau.

Les renseignements recueillis sur la formation devront porter sur sa situation hydrogéologique: emplacement, profondeur et étendue, caractéristiques géologiques et minéralogiques. Il faudra connaître le niveau de la nappe, les gradients hydrauliques, la transmissivité, la vitesse et les lignes de courant. Chaque fois que ce sera possible, on visualisera ces renseignements sous forme de plans, coupes et diagrammes. Dans certains pays les renseignements disponibles risquent d'être incomplets et il faudra se contenter de stations pour lesquelles les informations seront obtenues ultérieurement.

Des informations élémentaires seront demandées sur tout ce qui influence et pourra influencer la qualité de l'eau. On enregistrera les détails sur l'exploitation des terres et le tableau 3 servira de guide en ce qui concerne les informations à acquérir.

On dressera l'inventaire de tous les puits, forages et sources alimentés par la formation aquifère en complément des informations sur la qualité des eaux et leur surveillance.

Plus une formation est étendue et uniforme plus les prélèvements à une seule station seront représentatifs. Le choix des stations se limite normalement aux points de soutirage ou aux sources existantes. On pourra toutefois décider d'engager des frais pour forer de nouveaux puits, à la fois pour fournir des informations sur la qualité de l'eau d'une nouvelles source potentielle, et/ou pour mettre en place une station «signal d'alarme», en l'intercalant entre une source majeure de pollution existante et une station de pompage importante. On favorisera une implantation proche du laboratoire d'analyses.

L'aire de captage d'un puits dépend de son débit. Un puits d'un bon rendement, par exemple de 2 m³/min, tire son eau d'une zone étendue tandis qu'un puits moyen, disons de 0.2 m³/min, fournira une eau représentative des conditions locales. Du fait du fort rabattement qu'il induit, un puits très productif entraîne une modification des conditions hydrauliques qui peuvent affecter indirectement la qualité de l'eau pompée.

Il est peu probable qu'une eau souterraine contenant une des substances dangereuses répertoriées, soit pompée pour être utilisée. Lorsque des rejets contenant l'une de ces substances ont servi à la recharge, ou lorsque la géochimie naturelle laisse soupçonner leur présence, on recherchera ces substances dans l'eau.

Lorsque les renseignements sur la qualité de l'eau extraite de la formation aquifère choisie sont suffisants, on s'efforcera de procéder à des sondages en vue d'analyse dans les puits existants. Les données obtenues, en liaison avec les inventaires et les antécédents, aideront à choisir un canevas de prélèvements représentatifs.

7.0 ANNEXES

7.1 INFORMATIONS DE BASE SUR LES STATIONS DE PRELEVEMENT EN RIVIERE (GENERALITES)

- 1) Nom de la rivière ou du fleuve: _____
- 2) Pays, continent: _____
- 3) Longitude et latitude: _____
- 4) Altitude: _____ m au dessus du niveau de la mer. _____
- 5) Référence de situation locale (nom de pont, village voisin, etc.): _____

- 6) Distance au fil de la rivière: _____
de la source: _____ km; du mascaret: _____ km;
- 7) Bassin versant principal alimentant la rivière: _____
- 8) Pays traversés
en amont de la station: _____
en aval de la station: _____
- 9) Type de station GEMS/EAU (de référence, de tendance, de mesure des flux des cours d'eau): _____
- 10) Code de la station GEMS/EAU: _____

(CONDITIONS PHYSIQUES)

- 11) Largeur de la rivière
moyenne: _____ m; maximum: _____ m; minimum: _____ m.
- 12) Profondeur de la rivière (au milieu du lit)
moyenne: _____ m; maximum: _____ m; minimum: _____ m.
- 13) Nature des berges (accessibilité etc.): _____

- 14) Nature du fond: _____

- 15) Végétation aquatique: _____

- 16) Vitesse du courant (au milieu du lit):
moyenne: _____ cm/s; maximum: _____ cm/s; minimum: _____ cm/s.
- 17) Station de mesure de débit la plus proche (emplacement, type et distance à la station de prélèvement): _____

- 18) Code OMM de la station de mesure de débit:
- 19) Meilleur moyen disponible d'évaluer le débit aux lieux et moments de prélèvements: _____

- 20) Débit:
moyen: _____ m³/s; maximum: _____ m³/s; minimum: _____ m³/s.
- 21) Débit sur le point de déborder (en crue): _____ m³/s
- 22) Ampleur et régularité saisonnières des variations de débit: _____

- 23) Caractéristiques générales de l'eau (dureté, pH, salinité, matières organiques, matières en suspension, etc.):

(BASSIN VERSANT)

- 24) Surface du bassin versant: _____ km.
- 25) Caractéristiques géologiques (utilisation par exemple de la classification de Koppen):

- 26) Caractéristiques géologiques (en amont du site): _____

- 27) Caractéristiques du terrain amont (végétation, forêt, agriculture, urbanisation, etc.): _____

- 28) Population en amont (année de référence): _____ (19 _____).
- 29) Villes principales situées en amont du site: _____

(FACTEURS D'INFLUENCE ANTHROPIQUE)

30) Principales utilisations de l'eau (usage domestique, agricole, industriel, pour les loisirs, la navigation, la pêche, etc.): _____

31) Point de pollution important le plus proche (type, distance et mesures de contrôle): _____

32) Autres types de pollution (préciser), caractéristiques et tendances et mesures de contrôle: _____

33) Captages d'eau (emplacement, usage, volume capté, population desservie, surface irriguée): _____

34) Conditions naturelles qui affectent la qualité de l'eau: _____

35) Autres informations importantes (écrites, non dessinées): _____

(PRELEVEMENTS ET ANALYSES)

36) Variations de la qualité de l'eau dans la section choisie (contrôle d'homogénéité): _____

37) Emplacement du point de prélèvement dans la rivière: _____

- 38) Profondeur du prélèvement: _____ m.
- 39) Mode de prélèvement (d'un bateau, d'un pont, à gué ou autres): _____
- 40) Equipement utilisé pour le prélèvement: _____
- 41) Difficultés dues aux débits extrêmes (fréquence et saison): _____

- 42) Accessibilité à la station de prélèvement: _____
- 43) Fréquence des prélèvements réguliers: _____
- 44) Laboratoire chargé des analyses: _____

- 45) Distance au laboratoire, moyen de transport et durée normale du transport: _____

- 46) Liste des analyses effectuées à la station même et méthodes utilisées: _____

- 47) Temps moyen s'écoulant entre le prélèvement et l'analyse: _____
- 48) Conditions de conservation des échantillons: _____

- 49) Liste des analyses effectuées régulièrement et méthodes utilisées: _____

- 50) Liste des analyses effectuées occasionnellement et méthodes utilisées: _____

51) Tendances et changements importants de la qualité de l'eau ces dernières années: _____

52) Fiche remplie par: _____

53) Date: _____

7.2 INFORMATIONS DE BASE SUR LES STATIONS DE PRELEVEMENT DE LACS ET DE RESERVOIRS

(GENERALITES)

- 1) Nom du lac ou de la retenue: _____
- 2) Pays, continent: _____
- 3) Longitude et latitude approximatives: _____

- 4) Altitude: _____ m au-dessus du niveau de la mer.
- 5) Référence de situation locale (nom de pont, village voisin, etc.): _____
- 6) Emplacement sur le lac par rapport à la côte: _____
- 7) Pays riverains du lac: _____
- 8) Bassin versant alimentant le lac: _____
- 9) Origine du lac: _____
- 10) Type de lac (pour les retenues: type et année de construction): _____

- 11) Type de station GEMS/EAU (de référence, de tendance): _____
- 12) Code de la station GEMS/EAU: _____

(LIMNOLOGIE)

- 13) Superficie du lac: _____ km².
- 14) Longueur maximum: _____ km.
- 15) Largeur maximum: _____ km.
- 16) Périmètre: _____ km.
- 17) Volume: _____ x 10 km³.
- 18) Profondeur maximum: _____ m.
- 19) Profondeur moyenne: _____ m.
- 20) Temps de rétention (= volume d'eau / entrée d'eau annuelle): _____ ans.
- 21) Débit des affluents et des exutoires du lac:
 Affluents: _____ (_____ m³/s) _____ (_____ m³/s)
 _____ (_____ m³/s)
 Exutoires: _____ (_____ m³/s) _____
- 22) Variation annuelle du niveau d'eau: _____ m _____ naturelle _____ régulière

- 23) Principaux bassins amont et aval (dans le cas d'un lac dendritique): _____
 Amont: _____
 Aval: _____
- 24) Période de gel du lac: _____
- 25) Type de stratification et cycle: _____

- 26) Caractéristiques de l'eau (dureté, pH, salinité, matières organiques, matières en suspension, turbidité, etc.): _____

- 27) Transparence: _____ forte _____ moyenne _____ faible
- 28) Caractéristiques trophiques: _____ oligotrophique _____ mésotrophique _____ eutrophique _____ hypertrophique
 _____ dystrophique _____ autres ()
- 29) Prévision future (teneur de P, N et de chlorophylle envisageable): _____

(BASSIN VERSANT)

- 30) Surface du bassin versant (sans compter la surface du lac): _____ km.
- 31) Altitude maximum: _____ m.
- 32) Altitude moyenne: _____ m.
- 33) Caractéristiques climatiques (selon par exemple la classification de Koppen): _____

- 34) Caractéristiques géologiques: _____

- 35) Caractéristiques du terrain (végétation, forêt, agriculture, urbanisation, etc.): _____

- 36) Population du bassin (année de référence): _____ (19).
- 37) Villes principales situées directement sur le lac: _____

(FACTEURS D'INFLUENCE ANTHROPIQUE)

38) Principales utilisations de l'eau (usage domestique, agricole, industriel, pour les loisirs, la navigation, la pêche, etc.): _____

39) Types de pollution (caractéristiques et prévisibles) et mesures de contrôle: _____

40) Captages d'eau (emplacement, usage, volume capté, population desservie, surface irriguée): _____

41) Autres informations importantes (écrites, non dessinées): _____

(PRELEVEMENTS ET ANALYSES)

42) Profondeurs des différents prélèvements: _____ m.

43) Mode de prélèvement (d'un bateau, d'un pont, etc.): _____

44) Equipement utilisé pour le prélèvement: _____

45) Difficultés de prélèvement (dues aux conditions climatiques, etc.): _____

46) Accessibilité à la station de prélèvement: _____

47) Fréquence des prélèvements réguliers: _____

48) Laboratoire chargé des analyses: _____

49) Distance au laboratoire, moyen de transport et durée normale du parcours: _____

- 50) Liste des titrages effectués à la station même et méthodes utilisées: _____

- 51) Temps moyen s'écoulant entre le prélèvement et l'analyse: _____
- 52) Conditions de conservation des échantillons: _____

- 53) Liste des dosages effectués régulièrement et méthodes utilisées: _____

- 54) Liste des titrages effectués occasionnellement et méthodes utilisées: _____

- 55) Tendances et changements importants de la qualité de l'eau ces dernières années: _____

- 56) Fiche remplie par: _____
- 57) Date: _____

7.3 INFORMATIONS DE BASE SUR LES STATIONS DE PRELEVEMENT D'EAUX SOUTERRAINES

(GENERALITES)

- 1) Nom de la station (ou nom de la zone géographique): _____
- 2) Pays, continent: _____
- 3) Longitude ou latitude: _____
- 4) Altitude: _____ m au-dessus du niveau de la mer.
- 5) Référence de situation locale (nom de pont, village voisin, etc.): _____
- 6) Emplacement de la station sur la formation aquifère: _____

- 7) Pays surplombant la formation aquifère: _____

- 8) Code de la station GEMS/EAU: _____

(CARACTERISTIQUES DE L'AQUIFERE)

- 9) Type d'aquifère (captif ou non-captif): _____
- 10) Superficie et étendue de l'aquifère: _____ km²,

- 11) Caractéristiques climatiques: _____

- 12) Géologie de la formation: _____

- 13) Topographie de la surface au-dessus de la formation: _____

- 14) Direction de l'écoulement dans l'aquifère: _____

- 15) Population estimée au-dessus de la formation: _____
- 16) Autres informations: _____

(FACTEURS D'INFLUENCE ANTHROPIQUE)

- 17) Sources de pollution risquant d'influencer la qualité de l'eau (type et ampleur de la menace de pollution): _____

- 18) Autres facteurs d'influence de la qualité de l'eau de l'aquifère: _____

- 19) Captage d'eau de l'aquifère (emplacement, type d'utilisation, volume, population desservie, etc.): _____

- 20) Captage à partir de la station (type d'utilisation, volume, population desservie, etc.): _____

- 21) Nombre de puits dans un rayon de 5 km autour de la station de prélèvement: _____
- 22) Débit total des puits dans ce même rayon: _____
- 23) Niveau de la nappe phréatique à l'état statique: _____
- 24) Niveau de la nappe phréatique en exploitation normale: _____
- 25) Variations saisonnières du niveau de la nappe: _____

(PRELEVEMENTS ET ANALYSES) (se référer à la figure 2, page 28)

- 26) Type de captage (forage, puits, source): _____
- 27) Méthode d'extraction des eaux souterraines: _____
- 28) Hauteur de la station: _____ m au-dessus du niveau de la mer.
- 29) Profondeur de la couche imperméable du puits de: _____ m au-dessus du niveau de la mer.
- 30) Hauteur moyenne de captage: _____ m au-dessus du niveau de la mer.

- 31) Rendement moyen d'extraction: _____ m³/jour.
- 32) Intrusion d'eau de mer: _____

- 33) Mode de prélèvement (équipement employé): _____

- 34) Fréquence des prélèvements réguliers: _____

- 35) Laboratoire chargé des analyses: _____

- 36) Distance au laboratoire, moyen de transport et durée normale: _____

- 37) Liste des titrages effectués à la station même et méthodes utilisées: _____

- 38) Temps moyen s'écoulant entre le prélèvement et l'analyse: _____

- 39) Conditions de conservation des échantillons: _____

- 40) Liste des titrages effectués régulièrement et méthodes utilisées: _____

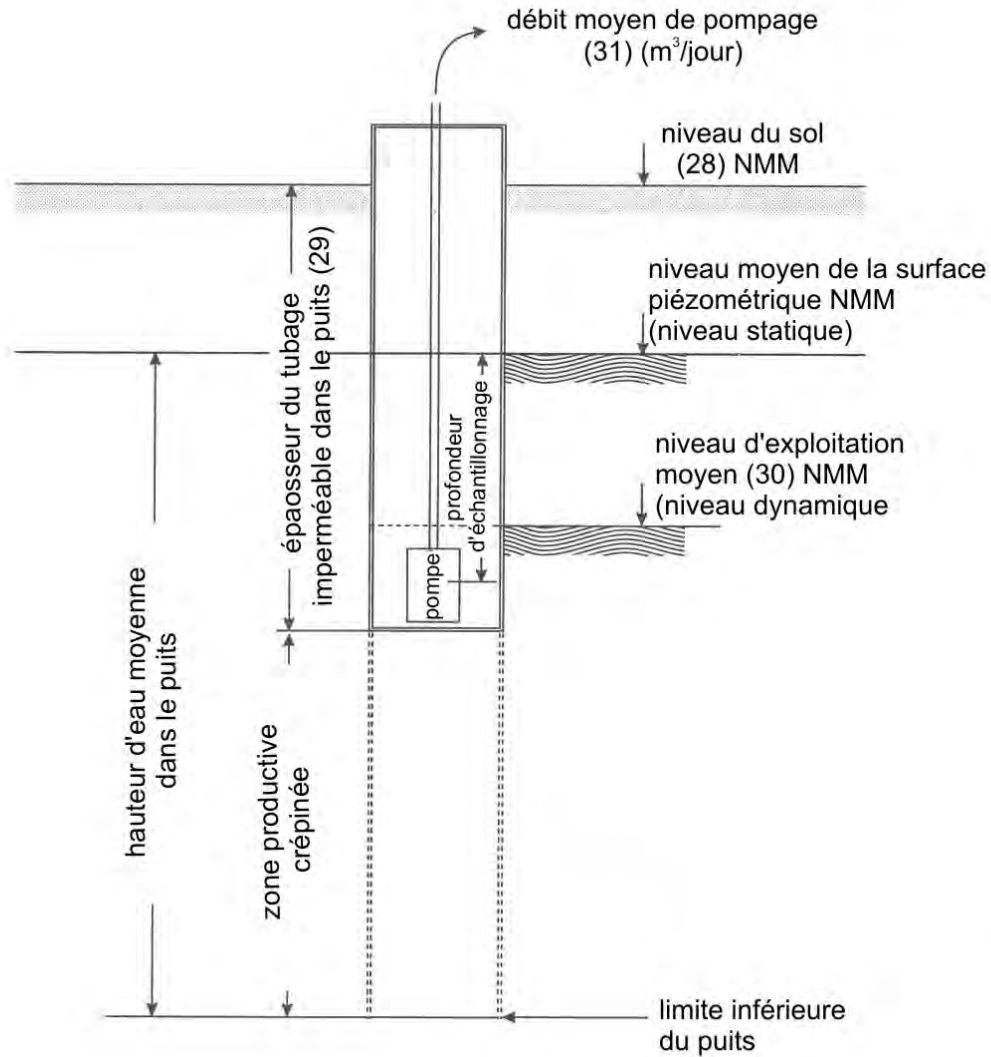
41) Liste des titrages effectués occasionnellement et méthodes utilisées: _____

42) Tendances et changements importants de la qualité de l'eau ces dernières années: _____

43) Fiche remplie par: _____

44) Date: _____

Figure 2. Représentation schématique des niveaux d'eau dans un aquifère

Note:

1. Tous les niveaux sont exprimés en mètre par rapport au niveau moyen de la mer (NMM).
2. L'épaisseur du tubage imperméable (29) est mesurée à partir de la surface du sol (28).
3. La hauteur d'eau moyenne dans le puits est mesurée à partir de la surface piézométrique moyenne.
4. La zone productive peut aussi être l'épaisseur totale des couches aquifères situées à différentes profondeurs.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE II: METHODES ET FREQUENCES D'ECHANTILLONNAGE

Révisé par le Centre collaborateur OMS
pour la qualité des eaux superficielles et souterraines

Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
Burlington (Ontario)
Canada

SOMMAIRE

1.0	INTRODUCTION.....	1
2.0	FREQUENCE ET PERIODE DES PRELEVEMENTS.....	1
	2.1 Variabilité de la qualité de l'eau.....	1
	2.2 Variabilité des caractéristiques.....	1
	2.2.1 Variations aléatoires.....	1
	2.2.2 Variations cycliques.....	1
	2.2.3 Rivières et fleuves.....	2
	2.2.4 Lacs.....	2
	2.2.5 Eaux souterraines.....	2
	2.3 Variabilité des paramètres.....	2
	2.4 Période des prélèvements.....	2
	2.5 Détermination de la fréquence de prélèvement.....	2
	2.5.1 Collecte de l'information.....	3
	2.5.2 Identification des besoins.....	3
	2.5.3 Etudes préliminaires.....	3
	2.5.4 Détermination de la fréquence de prélèvement.....	4
	2.5.5 Expérience et bilan d'exploitation.....	4
	2.6 Mesure des flux.....	5
	2.7 Protocoles de prélèvements spéciaux.....	5
	2.7.1 Rivières et fleuves.....	5
	2.7.2 Lacs.....	5
	2.7.3 Eaux souterraines.....	6
3.0	MODE DE PRELEVEMENT DES EAUX DE SURFACE.....	6
	3.1 Modes d'échantillonnage.....	6
	3.1.1 Echantillons ponctuels.....	6
	3.1.2 Echantillons composés.....	7
	3.2 Prélèvement d'un échantillon d'eau représentatif.....	7
	3.3 Equipements et techniques de terrain.....	7
	3.3.1 Préleveur pour échantillonnage ponctuel.....	7
	3.3.1.1 Préleveur intégrant la profondeur.....	7
	3.3.1.2 Préleveur de profondeur prédéterminée.....	8
	3.3.2 Préleveur d'oxygène dissous.....	10
	3.4 Préparation de la sortie sur le terrain.....	10
	3.4.1 Préparation générale.....	10
	3.4.2 Préparation et nettoyage des flacons.....	10
	3.4.3 Sélection du volume de l'échantillon.....	10
	3.4.4 Liste de contrôle avant le départ sur le terrain.....	10

4.0	GARANTIE DE QUALITE	11
	4.1 Mesures générales	12
	4.2 Prévention des contaminations	12
	4.3 Contrôle de la qualité du travail de terrain	12
	4.3.1 Flacon témoin.....	13
	4.3.2 Préleveur témoin.....	13
	4.3.3 Filtre témoin.....	13
	4.3.4 Echantillon témoin.....	13
	4.3.5 Echantillons dédoublés (division)	13
	4.3.6 Echantillonnages répétés (temporellement)	13
	4.3.7 Echantillonnages répétés (spatialement).....	13
	4.3.8 Echantillon marqué	13
5.0	MESURES DE TERRAIN	13
	5.1 Mesure du pH.....	13
	5.2 Mesure de la conductivité	14
	5.3 Mesure de l'oxygène dissous	14
	5.4 Transparence	14
	5.5 Liste générale des procédures de terrain.....	14
6.0	FILTRATION ET CONSERVATION SUR LE TERRAIN.....	15
	6.1 Filtration	15
	6.2 Techniques de conservation.....	15
	6.2.1 Addition d'agents chimiques	15
	6.2.2 Congélation	15
	6.2.3 Réfrigération.....	15
	6.2.4 Aspects pratiques de la conservation	16
7.0	PRELEVEMENT POUR L'ANALYSE MICROBIOLOGIQUE	17
8.0	PRELEVEMENT DES SEDIMENTS.....	17

1.0 INTRODUCTION

Le prélèvement d'eau peut paraître relativement simple. Pourtant, il ne consiste pas seulement à immerger un flacon, il faut également que l'échantillon soit représentatif de la masse d'eau considérée et qu'il préserve son intégrité jusqu'à son analyse en laboratoire. L'obtention d'un échantillon représentatif dans les rivières et les lacs dont le milieu est homogène, est facilement réalisable. A l'inverse, le prélèvement dans les milieux à variations spatio-temporelles importantes est plus complexe. Ce manuel assistera les expérimentateurs dans l'obtention d'échantillons fiables et représentatifs.

Le matériel de prélèvement présenté dans ce chapitre n'est pas exclusif mais permet de proposer un équipement courant. De plus, les instructions sur la technique de prélèvement et les équipements de mesure ne remettent pas en cause les informations des fabricants de ce matériel, ils sont simplement complémentaires. Les flacons d'échantillonnage, les techniques de conservation, de prélèvement et de mesure décrites dans ce manuel sont les plus utilisés dans le cadre d'analyses physiques, chimiques et microbiologiques.

La qualité des données recueillies dépend d'abord et avant tout de la qualité de l'échantillon c'est à dire de la représentativité de la masse d'eau originelle et de l'absence de contamination lors du prélèvement. L'utilisation de techniques de prélèvements et de mesures fiables contribuent à une meilleure qualité des données, augmentant par là leur précision et améliorant le processus de gestion de la qualité des eaux.

Ce chapitre a été élaboré par les collaborateurs nationaux du programme GEMS/Eau qui se sont inspirés du travail et de l'expérience de la Section Qualité de l'Eau, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada.

REMARQUE:

Dans ce manuel, la citation d'une appellation commerciale, de produits commerciaux ou d'un fabricant est à but exclusivement illustratif et, par conséquent, ne constitue pas une recommandation.

2.0 FREQUENCE ET PERIODE DES PRELEVEMENTS

2.1 Variabilité de la qualité de l'eau

La qualité de l'eau de diverses réserves n'est pratiquement jamais constante dans le temps, mais soumise à des changements. S'il peut exister une corrélation entre les vitesses de changements de divers déterminants, d'autres s'altèrent indépendamment. Lorsqu'on mesure des valeurs moyennes, maximales et minimales de divers déterminants pendant un certain temps, la concordance entre les valeurs mesurées et réelles est fonction de la variabilité des déterminants et du nombre de prélèvements. Plus grand est le nombre de prélèvements dont est tirée une moyenne, plus serré sera l'écart probable entre les valeurs observées et les valeurs réelles. Ces limites de confiance ne sont pas directement proportionnelles au nombre des prélèvements mais au carré de ce nombre. Pour doubler la fiabilité d'une moyenne, il faut multiplier par quatre le nombre de prélèvements.

2.2 Variabilité des caractéristiques

Les variations de la qualité de l'eau sont dues aux changements quantitatifs (augmentation, diminution) de la concentration des apports d'eau au sein du système. Ces changements sont d'origine naturelle ou artificielle et peuvent être soit aléatoires soit cycliques. La variation de la qualité de l'eau peut donc être de la même façon cyclique ou aléatoire. Dans les cas où ces changements (type et origine) sont combinés, il est difficile d'en déterminer les raisons.

2.2.1 Variations aléatoires

Elles sont dues à des événements spasmodiques souvent imprévisibles. Un orage soudain augmente les débits qui s'accompagnent d'écoulements pollués, de fuites et d'un débordement des égouts. L'effet des précipitations peut être modifié par des dispositifs contre l'inondation. Il peut y avoir des rejets industriels et agricoles occasionnels, sans compter les débordements ou fuites. Tout cela peut arriver n'importe quand et sans avertissement.

2.2.2 Variations cycliques

Des cycles annuels peuvent résulter d'un diagramme de pluviosité régulier, de la fonte des neiges et de changements de température saisonniers. La croissance et la décomposition saisonnières de la végétation peuvent également donner lieu à des changements cycliques de composition de l'eau, et les vitesses d'auto-épuration et de nitrification sont très tributaires de la température. Il peut y avoir des cycles journaliers d'origine naturelle, en particulier ceux dus à la photosynthèse, qui affectent l'oxygène dissous et le pH. Les activités industrielles, agricoles et domestiques sont la cause de variations cycliques par l'intermédiaire des cycles de prélèvement et de rejet. Les modifications hydrauliques de l'écoulement du fleuve à des fins de régularisation, de production d'électricité ou de navigation tendent à être cycliques mais peuvent aussi intervenir de façon aléatoire.

2.2.3 Rivières et fleuves

Les variations ne sont pas les mêmes dans les rivières que dans les lacs et eaux souterraines. C'est dans les rivières qu'elles sont les plus fortes, et ce d'autant plus que le point de prélèvement est proche de la ou des sources de variation. A mesure que l'on s'éloigne de cette source, le brassage longitudinal atténue les irrégularités et il suffit de moins de prélèvements pour atteindre le degré de confiance fixé. Cependant, à mesure que le point de prélèvement s'éloigne de la source de variation, intervient non seulement une réduction de la plage de variation mais une dilution et la réduction de certains déterminants par auto-épuration, précipitation et adsorption. Il faut tenir compte de ces effets lorsqu'une station de prélèvement pour surveillance de la qualité des eaux est située à une certaine distance du point d'utilisation.

2.2.4 Lacs

Dans les lacs, la masse d'eau et un bon brassage latéral opposent une inertie à tout changement rapide dû aux modifications des entrées et des sorties d'eau. De nombreux lacs sont soumis à des variations saisonnières dues à la stratification thermique, à son basculement et à l'activité biologique. Ces phénomènes sont décrits dans le chapitre I. Selon le type de lac, les prélèvements pourront suivre un schéma saisonnier tenant compte des cycles.

2.2.5 Eaux souterraines

L'eau souterraine est moins sujette à variation que celle des rivières ou lacs. La vitesse des changements de qualité est fonction de la profondeur de l'échantillonnage, de la granulométrie et de la porosité, autrement dit du volume d'eau, de la formation aquifère et de la conductivité hydraulique. Le temps qui s'écoule entre les changements d'exploitation des terrains qui entraîne une variation de l'eau de recharge superficielle et leur effet sur l'eau souterraine dépend du temps de percolation. Les variations sont souvent, mais pas obligatoirement, saisonnières avec un décalage fonction de cette vitesse de percolation. Les rejets directs dans des forages ou les intrusions salines de sources souterraines peuvent avoir un effet plus rapide. Les sources de pollution des eaux souterraines sont rappelées dans le chapitre I.

2.3 Variabilité des paramètres

Certaines généralisations fondées sur les études de variabilité en rivière ont été effectuées. La répartition des valeurs d'un paramètre à une station donnée tend à être normale, et les écarts qui se présentent ne sont généralement pas suffisants pour invalider les calculs faits sur cette hypothèse.

La plus large plage de valeurs est celle des concentrations de matières en suspension dont la distribution tend à être log-normale. Ceci n'a rien d'inattendu car ces valeurs sont fortement tributaires des valeurs extrêmes de courant et de débit. Les moyennes des paramètres insolubles, et donc associés aux matières en suspension, tendent à être moins précises que celles de substances dissoutes pour un même nombre d'échantillons.

2.4 Période des prélèvements

Si, en présence de variations cycliques, on prélève les échantillons à intervalles de temps réguliers correspondant à la périodicité du cycle, donc en un même point du cycle, les résultats successifs seront directement comparables en vue d'évaluer les changements de qualité de l'eau. Cependant, ces échantillons ne seront pas représentatifs dans le temps et ne donneront aucun renseignement sur les autres phases du cycle.

Le programme de prélèvement peut prescrire des moments aléatoires, mais ceux-ci doivent être plus ou moins également répartis le long de l'année. Il est habituellement plus simple d'organiser un programme sur une base régulière de variation du cycle. Par exemple, quel que soit l'intervalle de temps choisi, il pourrait être fondé sur un multiple de 7 jours \pm 1 jour de manière à ce que le jour de prélèvement avance ou recule tout le long de la semaine. Les prélèvements peuvent également s'échelonner sur 24 heures à des heures successives fondées sur 24 ± 1 . Ces programmes roulants peuvent causer des problèmes les jours de congé ou la nuit pour l'échantillonneur et l'analyste, et des compromis devront être trouvés.

Si l'on connaît l'heure de plus forte variabilité ou de qualité la plus critique de l'eau, il pourra être bon soit d'intensifier le rythme des prélèvements à ce moment, soit de consacrer à ce moment une plus grosse part du travail de surveillance. En rivière, ce genre d'intensification pourra être souhaitable par basses eaux en saison chaude et sèche ou au moment d'activités agricoles ou industrielles saisonnières ou régulières. Les lacs sont particulièrement sensibles à des changements périodiques rapides par suite de la stratification thermique et du basculement des eaux. Les eaux souterraines peuvent aussi montrer des schémas réguliers de variation de qualité mais les changements y sont relativement lents.

2.5 Détermination de la fréquence de prélèvement

La détermination de la fréquence de prélèvement nécessaire à une station afin d'obtenir les données requises doit se faire méthodiquement. La méthode de détermination, décrite ci-dessous, se décompose en cinq stades:

2.5.1 Collecte de l'information

1. Réunir tous les renseignements sur tout ce qui peut influencer la qualité de l'eau et sa variabilité ainsi que sur la qualité nécessaire fonction de son utilisation. Ces renseignements sont les mêmes que ceux requis pour le choix de l'emplacement de la station décrits dans le paragraphe 3.2, chapitre I.
2. Réunir toutes les données d'analyse existantes pouvant aider à estimer les variations de qualité à la station. Ces renseignements sont les mêmes que ceux recueillis en 3.2, chapitre I.

2.5.2 Identification des besoins

Ce stade consiste à déterminer les paramètres de grande importance pour la station, compte tenu des utilisations actuelles ou futures de l'eau et des concentrations critiques. Ces concentrations sont en fait des normes environnementales de qualité d'application locale.

2.5.3 Etudes préliminaires

Il est maintenant nécessaire de vérifier la qualité actuelle de l'eau et ses caractéristiques de variabilité, et plus spécialement les concentrations et variations des paramètres les plus importants à la station comme indiqué au stade précédent.

Il se peut que les données d'analyse existantes suffisent, mais c'est peu probable. Etant donné qu'il faut tirer tout le profit possible de précieuses ressources de prélèvement et d'analyse, il convient de disposer d'informations adéquates et à jour, et l'on procèdera à une enquête poussée pour être certain qu'elles sont disponibles. Un programme complet est décrit ci-dessous, qui devra être éventuellement adapté aux possibilités locales.

1. Prélèvements hebdomadaires pendant un an.
2. Prélèvements quotidiens pendant 7 jours de suite toutes les 13 semaines (4 fois par an).
3. Prélèvements horaires pendant 24 heures toutes les 13 semaines (4 fois par an).
4. Prélèvements toutes les 4 heures pendant 7 jours de suite toutes les 13 semaines (42 échantillons par période).

Pour des sondages de cet ordre, le nombre de paramètres peut être réduit afin d'alléger la charge de travail, et l'on peut se contenter des paramètres plus importants pour la station. Une combinaison des programmes ci-dessus ou leur adaptation aux circonstances locales pourra fournir une grande variété de séries de données.

Par exemple, le programme de prélèvements hebdomadaires permet les combinaisons suivantes en vue de déterminer les caractéristiques statistiques de la moyenne annuelle:

1. Prélèvement hebdomadaire	52 x 1	1 combinaison de chiffres
2. Prélèvement toutes les 2 semaines	26 x 2	2 combinaisons
3. Prélèvement toutes les 4 semaines	13 x 4	4 combinaisons
4. Prélèvement tous les 2 mois	(7 x 4)	<u>8 combinaisons</u>
	(6 x 4)	15 combinaisons

Les programmes de prélèvement 1 et 3 peuvent être subdivisés de manière à fournir une caractérisation des distributions annuelle, trimestrielle, journalière et horaire. Le programme 4 permet de recourir à une analyse spéciale pour séparer les composantes de la variance par ordre de grandeur et de périodicité. Il faut pour cela faire appel à un spécialiste.

La qualité aux stations de référence, où l'eau est peu touchée par les activités humaines, ne devrait pas manifester autant de variabilité que celle de rivières transportant des eaux usées. Selon les antécédents obtenus, l'enquête préliminaire suggérée ci-dessus pourra être modifiée et réduite en intensité.

Les programmes de prélèvements initiaux présentés précédemment intéressent les rivières et fleuves qui manifestent la plus grande variabilité des trois types de masses d'eau considérées. Les mêmes processus et séquences peuvent s'appliquer aux lacs et eaux souterraines, mais à une moindre fréquence de prélèvements réguliers et après une enquête préliminaire de moindre intensité.

Pour les stations lacustres, l'enquête préliminaire suggérée porte sur:

1. Cinq jours consécutifs pendant la période la plus chaude de l'année.
2. Cinq jours consécutifs une fois toutes les 13 semaines.

Pour les stations de tendance proches des points de captage, où la variabilité a des chances d'être plus grande que dans la masse du lac, on pourra intensifier les prélèvements.

Pour les eaux souterraines, quelques prélèvements hebdomadaires ou bimensuels devraient vite déterminer les caractéristiques de la station, mais les prélèvements plus espacés devront couvrir toute une année.

2.5.4 Détermination de la fréquence de prélèvement

D'après les informations obtenues aux stades précédents, il devrait maintenant être possible de confirmer l'importance relative des divers paramètres et d'évaluer les écarts entre leurs valeurs actuelles et les concentrations critiques et gênantes; on pourra alors décider des concentrations et fréquences d'apparition pour lesquelles il conviendra d'intervenir. Ces renseignements serviront de base pour déterminer la précision adéquate et les intervalles de confiance des paramètres importants et des paramètres dangereux.

On admet généralement que, lorsque le nombre de prélèvements réalisables est strictement limité, il est préférable de réduire le nombre de stations plutôt que la fréquence des prélèvements. Mieux vaut obtenir des résultats fiables d'une station que des résultats douteux de deux. Le tableau 1 donne la fréquence de prélèvement annuelle recommandée pour les stations GEMS/EAU.

Tableau 1. Fréquences des prélèvements annuels recommandées pour les stations GEMS/EAU

TYPES DE STATIONS	TYPE D'EAU		
	Rivières/Cours d'eau	Lacs/Réservoirs	Eaux souterraines
DE RÉFÉRENCE	<p>Minimum: 4, incluant les périodes de hautes et basses eaux</p> <p>Optimum: 24, c.a.d. des prélèvements bimensuels, et hebdomadaires pour les matières en suspension</p>	<p>Minimum: 1 lors du basculement (prélever à l'exutoire du lac)</p> <p>Optimum: 1 lors du basculement et 1 profil vertical en fin de période de stratification</p>	
DE TENDANCE	<p>Minimum: 12 en cas de bassin versant de grande surface (env. 100 000 km²)</p> <p>Maximum: 24 pour les bassins versant de faible surface (env. 10 000 km²)</p>	<p>CAS D'EUTROPHISATION: 12, dont deux fois par mois pendant l'été</p> <p>AUTRES CAS: Minimal: 1 au basculement Maximal: 2, dont un lors du basculement, et un en période de stratification thermale maximum</p>	<p>Minimum: 1 pour les aquifères importants et stables</p> <p>Maximum: 4 pour les petites nappes alluviales</p> <p>Aquifère karstique: comme les rivières</p>
DE MESURE DES FLUX DES COURS D'EAU	<p>GRANDS BASSINS VERSANTS (>200 000 km²) (1) 6, pour les particules métalliques (2) 12, pour les autres variables</p> <p>PETITS BASSINS VERSANTS (< 200 000 km²) (1) 24, pour les variables de surveillance primaire (3) 12, pour les substances nutritives et contaminants organiques les plus répandus et pour la surveillance des métaux les plus répandus (4) 6, pour l'analyse des matières en suspension (2)</p>		

(1) Pour les stations de mesure des flux des cours d'eau, il est recommandé d'effectuer une surveillance continue du débit et un prélèvement hebdomadaire pour l'analyse des matières en suspension.

(2) Arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, sélénium, zinc.

(3) Température, pH, conductivité électrique, oxygène dissous, calcium, magnésium, sodium, potassium, chlorure, sulfate, alcalinité, nitrate et nitrite, phosphore total filtré et non-filtré, silice, chlorophylle a, carbone organique soluble et particulaire, azote organique soluble et particulaire.

(4) Fractions d'aluminium, de fer et de manganèse solubles et particulaires; arsenic soluble, cadmium soluble, chrome soluble, cuivre soluble, plomb soluble, mercure soluble, sélénium soluble et zinc soluble.

2.5.5 Expérience et bilan d'exploitation

S'il faut remettre les enquêtes préliminaires jusqu'à ce qu'une station de prélèvement soit mise en service, on pourra adopter provisoirement les fréquences de prélèvements suivantes en l'absence d'autres indications:

Rivières	-	Toutes les deux semaines
Lacs	-	Tous les deux mois
Eaux souterraines	-	Tous les trois mois

A la fin de la première année, les données seront analysées statistiquement pour une éventuelle révision des fréquences de prélèvement. Un échantillonnage plus fréquent que le minimum indiqué ci-dessus facilitera l'évaluation des données de la première année.

Le processus d'examen annuel devrait de toute façon être appliqué dans toutes les stations GEMS. Les données annuelles retournées après traitement par le Centre canadien des eaux intérieures comprendront entre autres les moyennes arithmétiques et écarts-types de tous les paramètres, et il ne sera pas difficile de calculer les intervalles de confiance à 95 % et/ou les autres. Le programme de prélèvement de chaque station devra être révisé afin de voir si la fréquence peut être réduite ou au contraire doit être augmentée. Les calculs, commentaires et décisions feront l'objet d'un rapport, et on en profitera pour remettre à jour les fichiers et les informations antérieures de la station.

2.6 Mesure des flux

Dans le système GEMS, on ne se contente pas de mesurer la concentration d'un paramètre mais on veut également connaître le débit correspondant du cours d'eau afin de calculer le flux. Les prélèvements pour la détermination concentrations sont normalement "ponctuels" ou recueillis "à la volée" en un temps court, et l'on peut dès lors se demander si l'on doit choisir le débit écoulé ou le débit de pompage qui leurs sont associés comme valeur instantanée ou bien comme moyenne. Les comparaisons des flux calculés d'une part d'après le débit instantané et d'autre part d'après l'écoulement moyen depuis le prélèvement précédent n'ont pas révélé de différence significative au seuil de confiance de 95%. D'autres comparaisons entre les débits instantanés et les débits annuels moyens ont par contre donné des différences significatives. Il semble préférable de se fier au débit instantané.

2.7 Protocoles de prélèvements spéciaux

2.7.1 Rivières et fleuves

Des difficultés de prélèvement se présentent lorsque le seul point de prélèvement acceptable se trouve sur une section de rivière non homogène, autrement dit non brassée. L'échantillon ne sera pas représentatif du milieu. Il faudra alors effectuer des prélèvements sur une section transversale de la rivière pour obtenir des valeurs moyennes, et il y a plusieurs façons de procéder.

On considère la rivière comme une suite de profils verticaux sur une section transversale choisie. On prélève des échantillons distincts dans chaque profil pour les analyser séparément. La moyenne des résultats, par paramètre, sera ensuite obtenue en additionnant toutes les données puis en divisant par le nombre d'échantillons. Une autre solution, permettant de réduire le nombre d'analyse, est de mélanger les échantillons à parts égales et de prendre pour valeur mesurée les résultats de l'analyse du composé. Cette moyenne sera pondérée avec le temps; elle ne tient pas compte des différences de débit entre les différents profils.

Il est préférable d'obtenir une moyenne pondérée sur la base des débits, ce qui suppose que l'on mesure celui de chaque profil au moment du prélèvement. Il faut connaître la section de chacun de ces profils et préparer des profils de vitesse du courant par verticale. On multiplie alors le débit de chaque profil par la valeur des paramètres de ce profil, puis on additionne les résultats de tous les profils et on divise le total par celui des débits pour obtenir la moyenne pondérée par le débit. Là encore on peut s'épargner des analyses en préparant un échantillon composé, correspondant à l'addition d'échantillons proportionnels aux débits sur la section d'écoulement de la rivière. Ce protocole est long à réaliser.

En utilisant des séries de moyennes pondérées par le débit faites à partir de l'analyse d'échantillons, on peut en tirer une relation mathématique entre les résultats des analyses en un, ou même en plusieurs points de prélèvement, et la moyenne générale pondérée par le débit. Le recours à une telle relation éviterait beaucoup de travail et ferait gagner du temps, mais au prix de résultats un peu moins fiables. Ce sujet est traité plus en détail dans la partie traitant des techniques de calcul des flux, à consulter dans le chapitre sur les mesures hydrologiques.

2.7.2 Lacs

De nombreux lacs présentent le phénomène de stratification thermique saisonnière brièvement décrit au chapitre I à propos du choix du site de prélèvement.

En présence de cette stratification, il faut prélever, sur des verticales, des échantillons à plusieurs profondeurs en fonction de la position du métalimnion ou de la thermocline. Il est possible de tracer un diagramme vertical de la stratification d'après une série de prises de température à la verticale. On doit prélever les échantillons:

1. Juste en dessous de la surface
2. Juste au-dessus de l'épilimnion
3. Juste en dessous de l'épilimnion
4. Au milieu de l'hypolimnion
5. Un mètre au-dessus de la vase du fond.

S'il existe une couche anoxique, il est bon d'y prélever au moins deux échantillons. Dans les lacs profonds, des échantillons complémentaires devront être prélevés, par exemple à intervalles de 100 mètres. Dans le cas d'un lac bien brassé, on prélèvera des échantillons au minimum aux points 1 et 5 ci-dessus. Si après basculement, il subsiste une couche anoxique au fond, il faudra également effectuer un prélèvement vers le haut de cette couche.

2.7.3 Eaux souterraines

Les échantillons d'eaux souterraines sont normalement prélevés dans les puits ou les forages existants. Il sera nécessaire de pomper un peu d'eau avant de prendre l'échantillon pour être sûr de capter de l'eau "neuve". L'eau émergeant est souvent un mélange d'eau provenant de diverses couches, ce qui n'a pas tellement d'importance pour autant que les apports relatifs de chaque couche soient relativement constants. Pour avoir des informations sur la qualité des diverses couches, on peut descendre un ou plusieurs tubes dans le forage permettant de pomper à différents niveaux. La descente de sondes de mesure de conductivité ou autres dans le puits permet de tracer le profil du paramètre en question.

L'eau souterraine n'a généralement pas été en contact avec l'air depuis fort longtemps, les gaz dissous risquent de ne pas être en équilibre avec l'atmosphère et l'eau puisée risque de changer de caractère très rapidement. Le gaz carbonique dissous ne demande qu'à se dissiper dans l'atmosphère, ce qui modifie la valeur du pH de l'eau. En milieu anoxique, l'eau peut contenir du manganèse et du fer dissous sous forme réduite. Au contact de l'air, il y aura oxydation du fer et du manganèse qui précipiteront. Il faut donc prélever les échantillons hors du contact de l'air, et un tuyau de vidange branché sur la sortie de la pompe remplira les flacons d'échantillonnage qu'on laissera déborder avant de les boucher. Les analyses devront être effectuées autant que possible sur place.

3.0 MODE DE PRELEVEMENT DES EAUX DE SURFACE

L'emplacement des stations de prélèvement et la fréquence d'échantillonnage doivent être fixés lors de l'élaboration du projet. Ces différents aspects sont établis à partir des objectifs fixés et des variations spatiales et temporelles du milieu. La localisation judicieuse des différentes stations est sous la responsabilité de l'expérimentateur. La prise d'eau doit impérativement avoir lieu au même endroit lors de chaque prélèvement. Cette condition est indispensable pour qu'une variation temporelle de la qualité de l'eau puisse être prise en compte. Par conséquent, une description précise de l'emplacement de la station doit être faite lors de la première visite pour chaque site, et suivie soigneusement par les expérimentateurs des visites suivantes. Le type de prélèvement effectué (ponctuel, intégré ou composé) et le milieu prélevé (eau, biotope, sédiment du lit ou en suspension) doivent être spécifiés pour chaque station, ainsi que les caractéristiques du terrain où des mesures in situ sont effectuées.

Il est recommandé de tester et d'évaluer la conception du programme de prélèvement par un projet pilote ou d'effectuer une première série d'essais de prélèvements pour s'assurer de leur efficacité en accord avec les objectifs fixés. Par exemple, l'étude de la section transversale d'un lac ou d'une rivière permettra de vérifier l'hypothèse d'homogénéité spatiale et temporelle du milieu, la représentativité de l'échantillon pourra être ainsi remise en cause et un réexamen du prélèvement sera à envisager. D'autres facteurs importants du prélèvement tel que le volume d'eau à prélever, le transport des flacons sont à prendre en considération par le projet expérimental.

3.1 Modes d'échantillonnage

Le type de prélèvement est déterminé par un certain nombre de facteurs tels que:

- (1) Les objectifs fixés par le projet, incluant le choix des paramètres à analyser et le degré de précision requis;
- (2) Les caractéristiques du milieu étudié, comprenant le débit, les conditions climatiques, les apports ponctuels ou diffus, les infiltrations d'eau souterraine, les affluents, l'homogénéité du milieu et la vie aquatique présente;
- (3) Les ressources disponibles: main d'oeuvre, temps, équipements et matériels.

3.1.1 Echantillons ponctuels

Un prélèvement ponctuel "discret" est réalisé à un endroit, une profondeur et à un instant donnés. L'échantillon sera analysé en fonction des variables souhaitées.

Un prélèvement ponctuel "intégrant la profondeur" consiste à échantillonner à des profondeurs prédéterminées la colonne d'eau en un site donné et à un instant donné. Les échantillons prélevés seront analysés individuellement pour les variables souhaitées.

3.1.2 Echantillons composés

Un échantillon composé renseigne sur la qualité moyenne de l'eau sur une période de prélèvement donnée. Un tel échantillon est obtenu par le mélange à volume ou poids égal de plusieurs échantillons ponctuels ce qui permet d'avoir un aliquote qui sera analysé en fonction des variables souhaitées.

Il existe deux types d'échantillonnage composé: (1) séquentiel ou fonction du temps et, (2) proportionnel au débit. Le "composé fonction du temps" est obtenu par pompage constant et continu ou par mélange à volume égal d'échantillons prélevés à intervalles de temps réguliers. Le "composé," proportionnel au débit, est obtenu par pompage continu dont le rendement est proportionnel au débit; ou par mélange des volumes d'eau proportionnels au flux collecté pendant ou à des intervalles de temps réguliers.

3.2 Prélèvement d'un échantillon d'eau représentatif

Lors d'un échantillonnage en zone homogène d'une rivière ou d'un cours d'eau, un prélèvement "intégrant la profondeur" effectué dans une seule colonne d'eau est représentatif donc satisfaisant. Pour les petits cours d'eau, un prélèvement ponctuel réalisé en plein courant est suffisant.

Lors de prélèvement en zone non-homogène d'une rivière, il est nécessaire de prélever sur toute une section transversale de la rivière afin d'obtenir des échantillons en différentes abscisses et différentes profondeurs. Le nombre et le type de prélèvements à effectuer sont fonction de la largeur, de la hauteur et du débit de la rivière, ainsi que de la quantité de matières en suspension et de la flore et faune aquatique présentes. Généralement, plus le nombre de points de prélèvements est important, plus la représentativité de l'échantillon composé qui en résulte sera élevée. Il est recommandé d'effectuer de 3 à 5 prélèvements verticaux sauf pour les cours d'eau étroits et peu profonds où moins de 3 prélèvements suffisent.

Règles générales de prélèvement:

- (a) Ne pas prélever de grosses particules non homogènes telles que les détritiques et les feuilles.
- (b) Positionner l'appareil de prélèvement vers l'amont pour éviter toute contamination. Un prélèvement à l'amont d'un pont permet à la personne de surveiller l'arrivée d'objet flottant et par là de prévenir toute contamination de l'échantillon par d'éventuels fragments de peinture ou de salissures provenant de la route.
- (c) Prélever un volume d'eau suffisant pour permettre des analyses répétées et des contrôles de qualité, si nécessaire. Si ce n'est pas spécifié, la norme volumique requise correspond à la somme des volumes prévus pour chaque élément à analyser envisagé.
- (d) Consigner de manière précise sur les feuilles d'échantillonnage les sources possibles d'interférence, les conditions environnementales et les zones à problèmes.

3.3 Equipements et techniques de terrain

3.3.1 Préleveur pour échantillonnage ponctuel

Ces préleveurs se classent en deux grandes catégories: ceux spécialisés dans la prise d'échantillons dans lesquels seuls les constituants non-volatils sont analysés et ceux permettant le prélèvement des gaz dissous et autres constituants volatils. Les types d'échantillonneurs ponctuels peuvent également être divisés en deux autres catégories: les préleveurs permettant l'échantillonnage "discret" (surface et profondeur précises) et ceux "intégrant la profondeur", tous deux pouvant être utilisés pour l'analyse des constituants non-volatils. Un préleveur "multiple" pourra également servir à cette fin. Le "préleveur en fer" est un appareil également employé lors d'échantillonnage ponctuel utilisant des flacons spéciaux, comme le flacon de prélèvement type Van Dorn, le flacon type Kemmerer, ou une pompe à prélèvement. Les échantillons composés sont réalisés à partir d'échantillons ponctuels moyens ou grâce à des préleveurs spéciaux (préleveurs intégrateurs).

3.3.1.1 Préleveur intégrant la profondeur

Ce prélèvement s'effectue par la mise en place de l'échantillonneur au fond de la rivière où le contenant est alors ouvert. Cette opération doit se réaliser à allure constante afin que le flacon soit rempli à son arrivée en surface. Ce procédé permet d'obtenir un échantillon comparable à un échantillon théorique. Le support métallique pour flacon utilisé pour cette manipulation est brièvement décrit dans le paragraphe ci-dessous. Il est bon d'ajouter que ce type de prélèvement est inefficace dans le cas de petit cours d'eau où la profondeur est insuffisante pour permettre l'intégration.

Le support métallique pour flacon est un appareil en fer ou en acier enduit d'un produit anticorrosion. Son poids est d'environ de 2.7 kg (Figure 1). Habituellement, sa configuration permet l'utilisation d'un flacon d'un volume maximum de 2 litres. La barre de maintien réglable permet l'utilisation de flacons de différents volumes.

Les flacons sont placés à l'intérieur du préleveur et maintenus par leur goulot. Dans beaucoup de cas, le préleveur est lesté par addition de poids pour assurer sa verticalité dans les milieux à forts courants. Pour obtenir un échantillon "intégrant la profondeur", il suffit de faire descendre à allure constante le préleveur dans l'eau jusqu'à la profondeur désirée et de le remonter à la surface toujours à vitesse constante. Cette vitesse doit être telle que le flacon termine de se remplir à son arrivée à la surface.

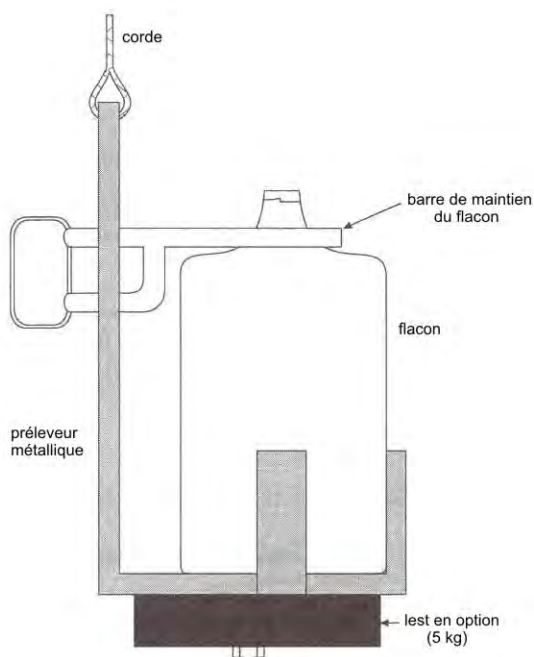


Figure 1. Support de prélèvement en métal avec lest

3.3.1.2 Prélèvement de profondeur prédéterminée

Ces préleveurs sont utilisés pour échantillonner à des profondeurs spécifiques. Pour cela, il suffit de plonger l'appareil dans l'eau jusqu'à la profondeur désirée, d'ouvrir le récipient le temps de son remplissage et de le refermer avant la remontée du préleveur en surface. On utilise le plus souvent les préleveurs type pompe ou Kemmerer ou la bouteille de prélèvement type Van Dorn. Cette dernière est utilisée pour des échantillonnage à 2 m de profondeur et plus. Comme l'indique la figure 2, la bouteille Van Dorn est en PVC ou en plastique acrylique ce qui permet son utilisation pour les analyses communes et celles des métaux à l'état de trace. Les capuchons étanches sont soit en Néoprène soit en silicone pour les analyses de métaux à l'état de trace. Leurs terminaisons sont en caoutchouc semi-rigide ou en plastique rigide serties d'un joint. La fermeture de ces clapets se fait par simple traction. La configuration horizontale de ce préleveur permet l'échantillonnage au fond de la rivière, au niveau de l'interface eau/sédiment, ou d'une couche mince de la stratification d'un lac (chemocline, thermocline). Le volume d'eau prélevé peut varier de 2 à 16 litres.

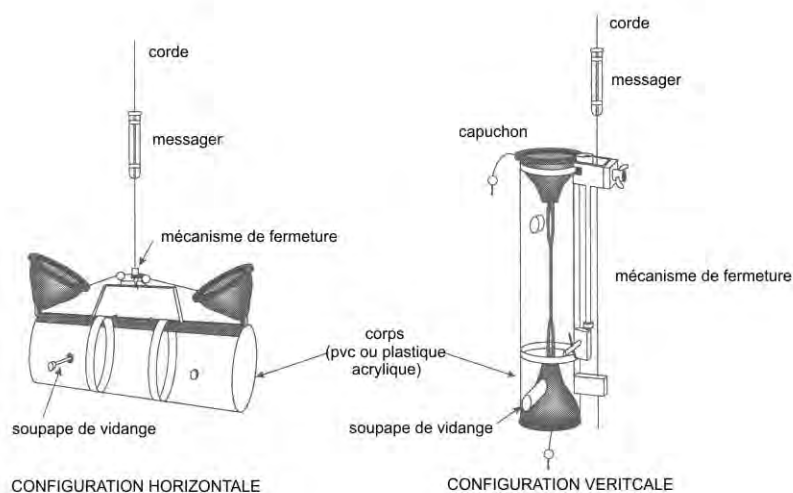


Figure 2. Bouteille de prélèvement type Van Dorn

Bien que la configuration du préleveur Van Dorn puisse varier légèrement de taille et de style, le procédé d'utilisation reste sensiblement le même:

- (a) Ouvrir le préleveur par relèvement des capuchons;
- (b) Mettre en place le mécanisme d'ouverture;
- (c) Descendre l'appareil à la profondeur désirée;
- (d) Activer le messenger métallique ou caoutchouc afin de déclencher le mécanisme permettant la fermeture des clapets;
- (e) Transvaser l'échantillon d'eau du flacon Van Dorn dans un autre flacon par la soupape de vidange.

Le préleveur Kemmerer est un des plus vieux types de préleveur vertical à commande. Il est communément utilisé dans les milieux de profondeur supérieure à 1 m. Cet échantillonneur, présenté en figure 3, est en cuivre ou en cuivre plaqué nickel. Il est utilisé pour tous types d'échantillonnages. Dans le cas de prélèvement de métaux, il devra être en chlorure de polyvinyle (PVC) ou en plastique acrylique et muni de bouchons étanches en caoutchouc siliconés. Quelles que soient leurs matières constitutives, ces préleveurs permettent la prise de 0,5 à 8 litres d'eau. La technique d'utilisation de cet échantillonneur est semblable à celle de la bouteille de prélèvement type Van Dorn.

Trois types de pompes - à diaphragme, péristaltiques et rotatives, permettent de prélever à des profondeurs spécifiques. Le plus souvent, les pompes à diaphragme ont une utilisation manuelle à l'inverse des pompes péristaltiques et rotatives qui demande de l'énergie ce qui limite leur utilisation sur le terrain. La pompe péristaltique ne sera pas recommandée pour les analyses de chlorophylle car elle détruit les cellules algales. La structure interne de ces pompes ainsi que les tuyaux d'entrée et de sortie ne doivent pas présenter une source de contamination pour l'échantillon.

Le procédé d'utilisation sur le terrain est le suivant:

- (a) Placer le tuyau flexible d'entrée d'eau à la profondeur désirée. Faire attention de ne pas aspirer du gasoil, des algues ou d'autres déchets;
- (b) Vidanger soigneusement la pompe et les tuyaux et rincer avec l'eau à prélever avant l'échantillonnage effectif;
- (c) Chaque pompe doit être utilisée en accord avec le manuel descriptif propre à cet appareil;
- (d) Remplir le type et le nombre de flacons propres à chaque station par le tuyau de vidange de la pompe.

Remarque: Attention de ne pas contaminer le système de pompage. Ne pas laisser traîner les tuyaux de la pompe sur le sol lors du transport.

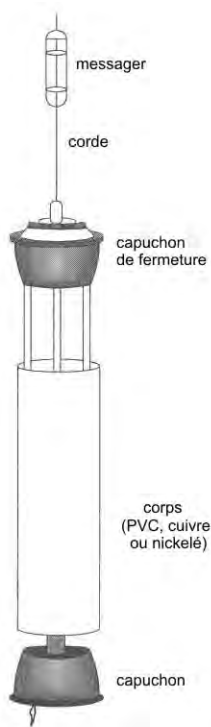


Figure 3. Préleveur Kemmerer

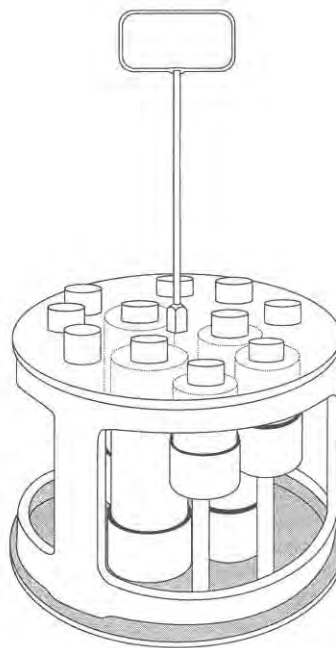


Figure 4. Préleveur Multiple

Le préleveur "multiple" permet de prélever simultanément des échantillons de volume égal ou différent. Chaque échantillon est prélevé dans son propre flacon. Lorsque l'on échantillonne à volume égal, on obtient des informations sur les variations instantanées entre les échantillons de même source. Ce préleveur, décrit à la figure 4, peut être adapté pour des tailles et des nombres de flacons différents en fonction des besoins. Les changements de taille, de hauteur des supports, de configuration et de longueur des ouvertures du couvercle (en plastique acrylique) permet des échantillonnages très variés.

3.3.2 Préleveur d'oxygène dissous

La figure 5 ci-contre présente le préleveur habituellement utilisé pour le dosage de l'oxygène dissous et de la demande biochimique en oxygène (DBO).

Pour la mesure de la DBO, l'échantillon d'eau doit être récolté dans des bouteilles à col étroit et munies de bouchons en verre rodé qui permettent de limiter le piégeage d'air. Le procédé d'échantillonnage est décrit ci-dessous:

- Placer la bouteille de DBO de 250 à 300 ml dans le préleveur et fermer rapidement le couvercle, s'assurer que le tube de remplissage rattaché au couvercle soit placé à l'intérieur de la bouteille.
- Plonger le préleveur dans l'eau à profondeur désirée et attendre la fin du remplissage qui se remarque par la fin de dégagement de bulles d'air par le préleveur.
- Retirer le préleveur de l'eau et soulever le couvercle. Si des bulles d'air sont présentes à l'intérieur de la bouteille, taper sur les côtés avec le bouchon. Ce procédé libérera les bulles d'air piégées. Refermer la bouteille avec le bouchon en verre rodé et la sortir du préleveur.

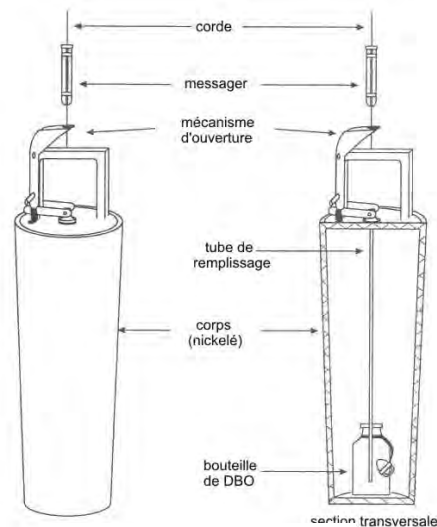


Figure 5. Préleveur d'oxygène dissous

Remarque:Le prélèvement dans des cours d'eau peu profonds n'est pas envisageable avec ce matériel. Pour cela, il faut simplement utiliser le flacon de DBO en l'inclinant légèrement vers l'aval pour éviter toute agitation qui permettrait à l'air d'entrer.

3.4 Préparation de la sortie sur le terrain

3.4.1 Préparation générale

- Obtenir des instructions précises sur la procédure de travail;
- Préparer un itinéraire routier en fonction du programme de prélèvement;
- Préparer une liste de matériels et d'équipements indispensables;
- S'assurer de la propreté des flacons de prélèvement en accord avec les normes requises;
- S'assurer que le laboratoire a préparé les réactifs chimiques et les différents témoins pour les mesures de terrain;
- Préparer une liste de contrôle (paragraphe 3.4.4).

3.4.2 Préparation et nettoyage des flacons

Les flacons de prélèvement proviennent habituellement des laboratoires d'analyse. La procédure de nettoyage est décrite dans le tableau 2.

3.4.3 Sélection du volume de l'échantillon

Le volume d'eau à prélever dépend du type et du nombre de variables à analyser, de la méthode analytique et de la concentration approximative des éléments à doser. Le personnel de laboratoire spécifiera les volumes requis, selon les normes, pour les différentes analyses. Le volume d'eau final à prélever égalera la somme des volumes exigés pour chaque type d'analyse qui sera multiplié par 2 ou 3 pour la répétition des analyses si besoin est.

3.4.4 Liste de contrôle avant le départ sur le terrain

- Vérifier et calibrer les appareils de mesure (pH, conductivité, oxygène dissous) et les thermomètres;
- Préparer suffisamment de réactifs pour la détermination de l'O₂ dissous ainsi que des agents de conservation;
- Utiliser des solutions tampons récentes, les valeurs de pH de ces solutions tampons doivent encadrer la valeur de pH estimée des eaux à prélever;
- Prendre une solution de KCl pour la sonde de pH;

Tableau 2. Procédés de nettoyage, nature et volume des récipients recommandés pour différentes analyses d'eau

Analyses	Volume et récipients requis*	Procédé de nettoyage
AlcalinitéSodium CalciumSulfate ChlorureMatière en suspension FluorurePotassium MagnésiumArsenic pH	1000 ml - polyéthylène	Rinçage: (suivre l'ordre) <u>trois</u> à l'eau du robinet <u>un</u> à l'acide chromique <u>trois</u> à l'eau du robinet <u>un</u> à l'acide nitrique 1:1 et rincer <u>trois fois</u> à l'eau distillée
Azote ammoniacal Azote, nitrate et nitrite Carbone organique total Azote total	250 ml - polyéthylène	Rinçage: (suivre l'ordre) <u>trois</u> à l'eau du robinet <u>un</u> à l'acide chromique <u>trois</u> à l'eau du robinet et rincer <u>trois fois</u> à l'eau
Phosphore total	50 ml - Verre (Sovirel)	
AluminiumPlomb CadmiumManganèse ChromeNickel CuivreSélénium FerZinc	500 - 1000 ml polyéthylène (le choix du volume dépend du nombre de métaux à analyser et du volume d'eau nécessaire)	Rinçage: (suivre l'ordre) <u>trois</u> à l'eau du robinet <u>un</u> à l'acide chromique <u>trois</u> à l'eau du robinet <u>un</u> à l'acide nitrique 1:1 et rincer <u>trois fois</u> à l'eau ultra-pure distillée
Mercuré	100 ml - Verre (Sovirel)	
Pesticides organochlorés et PCB	1000 ml - Verre ambré avec bouchon chemisé de téflon	Rinçage: (suivre l'ordre) <u>trois</u> à l'eau du robinet <u>un</u> à l'acide chromique
Pentachlorophénol	1000 ml - Verre ambré avec bouchon chemisé de téflon	<u>trois</u> à l'eau exempte de matières organiques <u>deux</u> à l'acétone de lavage
Phénols	1000 ml - Verre ambré avec bouchon chemisé de téflon	<u>un</u> à l'acétone de qualité spéciale** <u>deux</u> avec de l'hexane spécifique au dosage de résidus de pesticides
Herbicides du groupe phénoxy acide	1000 ml - Verre ambré avec bouchon chemisé de téflon	sécher le flacon (décapsulé) à l'étuve à 360°C pendant au moins 1 heure

* Les flacons en Téflon peuvent être également utilisés pour remplacer le verre et le polyéthylène.

Acide chromique - 35 ml de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ saturé par litre de réactif de H_2SO_4 concentré.

Acide chromique ne doit pas être utilisé pour l'analyse de chrome.

L'eau ultra-pure est obtenue par passage d'eau distillée à travers un distillateur de verre "Coming Model AG-11" qui traverse ensuite un système de purification de l'eau "Millipore Super Q" contenant une cartouche de pré filtrage, une cartouche à charbon actif et une cartouche à lits mélangés de désionisation.

** Acétone de qualité spéciale - acétone de qualité pure pour l'analyse de résidus de pesticides par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), acétone de longueur d'onde UV spécifique pour l'analyse par Chromatographie en Phase Liquide.

- Prendre des cartes routières, le schéma descriptif du lieu, le carnet de prélèvement, les flacons, les étiquettes, les préleveurs, les agents de conservation, les pipettes et les manuels techniques;
- Prendre de quoi écrire, une corde de rechange et une boîte à outils complète;
- Se munir de corde de levage si l'équipement de terrain doit être hissé.
- Se munir d'eau distillée et de béciers propres pour la mesure de pH et pour l'utilisation des solutions tampons et des témoins;
- Prendre des filtres et les appareils de filtration si nécessaire;
- Pour l'analyse microbiologique, se munir de flacons stérilisés et d'une glacière. Cette dernière est d'ailleurs recommandée pour la conservation de tous les échantillons.

4.0 GARANTIE DE QUALITE

La qualité d'un travail de terrain, de laboratoire et de traitement des données augmente le degré de confiance des résultats obtenus et de l'interprétation qui en sera donnée. La qualité d'un travail de terrain implique une série de démarches, de procédures et de pratiques décrites dans les paragraphes suivants.

4.1 Mesures générales

- (a) Tout équipement, appareil et instrument doivent être propres avant toute utilisation et en bon état de fonctionnement.
- (b) Toutes les déficiences et réparations des appareils de mesure et tous les incidents et comportements irréguliers qui pourraient affecter le bon déroulement de l'étude doivent être signalés;
- (c) Le lieu de travail et l'environnement doivent permettre le déroulement de l'étude en toute sécurité;
- (d) Le personnel de terrain se doit de suivre la méthodologie standard et adaptée telle qu'elle est recommandée dans ce guide. L'utilisation de variantes exige qu'elles aient été auparavant expérimentées par des tests comparatifs, afin de valider les résultats.

4.2 Prévention des contaminations

La qualité des résultats des analyses dépend tout d'abord de l'intégrité des échantillons arrivant au laboratoire. Par conséquent, le personnel de terrain doit prendre les précautions nécessaires afin d'éviter toute détérioration et/ou contamination de l'échantillon.

Le paragraphe suivant rassemble toutes les précautions importantes à prendre contre les différentes sources de contamination:

- (a) Les mesures de terrain telles que le pH, la conductivité ou l'alcalinité devront toujours être effectuées sur un prélèvement séparé qu'on jette une fois les mesures faites. En aucun cas, cette eau ne doit constituer l'eau destinée aux analyses en laboratoire.
- (b) Les flacons neufs ou déjà utilisés doivent être soigneusement nettoyés selon la (voir Tableau 2);
- (c) Chaque variable utilise un certain type de flacon qu'il faut respecter (voir Tableau 2);
- (d) Les flacons de prélèvement d'eau doivent seulement être utilisés pour cet usage. Un récipient de laboratoire stockant des réactifs concentrés ne doit jamais être réutilisé comme flacon d'échantillonnage;
- (e) Avant toute utilisation sur le terrain, les réactifs de conservation doivent être testés et la verrerie contrôlée pour sa propreté;
- (f) Les méthodes de conservation recommandées doivent être appliquées. Les agents de conservation seront de première qualité et proviendront le plus souvent du laboratoire d'analyses qui les certifiera conformes;
- (g) Lors de l'ajout de réactif de conservation et pour minimiser les risques de contamination entre réactifs ou d'utilisation d'un mauvais réactif, il est recommandé de procéder au traitement des échantillons par groupe de paramètres (par exemple: ajout d'acide pour les flacons destinés à l'analyse des métaux à l'état de trace).
- (h) Dans le cas de l'analyse des composés organiques, une couche de Téflon ou une feuille d'aluminium rincée au solvant peuvent être utilisés pour protéger les bouchons des flacons d'eau
- (i) Les parois internes et les bouchons des flacons ne doivent pas entrer en contact avec les mains nues, les gants, les mouffes, etc.;
- (j) Un prélèvement d'eau doit être effectué loin des poussières, salissures et fumées environnantes. La propreté du véhicule est un point important pour éviter tous problèmes de contamination.
- (k) Les dérivés du pétrole (gasoil, essence, gaz d'échappement) sont une source importante de contamination. Tous les renversements et débordements au niveau des flacons (fréquents dans les bateaux) doivent être limités au maximum. La fumée des gaz d'échappement et des cigarettes sont une source de pollution par le plomb et par d'autres métaux lourds. La climatisation peut également être à l'origine d'une contamination par les métaux à l'état de trace.
- (l) Les filtres et appareils de filtration doivent, avant utilisation, être nettoyés à l'acide et trempés dans une solution spéciale puis enveloppés dans une feuille d'aluminium préalablement rincée au solvant;
- (m) Les flacons stérilisés doivent le rester jusqu'au moment du prélèvement. Si le papier stérile ou la feuille d'aluminium ont été enlevés ou si le bouchon de la bouteille est cassé, le flacon est inutilisable.
- (n) Tout objet métallique particulier ou étranger ne doit pas entrer en contact avec l'acide et les flacons de prélèvement;
- (o) La mesure de la conductivité électrique ne doit pas être effectuée à la suite de la mesure du pH dans le même échantillon d'eau. En effet, la sonde du pH-mètre diffuse du chlorure de potassium qui altère la mesure de conductivité.
- (p) Un échantillon d'eau s'altère au soleil, il est préférable de le disposer dans un endroit frais, par exemple dans une glacière;
- (q) Les échantillons prélevés doivent être expédiés sans délai au laboratoire d'analyses;
- (r) La manipulation sur le terrain se fait, autant que possible avec des mains propres et sans cigarette.

4.3 Contrôle de la qualité du travail de terrain

Le contrôle de la qualité est un des éléments essentiels pour garantir un travail de terrain irréprochable. En plus des normes de terrain requises, il est indispensable de prévoir un échantillon témoin et de dupliquer l'échantillon prélevé pour: tester la qualité et la pureté des réactifs de conservation; contrôler l'absence de contamination dans les caisses de transport, du papier filtre, de l'appareil de filtration et de tous les autres appareils utilisés lors du prélèvement et de la manipulation; détecter les erreurs systématiques ou occasionnelles ayant lieu entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse en laboratoire. Des replicats des échantillons seront également collectés pour contrôler la reproductibilité du prélèvement. Le moment et la fréquence d'échantillonnage du témoin, de l'échantillon dupliqué et de l'échantillon répliqué seront établis lors de la conception du projet.

4.3.1 Flacon témoin

Avant le prélèvement sur le terrain, un des dix flacons d'échantillonnage de chaque station est pris au hasard, rempli d'eau ultra-pure et, en tant que flacon témoin, conservé de la même façon et soumis aux mêmes analyses chimiques que les autres échantillons. Le but est de détecter toute présence de contamination survenue lors du processus de nettoyage des flacons.

4.3.2 Préleveur témoin

Périodiquement, de l'eau ultra-pure sera versée à l'intérieur du "préleveur témoin" et sera recueillie pour être analysée en laboratoire.

4.3.3 Filtre témoin

Si l'échantillon prélevé est filtré sur le terrain pour la détermination des éléments dissous, le filtre utilisé devra être préalablement lavé en laboratoire. Ce nettoyage fera appel à une solution de décontamination qui permettra d'accéder à des résultats d'analyses fiables et précises. L'appareil de filtration, semblable à un entonnoir, sera nettoyé de la même façon et transporté sur le terrain dans un sac en polyéthylène. La préparation quotidienne d'un "filtre témoin" se fait par passage d'un échantillon d'eau ultra-pure à travers un des filtres pré-lavés de l'appareil de filtration qui sera conservé au même titre que le reste des prélèvements et retourné au laboratoire pour analyses.

4.3.4 Echantillon témoin

Un échantillon témoin (un pour dix échantillons prélevés) doit être préparé quotidiennement sur le terrain en fin de journée de prélèvement. Cela consiste à remplir un flacon d'eau ultra-pure et d'y ajouter le réactif de conservation au même titre que les autres échantillons. Le témoin est ensuite fermé soigneusement et transporté au laboratoire avec les autres flacons.

4.3.5 Echantillons dédoublés (division)

Les échantillons dédoublés sont obtenus par division d'un échantillon en deux ou plusieurs sous-échantillons identiques. Ceci est à effectuer périodiquement afin de déterminer les erreurs dues aux contaminations, au hasard et aux erreurs systématiques ainsi que les sources de pollution apparaissant entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse.

4.3.6 Echantillonnages répétés (temporellement)

Ce sont les deux ou plusieurs échantillons prélevés au même endroit, à la suite, mais à intervalles de temps spécifiques sur une période donnée. Ils ont pour objet de mesurer les incertitudes dues aux variations de la qualité de l'eau dans le temps. Le nombre et la fréquence des prélèvements sont généralement déterminés par l'étude expérimentale.

4.3.7 Echantillonnages répétés (spatialement)

Ils sont obtenus par prélèvement simultané de deux ou plusieurs échantillons sur une section transversale déterminée. Ils permettront d'étudier les variations de certaines variables à l'intérieur de la section. Le nombre et la localisation exacte des points de prélèvement seront établis par l'étude expérimentale.

4.3.8 Echantillon marqué

Cette procédure de contrôle doit être effectuée au moins une fois pour chaque point de prélèvement. Elle consiste à contrôler les résultats d'analyse de chaque variable. Pour cela, des marquages sont effectués sur quatre sous-échantillons de même source où l'on introduit trois concentrations différentes de la variable concernée, ces teneurs restant dans le domaine de concentration des méthodes analytiques employées. Ce contrôle permet de révéler la présence d'erreurs systématiques dans la méthodologie analytique dont la fiabilité est indispensable pour une interprétation correcte des données.

5.0 MESURES DE TERRAIN

Les variables suivantes: pH, conductivité, oxygène dissous, température et transparence doivent être mesurées sur le terrain. Si c'est possible, ces mesures seront effectuées in situ, mais elles seront le plus souvent déterminées dans un flacon rapidement après le prélèvement.

5.1 Mesure du pH

Le pH permet de mesurer l'acidité ou l'alcalinité d'une solution. A pH=7, on a une solution neutre, à pH<7 la solution est acide et enfin à pH>7 elle est dite alcaline. Le pH est une mesure de terrain qui se fait immédiatement après le prélèvement d'eau. Comme sa valeur change rapidement et significativement après l'échantillonnage, il n'est pas recommandé de prévoir cette mesure en laboratoire. Dans des conditions optimales, le pH se détermine in situ, sinon la mesure s'effectue dans un échantillon fraîchement prélevé. Les pH-mètres portables sont nombreux dans le commerce aujourd'hui, et le technicien de terrain choisira celui qu'il jugera le meilleur. Les pH-mètres digitaux sont conseillés car les autres types ne permettent pas facilement la lecture de la valeur lors du prélèvement in situ (par exemple en bateau par mauvais temps).

5.2 Mesure de la conductivité

La conductivité (conductance spécifique) est une expression numérique traduisant la capacité d'une eau à conduire le courant électrique. La conductivité dépend de la concentration des ions en solution, son unité de mesure est le microsiemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Les mesures in situ sont préférables. Si cela est impossible, la mesure se fera à partir d'un échantillon fraîchement prélevé car la conductivité d'une eau peut évoluer avec le temps. Dans beaucoup de cas, la conductivité reste stable pendant des mois. La conductivité est dépendante de la température et donc si l'appareil de mesure ne fait pas automatiquement la correction, il faudra noter également la valeur de la température de l'eau au moment du prélèvement pour effectuer la correction. La plupart des conductivimètres effectuent automatiquement les corrections de température et de salinité du milieu prélevé. Le type de sonde et la longueur du câble sont variables. L'expérimentateur sélectionnera l'équipement le plus approprié.

5.3 Mesure de l'oxygène dissous

Le mesure de l'oxygène dissous (OD) est préférable in situ ou sur le terrain à partir d'un échantillon fraîchement prélevé car sa concentration montre de grandes variations en des temps très courts si l'échantillon n'est pas efficacement préservé. Même convenablement préservés, pour une analyse par la méthode de Winckler par exemple, il est recommandé de titrer les échantillons dans les 3 à 6 heures qui suivent le prélèvement. La concentration en oxygène dissous peut être déterminée directement par un oxymètre ou par analyse chimique (méthode de Winckler ou Hach). La méthode sera choisie selon ses critères d'exactitude, de précision, de commodités, et de la disponibilité en personnel et en équipement, et enfin des possibilités d'interférences. Pour des mesures très précises, la méthode potentiométrique est recommandée.

5.4 Transparence

La transparence d'une eau est une caractéristique qui varie selon les effets combinés de la couleur et de la turbidité de l'eau. Cette mesure est rapide et ne demande que peu de matériel. Elle est effectuée principalement en surface et particulièrement lors d'étude limnologique.

L'appareil utilisé est un disque de 250 mm de diamètre, en métal ou plastique rigide et peint en blanc. Il peut être quelquefois peint alternativement en blanc et noir. Ce disque est attaché à une ficelle ou à une chaîne graduée en cm où le zéro est à hauteur du disque. Lorsque la ficelle est tendue, le disque suspendu doit avoir une direction horizontale. Il est utile d'attacher un poids sous le disque pour permettre à la ficelle de garder la position verticale lors de l'immersion.

Le diamètre du disque et son motif n'ont pas une importance significative dans la mesure obtenue, mais un diamètre et un motif communs à toutes les stations seraient préférable pour éviter des impossibilités de comparaison entre données sur plusieurs années, pour des simples raisons d'équipements différents. Le disque utilisé pour la mesure de la transparence est appelé disque de Secchi.

La procédure de mesure de la transparence est simple. Il suffit de plonger le disque dans l'eau et de noter la profondeur à laquelle le disque disparaît. Cette opération doit se pratiquer dans un endroit ombragé de la surface de l'eau. Comme on note la profondeur de disparition du disque, il est également possible de noter la profondeur de réapparition du disque que l'on extirpe de l'eau comme mesure de la transparence. La moyenne de ces deux lectures exprimée en mètres est appelée "transparence au disque de Secchi". Ces données doivent être accompagnées de la valeur du diamètre du disque, de sa couleur et du motif de sa face supérieure.

5.5 Liste générale des procédures de terrain

Sans tenir compte des variables appréhendées par l'étude, des automatismes de travail de terrain doivent être pris pour chaque station de prélèvement. Le paragraphe suivant présente les différentes opérations de routine à exécuter:

- (a) Calibrer les appareils de mesure;
- (b) Préparer la solution de thiosulfate de sodium pour la mesure de l'OD par la méthode de Winckler;
- (c) Préparer les équipements de terrain pour les mesures in situ du pH, de la conductivité, de l'OD, de la température et de la transparence;
- (d) Rincer les flacons avec de l'eau à prélever excepté les flacons qui contiennent des agents de conservation et ceux utilisés pour l'analyse de l'OD et l'analyse bactériologique;
- (e) Prélever et conserver les échantillons;
- (f) Remplir le carnet de terrain avec précision;
- (g) Déposer les flacons dans les caisses de transport appropriées;
- (h) Coller les étiquettes et noter toutes les informations importantes sur le carnet de terrain.

6.0 FILTRATION ET CONSERVATION SUR LE TERRAIN

Dans les milieux aquatiques, les matières organiques et minérales se trouvent sous différentes formes, libres ou complexées, dissoutes, sous forme particulière, adsorbées par les matières en suspension ou par la biomasse et associées aux sédiments de fond.

Bien que la question ait été déjà posée au monde scientifique, aucun consensus clair n'a été établi sur les espèces physico-chimiques des substances à mesurer lors de la surveillance de la qualité de l'eau. La décision dépend du milieu étudié, du but de l'étude et de la disponibilité biologique des différentes substances à étudier.

La question de la disponibilité biologique est également loin d'être résolue. Pour de nombreux éléments, l'action biologique est directement proportionnelle à leur concentration en phase dissoute. Habituellement, la concentration, par exemple, de la plupart des métaux en phase dissoute est faible comparée à leur concentration dans les matières colloïdales et dans les matières en suspension. Pour le monde scientifique, la phase dissoute est le nom donné à ce qui reste d'eau après passage à travers une membrane filtre de 0,45 µm. Il est recommandé d'effectuer la filtration sur le terrain ou immédiatement après le prélèvement des échantillons qui sera suivie d'une mise en conservation appropriée.

6.1 Filtration

La détermination de la concentration de matières minérales dissoutes (anions, métaux) demande un passage de l'échantillon fraîchement prélevé à travers une membrane filtre de 0,45µm. Pour l'analyse de métaux, l'eau filtrée doit être conservée comme il est indiqué dans le tableau 3, pour l'analyse des anions la conservation n'est pas nécessaire. Le laboratoire concerné indique le volume d'eau nécessaire à prélever. Le filtre et l'appareil de filtration doivent avoir subi un pré-traitement en laboratoire et doivent être rincés à l'eau de prélèvement avant la filtration définitive.

Dans le cas d'analyse des éléments organiques, la filtration s'effectue immédiatement après le prélèvement et demande l'utilisation de filtres en fibre de verre. L'eau filtrée est analysée ainsi que, si nécessaire, les particules organiques déposées.

Pour cette manipulation, un dispositif de filtration sous vide ou une pompe électrique ou manuelle sont requis. Si le dispositif électrique est utilisé, il faudra prévoir l'accès à une prise électrique ou la présence d'une unité de puissance électrique.

6.2 Techniques de conservation

Entre le moment du prélèvement sur le terrain et le moment de l'analyse en laboratoire de l'échantillon, des variations physiques et réactions chimiques ou biochimiques peuvent avoir lieu au sein de l'échantillon qui changeront sa qualité intrinsèque. Il est donc nécessaire, pour éviter toute évolution, de conserver l'échantillon avant son envoi au laboratoire pour prévenir et minimiser les variations. Ceci est possible grâce à différents procédés tels que la conservation dans l'obscurité, l'addition d'agents chimiques de conservation, l'abaissement de la température afin de retarder les réactions, la congélation, les procédures d'extraction, l'utilisation d'une chromatographie sur colonne de terrain ou enfin par la combinaison de toutes ces méthodes.

Les méthodes de conservation recommandées sont données brièvement dans les paragraphes suivants et résumées dans le tableau 3.

6.2.1 Addition d'agents chimiques

Cette méthode, incluant le procédé d'acidification, est utilisée pour conserver les échantillons d'eau soumis à différentes analyses comprenant celle de la plupart des métaux et herbicides du groupe phénoxy acide. Il est indispensable d'utiliser des agents chimiques de qualité pour éviter la contamination des échantillons par des impuretés. Quelques-unes des analyses biologiques font également appel à des réactifs de conservation.

6.2.2 Congélation

La congélation est utilisée pour quelques analyses mais n'est pas une technique de conservation répandue car elle entraîne des variations chimiques comme la formation de précipité et une diminution de la teneur en gaz dissous pouvant affecter la composition chimique de l'échantillon. Les matières solides varient également lors de la congélation et de la décongélation et un retour à l'équilibre par une homogénéisation ultra-rapide est nécessaire pour que l'analyse puisse être effectuée.

6.2.3 Réfrigération

La réfrigération à 4°C est la méthode de conservation habituellement employée. Cependant, cela ne permet pas de maintenir une complète intégrité des éléments. Dans quelques cas, cela peut affecter la solubilité de quelques éléments entraînant leur précipitation. La réfrigération est habituellement employée en complément d'addition chimique (Tableau 3).

Tableau 3. Nature du récipient et conservation des variables analytiques

Variable	Récipient recommandé*	Conservation	Délai maximum de stockage
Alcalinité	Polyéthylène	Réf 4°C	24 h
Aluminium	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc./l	6 mois
Arsenic	Polyéthylène	Réf 4°C	6 mois
DBO	Polyéthylène	Réf 4°C	4 h
Bore	Polyéthylène	Réf 4°C	6 mois
Cadmium	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc./l	6 mois
Calcium	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
Pesticide carbamate	Verre	H ₂ SO ₄ (q.s.p. pH <4), 10g Na ₂ SO ₄ /l	Titrage immédiat
Carbone organique et minéral	Polyéthylène	Réf 4°C	24 h
Carbone particulaire	Boîte de Pétri	Filter sur filtre GF/C, Réf 4°C	6 mois
Chlorure	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
Chlorocarbonate	Verre	Réf 4°C	Titrage immédiat
Chlorophylle	Boîte de Pétri	Filter sur filtre GF/C, congélation à -20°C	7 jours
Chrome	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc. /l	6 mois
DCO	Polyéthylène	Réf 4°C	24 h
Cuivre	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc. /l	6 mois
OD (Winckler)	Verre	Fixer sur le terrain	6 h
Fluorure	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
Fer	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc. /l	6 mois
Plomb	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc. /l	6 mois
Magnésium	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
Manganèse	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc. /l	6 mois
Mercurure	Verre ou Téflon	1 ml H ₂ SO ₄ conc., 1 ml de K ₂ Cr ₂ O ₇ 5%	1 mois
Nickel	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc. /l	6 mois
Azote ammoniacal	Polyéthylène	Réf 4°C, 2 ml H ₂ SO ₄ 40% /l	24 h
Kjeldahl	Polyéthylène	Réf 4°C	24 h
Nitrate, Nitrite	Polyéthylène	Réf 4°C	24 h
Azote organique	Polyéthylène	Réf 4°C	24 h
Matière organique particulaire	Boîte de Pétri	Filter avec filtre GF/C, réf 4°C	6 mois
Pesticides organophosphorés	Verre	Réf 4°C, HC1 10% (q.s.p. pH 4.4)	Ne pas conserver, extraire sur place
Pentachlorophénol	Verre	H ₂ SO ₄ (q.s.p. pH<4), 0.5g CuSO ₄ /l, réf 4°C	24 h
pH	Polyéthylène	Aucune	6 h
Phénols	Verre	H ₃ PO ₄ (q.s.p. pH<4), 1g CuSO ₄ /l, réf 4°C	24 h
Herbicides phénoxy acide	Verre	Réf 4°C	Titrage immédiat
Phosphore			
Dissous	Verre	Filter sur place, filtre de 0.45 µm	24 h
Minéral	Verre	Réf 4°C	24 h
Total	Verre	Réf 4°C	1 mois
Potassium	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
Résidu sec et matières en suspension	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
Sélénium			
Silice	Polyéthylène	Réf 4°C	6 mois
Sodium	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
Conductivité	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
Sulfate	Polyéthylène	Réf 4°C	24 h
Zinc	Polyéthylène	Réf 4°C	7 jours
	Polyéthylène	2 ml HNO ₃ conc. /l	6 mois

réf. (réfrigération)

* Les flacons en Téflon peuvent être utilisés en remplacement des flacons en polyéthylène ou en verre.

Note: Ce tableau a été établi à partir du "Analytical Methods Manual" (Water Quality Branch, Environment Canada, 1981).

6.2.4 Aspects pratiques de la conservation

L'aspect pratique le plus important est d'obtenir que tous les échantillons nécessitant une conservation reçoivent dans les plus brefs délais le traitement approprié. Ceci est particulièrement important d'autant que l'addition d'un agent chimique ne produit aucun changement aisément décelable en apparence. Il sera donc plus prudent de marquer ou

d'étiqueter chaque échantillon après conservation pour éviter d'oublier ou de traiter plusieurs fois un échantillon.

Des précautions spéciales seront prises lors de l'addition de ces réactifs sur le terrain pour une meilleure sécurité et précision. Le pré-calibrage préalable des différentes pipettes assure l'addition précise de réactifs et évite la malheureuse perspective d'avaler de l'acide. Il faut également s'assurer, lors de l'utilisation de pipette automatique, qu'aucune bulle d'air ne soit présente dans la tube de refoulement. Les pipettes automatiques sont préférables pour une meilleure répartition de quantité du réactif de conservation. Il est nécessaire d'avoir une pipette spécifique pour chaque réactif utilisé ceci afin d'éviter tout risque de contamination d'un réactif sur l'autre. Enfin, il serait prudent d'apposer le nom de chaque réactif sur leur flacon de terrain ainsi que la dose requise pour la conservation de l'échantillon, par exemple: acide nitrique concentré, addition de 2 ml par litre d'échantillon

7.0 PRELEVEMENT POUR L'ANALYSE MICROBIOLOGIQUE

Il est important que l'échantillon d'eau soumis à l'analyse microbiologique soit prélevé dans les meilleures conditions de stérilité afin de représenter exactement les conditions microbiologiques du milieu étudié. L'échantillon est généralement prélevé dans des flacons stériles en verre et à grand col (de 200 à 500 ml) ou dans des flacons en plastique non toxique à bouchon en liège ou à vis. Ces deux types de flacons sont stérilisés et ont un volume de 200 à 500 ml. Les bouchons doivent être revêtus de papier stérile de grosse épaisseur ou de feuille d'aluminium fixés par un fil ou un élastique. Les échantillons doivent être analysés le plus rapidement possible après le prélèvement. Si cela est impossible, ces derniers devront être stockés à l'obscurité dans un bac à glace afin d'empêcher les problèmes de multiplication et de mortalité dans un laps de temps de 30 heures après le prélèvement.

De plus amples informations sur l'analyse microbiologique sont données dans le chapitre V de ce guide.

8.0 PRELEVEMENT DES SEDIMENTS

Les sédiments jouent un rôle important dans la recherche de la qualité de l'eau. Leur particularité est leur pouvoir de fixation d'éléments comme les métaux, les pesticides et les herbicides présents dans l'eau. D'autre part, beaucoup de substances toxiques stockées par les sédiments sont relarguées par le biais de réactions chimiques et biochimiques dans le milieu, les rendant disponibles pour les organismes aquatiques. Les sédiments des lacs et des cours d'eau renseignent souvent sur les rejets récents de métaux lourds avant même qu'une augmentation de ces éléments soit détectable dans les eaux sus-jacentes. Même si l'analyse ne montre pas une élévation des concentrations en phase dissoute, le milieu peut encore être lourdement pollué par des substances organiques et minérales au niveau du compartiment sédimentaire. Le risque de relargage d'éléments par les sédiments par suite de processus chimiques, physiques ou biologiques existe toujours. Pour les organismes s'alimentant dans le fond d'étendues d'eau, les sédiments sont une source de pollution en substances organiques et minérales beaucoup plus importante que l'eau.

Un échantillonnage correct de sédiments en suspension s'effectue à partir d'un préleveur, en utilisant une procédure appropriée afin de représenter au mieux l'interface eau/sédiment du milieu étudié. La méthode comme le préleveur employés dépendront du type de sédiments à échantillonner. La méthodologie et l'équipement utilisés seront également différents selon les analyses envisagées sur les sédiments.

Des renseignements complémentaires au sujet du prélèvement des matières particulaires sont présentés dans le chapitre IV de ce guide.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE III: METHODES ANALYTIQUES

Elaboré par:

Dr. R. Helmer, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, Suisse

M. Paul Blanc, Institut de Limnologie Thonon, France

Dr R.C. Ballance, Ingénieur en Santé Publique, Luskville, P.Q., Canada

En coopération avec le Bureau Régional de l'O.M.S. pour l'Europe, Copenhague, Danemark

Révisé par R. Semkin

Institut national de recherche sur les eaux

Centre canadien des eaux intérieures

Burlington (Ontario)

Canada

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION.....	1
Liste réactualisée des variables GEMS/EAU pour la Phase Deux du Programme	1
Contrôle de l'exactitude des analyses	2
2.0 ANALYSES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.....	3
Température.....	3
pH.....	3
Conductivité électrique.....	4
Matières en suspension totales	4
Transparence.....	5
3.0 IONS METALLIQUES.....	5
Alcalins (Na, K)	5
Alcalino - terreux (Ca, Mg).....	6
Métaux à l'état de trace (Al, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, Cu)	6
Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).....	10
Méthodes spécifiques	10
4.0 ELEMENTS NON METALLIQUES	12
Alcalinité.....	12
Arsenic.....	12
Bore.....	13
Chlorure.....	13
Fluorure	14
Ammoniac	15
Azote Kjeldahl et Azote organique	15
Nitrate	16
Nitrite	17
Phosphore.....	17
Oxygène dissous.....	19
Sélénium	20
Silice réactive.....	20
Sulfate.....	21
Taux d'absorption du sodium (SAR)	22

5.0 CONSTITUANTS ORGANIQUES	23
Demande biochimique en oxygène (DBO)	23
Demande chimique en oxygène (DCO).....	24
Carbone organique.....	24
Chlorophylle <i>a</i>	25
Analyse des constituants organiques à l'état de trace.....	25
Hydrocarbures totaux	26
Hydrocarbures chlorés totaux	27
Phénols.....	27
Benzène	28
Pesticides organochlorés.....	28
Polychlorobiphényles (PCB)	29
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	30
Atrazine	30
2,4-D	31
Aldicarbe	31
Pesticides organophosphorés.....	32
6.0 BIBLIOGRAPHIE	33

1.0 INTRODUCTION

Liste réactualisée des variables GEMS/EAU pour la Phase Deux du Programme

La surveillance de la qualité de l'eau, pendant la Phase Un du programme, a été réalisée à partir d'analyses de différentes catégories et séries de variables. Le groupe d'experts présent à la conférence de Leningrad en 1990 a défini une nouvelle liste de variables à prendre en compte dans la Phase Deux, correspondant aux besoins actuels. La liste de ces variables est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1. Liste des variables GEMS/EAU pour la Phase Deux

<u>Mesures physyco-chimiques:</u>	<u>Matière organique:</u>	<u>Matière particulaire:</u>
· Débit et hauteur d'eau	Carbone organique, dissous	Aluminium particulaire (GRF)
· Matières en suspension totales (R)	Carbone organique, particulaire	Arsenic, particulaire (GRF)
· Température	DBO	Cadmium, particulaire (GRF)
· pH	DCO	Chrome, particulaire (GRF)
· Conductivité électrique	· Chlorophylle <i>a</i> (R,L)	Cuivre, particulaire (GRF)
· Oxygène dissous		Fer, particulaire (GRF)
· Transparence (L)		Manganèse, particulaire (GRF)
	<u>Pollution microbienne:</u>	Mercuré, particulaire (GRF)
<u>Sels dissous:</u>	Coliformes fécaux	Plomb, particulaire (GRF)
· Calcium	Coliformes totaux	Sélénium, particulaire (GRF)
· Magnésium		Zinc, particulaire (GRF)
· Sodium	<u>Contaminants minéraux:</u>	<u>Contaminants organiques:</u>
· Potassium	Aluminium, dissous	Aldicarbe
· Chlorure	Aluminium, total	Aldrine
· Fluor (G.W.)	Arsenic, dissous	Atrazine
· Sulfate	Arsenic, total	Benzène
· Alcalinité	Bore, dissous	2,4-D
<u>Balance ionique:</u>	Bore, total	DDT
Somme des cations	Cadmium, dissous	Dieldrine
Somme des anions	Cadmium, total	Lindane
Taux d'absorption du sodium	Chrome, dissous	Hydrocarbures totaux
	Chrome, total	Chlorocarbones totaux
<u>Composés nutritifs:</u>	Cuivre, dissous	Hydrocarbures aromatiques
· Nitrate et nitrite	Cuivre, total	polycycliques
· Azote ammoniacal	Fer, dissous	PCB
Azote organique, dissous	Fer, total	Phénols
Azote organique, particulaire	Manganèse, dissous	
· Phosphore total, dissous (R,L)	Manganèse, total	
· Phosphore total, particulaire	Mercuré, dissous	
· Phosphore total, non filtré (R,L)	Mercuré, total	
· Silice reactive (R,L)	Nickel, dissous	
	Nickel, total	
	Plomb, dissous	
	Plomb, total	
	Sélénium, dissous	
	Sélénium, total	
	Zinc, dissous	
	Zinc, total	

- Variables fondamentales à surveiller dans toutes les stations GEMS/EAU.
- (R) Variables fondamentales pour les stations de rivières exclusivement.
- (L) Variables fondamentales pour les stations de lacs et retenues exclusivement.
- (G.W.) Variables fondamentales pour les stations d'eaux souterraines exclusivement.
- (R,L) Variables fondamentales pour les stations de rivières, de lacs et de retenues exclusivement.
- (GRF) Variables essentielles pour les stations de mesure des flux des cours d'eau.

Le prélèvement de la seule phase aqueuse a été prouvé inefficace pour la détermination des teneurs des éléments à l'état de trace: métaux, composés organiques et nutriments. Une approche multiple du prélèvement est recommandée ce qui consiste à échantillonner différents milieux: l'eau, les matières en suspension, les sédiments déposés, les tissus biologiques etc. Lorsque la quantité de matières en suspension est de moyenne à forte, cette fraction de sédiments en suspension est de première importance dans le transport des composés nutritifs et des contaminants. Pour ce qui est des substances réfractaires, leurs concentrations dans les sédiments déposés est un moyen sûr d'estimation de leur flux. GEMS/EAU a défini la limite supérieure concernant la taille des matières particulaires qui est de 63 µm. Actuellement, l'analyse de toutes les fractions dissoutes et particulaires est indispensable pour une station de surveillance des flux d'un cours d'eau.

L'analyse des matières particulaires étant onéreuse, la décision de son application sera prise individuellement en ce qui concerne les stations de tendance. Puisque de nombreux laboratoires n'ont pas la possibilité de réaliser ces analyses et en raison des incertitudes courantes relatives à la détermination des concentrations dissoutes, les contaminants minéraux pourront être rapportés sous forme de concentrations totales.

Ce chapitre donne une brève description des variables, suivie d'un résumé des procédures de manipulation et d'analyse. Les méthodes analytiques détaillées peuvent être obtenues de différentes sources, dont les références sont présentées en fin de chapitre. Pour les laboratoires, participant au programme GEMS/EAU, qui sont dans l'impossibilité de se fournir les procédures détaillées d'analyses spécifiques, l'O.M.S. de Genève ainsi que le Centre Collaborateur OMS de Burlington (Ontario) pourront les assister.

L'ordre dans lesquelles les différentes variables sont représentées est le même que dans les grands manuels de référence. Ces variables sont classées en quatre grandes catégories.

- Variables physiques et physico-chimiques
- Éléments métalliques
- Éléments non métalliques
- Constituants organiques

Les procédures analytiques concernant les matières particulaires et la microbiologie sont décrites dans les chapitres IV et V de ce guide.

Contrôle de l'exactitude des analyses

Outre la qualité des analyses effectuées, chaque laboratoire devra mettre en place un contrôle des procédures analytiques comme celui décrit dans le chapitre VII. Cependant, cette procédure n'apporte pas le contrôle individuel de validité des analyses de chaque échantillon. Ce contrôle ne concernera donc que les variables fondamentales qui comprennent toutes les espèces d'ions responsables de la minéralisation de base d'une eau naturelle. La méthode de la balance ionique assurera le contrôle de chaque analyse. Théoriquement, la somme des anions provenant d'un échantillon, exprimée en milliéquivalents par litre, doit exactement être égale à la somme des cations exprimée de la même manière.

Calcul de la balance ionique

La concentration de chaque ion en milliéquivalents est calculée à partir du coefficient F du tableau suivant:

Cations	F	Anions	F
*Ca	0.04990	*SO ₄	0.02082
*Mg	0.08224	*Cl	0.02820
b Sr	0.02282	a*HCO ₃	0.01639
*Na	0.04348	a*CO ₃	0.03333
*K	0.02558	*N-NO ₃	0.07143
b N-NH ₄	0.07143	b N-NO ₂	0.0714
		b P-PO ₄	0.09686

On a: méq = mg/L × F.

Remarques

- * Formes ioniques obligatoires pour le calcul de la balance ionique.
- a Formes ioniques pouvant être remplacées par le Titre Alcalimétrique Complet (TAC, ou Alcalinité) directement exprimé en méq, auquel cas nous avons: alcalinité en méq/L = (alcalinité en mg/L de CaCO₃) / 50.
- b Formes ioniques devant être utilisées si l'ion est présent en quantité suffisante pour modifier de façon significative la balance ionique. Les ions H⁺ et OH⁻ doivent être pris en compte, respectivement, dans le cas d'eau hautement acide ou fortement alcaline (pH < 5 ou pH > 9).

Bien que la silice soit souvent présente en quantité assez importante, elle n'est généralement pas prise en considération car elle n'est que très peu ionisée aux valeurs de pH habituellement rencontrées dans les eaux naturelles.

$$\text{Balance ionique } \% = \frac{\{\text{még cations} - \text{még anions}\}}{\{\text{még cations} + \text{még anions}\}} \times 100$$

Interprétation

La balance ionique est jugée correcte si la différence entre les anions et les cations sur la somme des ions est inférieure à 2 %.

Une plus grande différence indique généralement soit l'oubli dans le calcul d'une ou plusieurs espèces d'ions présents dans l'échantillon soit la possibilité d'erreurs analytiques concernant une ou plusieurs espèces d'ions majeurs utilisés dans le calcul de la balance ionique.

Validité de la méthode

Un écart entre anions et cations peut être compensé par des erreurs dans le même sens lors de la division des anions et cations ou dans le sens opposé dans la même division.

Par conséquent, cette technique n'est pas absolue et ne suffit pas d'elle-même pour le contrôle de la validité des résultats. Elle doit être nécessairement accompagnée d'un contrôle continu de la qualité de l'analyse, élément par élément (voir chapitre VII).

Le contrôle par la balance ionique peut également être associé avec la comparaison des mesures de conductivité et la conductivité calculée à partir des concentrations mesurées et de la conductivité équivalente de chaque ion majeur.

Comme la conductivité équivalente de chaque ion est donnée pour des dilutions infinies, la comparaison n'est directement applicable que sur les eaux de conductivité inférieure à 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pour les eaux de forte conductivité, une dilution doit être envisagée afin d'obtenir une conductivité autour de 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.0 ANALYSES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES

Température

1. Généralités

On mesure la température de l'eau dans les études d'auto-épuration des rivières et des réservoirs et dans le contrôle de fonctionnement des stations d'épuration d'eaux d'égouts. La température de l'eau influe considérablement sur la vie des poissons. Dans les études limnologiques, la température est mesurée à différentes profondeurs. Les données sur la température de l'eau sont utilisées dans les processus de refroidissement et les processus industriels, ainsi que pour le calcul de la solubilité de l'oxygène et de l'équilibre dioxyde de carbone-bicarbonate-carbonate. La mesure de la température suffit souvent à identifier une source d'eau, par exemple un puits profond. Le goût de l'eau potable varie selon la température. Celle-ci constitue un paramètre déterminant important pour les eaux de baignade et d'irrigation agricole.

2. Méthodes

Généralement, la mesure de la température se fait à l'aide d'un thermomètre gradué en degré Celsius et permettant une lecture à 0.1°C près. Pour les lacs et les réservoirs, la mesure de la température en profondeur est réalisée grâce à un thermomètre à renversement, à un thermistor calibré par rapport au NIST (U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology) ou encore à partir d'un thermomètre certifié équivalent.

pH

1. Généralités

Le pH d'une eau est, par définition, la mesure de l'activité des ions hydrogène libres de l'eau. Il est défini comme étant le logarithme décimal négatif de la concentration en ions hydrogène. L'échelle des pH s'étend en pratique de 0 (très acide) à 14 (très alcalin); la valeur médiane 7 correspond à une solution neutre à 25°C.

Le pH des eaux naturelles est dicté dans l'ensemble par la géologie du bassin versant et régi par l'équilibre dioxyde de carbone/bicarbonate/carbonate. L'échelle de variation du pH pour la plupart des eaux est de 4.5 à 8.5 ce qui inclut la valeur du pH des eaux de pluie en équilibre avec le CO₂ atmosphérique qui est de 5.6. Le pH peut être affecté par la présence d'acides organiques, par des processus biologiques (ex: photosynthèse, respiration) et des processus physiques (turbulence et aération) qui font varier la concentration du dioxyde de carbone dissous.

La concentration des ions hydrogène est le facteur de base de toute réaction chimique de formation, d'altération ou de dissolution des minéraux. Le pH de l'eau affecte aussi les processus de transformation des différentes formes de nutriments et de métaux; il joue aussi sur la toxicité des polluants tels que les acides et les bases à cause des effets d'ionisation de leurs composés. La spéciation de beaucoup de métaux, leur solubilité et leur biodisponibilité sont régies par la valeur du pH.

2. Méthodes

Il n'est pas pratique de mesurer le pH par les méthodes chimiques classiques; de plus les équilibres en jeu dépendent dans une certaine mesure de la température. Il faut donc mettre en place une échelle précise des pH selon la norme standard. La mesure du pH par électrométrie constitue la méthode la plus précise et relativement exempte d'interférences. Une unité pH de ± 0.1 représente la limite de précision dans des conditions normales de manipulation, bien qu'un pH-mètre de laboratoire équipé de bonnes électrodes puissent fournir une précision de mesure de ± 0.02 unité pH et une exactitude de ± 0.05 unité pH.

Conductivité électrique

1. Généralités

La conductivité électrique est une expression numérique de la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique. Elle dépend des ions présents, de leur concentration totale, de leur mobilité, de leur valence, de leur concentration relative et de la température à laquelle elle est mesurée. Les solutions de la plupart des acides, bases et sels minéraux sont de bons conducteurs. Par contre, les molécules des composés organiques, peu ou pas dissociées, sont de mauvais conducteurs.

L'estimation de la quantité totale de matières dissoutes peut être obtenue par multiplication de la valeur de la conductivité par un facteur empirique, dépendant d'une part, de la nature des sels dissous, et d'autre part, de la température de l'eau au moment du prélèvement. Il existe d'autres applications pratiques qui sont la vérification de la pureté de l'eau distillée ou déminéralisée, l'évaluation des variations de la teneur en minéraux dissous des eaux brutes ou des eaux vannes, la détermination du degré de minéralisation et son effet sur les équilibres chimiques, la physiologie des plantes et des animaux et le degré de corrosion etc. L'estimation approximative du volume de prélèvement pour le dosage des variables habituelles et le contrôle des résultats des analyses chimiques, de même que pour la détermination de la quantité de réactif ionique nécessaire pour certaines réactions de précipitation ou de neutralisation, font partie des autres applications pratiques de la conductivité

L'unité de conductivité électrique standard est le Siemens par mètre. Elle est généralement exprimée en millisiemens par mètre (mS/m) à 20°C. Noter que $1 \text{ mS/m} = 10 \text{ } \mu\text{S/m} = 10 \text{ } \mu\text{mho/cm}$. L'eau fraîchement distillée a une conductivité de 0.5 à 2 $\mu\text{S/cm}$ par contre celle d'une eau naturelle est comprise entre 50 et 1500 $\mu\text{S/cm}$.

2. Méthodes

La conductivité électrique est mesurée à partir d'un instrument portable muni d'une source de courant alternatif, d'un pont de Wheatstone, d'un indicateur de zéro et d'une cellule de mesure. D'autres instruments permettent de mesurer l'intensité du courant alternatif passant dans la cellule ce qui permet une lecture linéaire de la conductivité. Un appareil mesurant la conductivité avec une marge d'erreur n'excédant pas 1 % ou 1 $\mu\text{S/cm}$ est recommandé.

Matières en suspension totales

1. Généralités

Les matières en suspension comprennent les argiles, les sables, les limons, les matières organiques et minérales de faible dimension, les planctons et autres micro-organismes de l'eau. La concentration des matières en suspension est variable selon la saison et le régime d'écoulement de l'eau et subit de grandes variations lors de la fonte des neiges et lors d'événements pluvieux. Cette concentration varie d'un endroit à l'autre selon la puissance hydraulique, la couverture végétale, le sol et la géologie ainsi qu'en fonction des activités anthropiques telles que l'agriculture, les coupes de bois, les mines, etc.

Les particules en suspension affectent la transparence de l'eau et empêchent la lumière de pénétrer. Elles ont également une influence néfaste sur la température, sur les éléments dissous de l'eau de surface, sur l'absorption de substances toxiques telles que les composés organiques et métaux lourds de même que sur la composition, la distribution et le taux de sédimentation des matières. Une eau à forte concentration de matières en suspension est esthétiquement repoussante pour tout loisir. L'analyse des matières en suspension est utilisée pour le contrôle du processus de traitement physique et biologique des eaux usées pour être conforme aux normes de rejet imposés par les agences de contrôle pour les effluents urbains ou industriels.

Des informations complémentaires sur les matières en suspension, les matières particulaires et leur surveillance sont à disposition dans le chapitre IV de ce guide.

2. Méthodes

Les matières en suspension totales correspondent à la mesure des matériaux collectés par un filtre en fibre de verre et séché à masse constante à 103 - 105°C. Si le filtre se colmate la teneur en matières en suspension totales peut être mesurée par la différence entre la teneur en matières solides totales (également séchées à 103-105°C) et les matières dissoutes totales (filtrat séché à masse constante à 180°C).

Transparence

1. Généralités

La transparence ou clarté de l'eau est fonction de la concentration des matières en suspension dans la colonne d'eau. Une diminution sensible de l'intensité lumineuse en fonction de la profondeur, dans les eaux turbides, entraînera une meilleure absorption de l'énergie solaire en surface. Une surface réchauffée réduira le transfert d'oxygène de l'atmosphère vers l'eau et diminuera la densité et stabilisera la stratification ralentissant ou empêchant ainsi le mélange vertical. Une réduction de la pénétration lumineuse limitera le phénomène de photosynthèse ce qui aura une répercussion directe sur la quantité de biomasse produite dans le milieu. Une faible transparence (eaux turbides) a une grande incidence sur la vue des poissons pour la capture de leurs proies, sur les migrations du zooplancton et sur la reproduction de la faune invertébrée benthique.

2. Méthodes

Bien que l'énergie lumineuse puisse être obtenue par mesure de l'intensité des radiations solaires à différentes profondeurs d'une colonne d'eau, le procédé le plus simple pour la détermination de la transparence est l'utilisation du disque de Secchi (disque de 30 cm de diamètre, peint en blanc ou en noir et blanc alterné). La profondeur à laquelle il disparaît lorsqu'on l'immerge correspond à la mesure de la transparence. Ce procédé consiste à noter la profondeur du point de disparition du disque ou du point de réapparition de ce même disque plongé en profondeur. Cette donnée est appelée la transparence au disque de Secchi.

3.0 IONS METALLIQUES

Alcalins (Na, K)

1. Généralités

Le sodium est un des éléments les plus abondants et le plus répandu dans les eaux naturelles. L'échelle des concentrations passe par de faibles valeurs dans les eaux de surface à de fortes valeurs dans les eaux souterraines profondes et atteint de très fortes teneurs dans l'eau de mer et dans certains systèmes d'eaux intérieures. Le sodium avec une concentration de 10.77mg/g (salinité = 35g/kg) est l'ion métallique le plus abondant dans l'eau de mer.

La concentration en sodium des eaux informe sur les possibilités d'utilisation de cette eau à des fins agricoles ou alimentaires. Si une consommation contrôlée en sodium peut être prescrite dans certains cas médicaux, la consommation de sodium à travers l'eau de boisson peut également être la cause de désagréments, spécialement si des échangeurs d'ions régénérés au chlorure de sodium sont utilisés ou si le réseau d'alimentation est alimenté en eau adoucie par le carbonate de sodium.

Bien que situé au septième rang dans la classification des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre, la concentration en potassium dans la plupart des eaux naturelles reste relativement faible, atteignant rarement les 2mg/Litre dans l'eau de consommation. Les saumures peuvent contenir occasionnellement jusqu'à 100mg/Litre de K et l'eau de mer (salinité = 35g/kg) atteint 0.399g de K par kg, ce qui classe le potassium comme 4^{ème} métal le plus abondant dans ce milieu. La concentration en potassium a peu de signification directe sauf comme élément des matières dissoutes et quand on s'intéresse au rapport cations monovalents sur cations divalents.

2. Echantillonnage

Que les échantillons contiennent de faibles ou de fortes concentrations en Na et K, ils doivent être prélevés dans des flacons en polyéthylène pour éviter toutes possibilités de contamination par lessivage des parois du flacon en verre. Un stockage prolongé dans des flacons en plastique est déconseillé afin d'éviter toutes pertes par évaporation à travers les parois du flacon ou du bouchon. En présence de substances solides, la filtration de l'échantillon avant stockage doit être envisagée, si des variations de température sont possibles, afin de prévenir tout échange d'ions avec les matières en suspension.

Alcalino - terreux (Ca, Mg)

1. Généralités

Le calcium est un élément issu de la dissolution de pratiquement toutes les roches et il est par conséquent présent dans toutes les eaux. Les eaux en contact avec du granite ou des sables siliceux contiennent moins de 10 mg/L de calcium. Beaucoup d'eaux en contact avec du calcaire contiennent de 30 à 100 mg/L et celles associées à de l'argile feuilletée gypsifère peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/L de calcium. Le calcium participe à la dureté et sa présence conjointe avec celle du sulfate ou des paramètres de l'alcalinité entraîne la formation de dépôts de tartre. Une certaine quantité de carbonate de calcium est recommandée dans les eaux domestiques car celui-ci protège les conduites d'eau de la corrosion.

Le magnésium est un élément relativement abondant dans l'écorce terrestre, et rentre presque toujours dans la composition des eaux naturelles. Les eaux en contact avec du granite ou avec du sable siliceux contiennent moins de 5 mg/L de magnésium. Au contact de la dolomie ou du calcaire, les eaux s'enrichissent en magnésium jusqu'à des concentrations de 10 à 50 mg/L. Plusieurs centaines de mg/L de Mg se retrouvent dans les eaux des roches sédimentaires contenant des sulfates et des chlorures de magnésium. Le magnésium participe comme le calcium, à la notion de dureté de l'eau. La dureté de l'eau peut être diminuée grâce à des adoucisseurs chimiques ou à des échangeurs d'ions. Une eau avec une concentration en Mg supérieure à 125 mg/L a une action purgative et diurétique.

2. Echantillonnage

Il est préférable d'effectuer le prélèvement dans des flacons en plastique ou en verre borosilicaté sans addition de réactif de conservation. Si le calcium précipite pendant le stockage des échantillons, il suffit, avant l'analyse, d'ajouter de l'acide nitrique pour le dissoudre. Si l'analyse est effectuée par spectrométrie d'absorption atomique, les échantillons doivent être stockés dans des flacons en polyéthylène et acidifiés à un pH inférieur à 2 par addition d' HNO_3 concentré (1,5ml par litre d'échantillon suffisent généralement). Si l'analyse est faite à partir de la fraction soluble, l'échantillon doit alors être filtré au préalable sur une membrane filtrante à pores de 0.45 μm . et ce, immédiatement après le prélèvement. L'eau filtrée sera ensuite acidifiée.

Métaux à l'état de trace (Al, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, Cu)

La spécification et la biodisponibilité des métaux à l'état de trace dans les eaux sont régis par des interactions et des équilibres physiques et chimiques. Ces interactions sont fonction de nombreux facteurs dont le pH, le potentiel redox, la température, la dureté de l'eau, la concentration en CO_2 , le type et la concentration des agents chélateurs, ainsi que le type et la concentration des ions métalliques. Les problèmes liés à la présence de métaux sont directement leur toxicité et leur biodisponibilité, particulièrement dans le cas d'ions non complexés, ainsi que leurs propriétés de bioaccumulation et les risques que cela entraîne pour la santé publique. En ce qui concerne la plupart des métaux à l'état de trace, les problèmes inhérents à la détermination des espèces métalliques et le fait de leur fréquente toxicité (espèces dépendantes) plaident en faveur de l'adoption d'une concentration limite de métaux comme mesure de protection de la qualité de l'eau.

Aluminium

1. Généralités

Bien que l'aluminium soit parmi les éléments les plus abondants de l'écorce terrestre, il est présent seulement à l'état de trace dans les eaux naturelles. Présent dans la plupart des roches, des minéraux et des argiles, on le retrouve pratiquement dans toutes les eaux de surface mais à des concentrations dépassant à peine la dixième de mg par litre dans des conditions de pH proches de la neutralité. De plus, dans les eaux usées ou traitées, il peut provenir du traitement de clarification de ces eaux au sulfate d'aluminium. La concentration moyenne de l'aluminium en rivière est d'environ de 0.24 mg/L avec un éventail de concentrations allant de 0.01 à 2.5 mg/L.

2. Echantillonnage

Parce que l'aluminium a la propriété d'être adsorbé par les parois du flacon plastique, l'échantillon doit être acidifié par addition de 1.5 ml de HNO_3 concentré par litre avant son stockage. Une seconde adjonction s'imposera si le pH n'est pas descendu au dessous de 2. Si l'on veut exclusivement doser la quantité d'aluminium soluble, la filtration d'une portion d'échantillon non acidifié à travers une membrane filtrante à pores de 0.45 μm s'impose. Les premiers 50 ml de l'eau filtrée seront abandonnés et le reste sera utilisé, après acidification, pour l'analyse. L'utilisation de papier filtre, de coton absorbant, ou de laine de verre pour la filtration est déconseillée car ces matériaux absorbent la plus grande partie de l'aluminium soluble.

Chrome

1. Généralités

La concentration en chrome dans les eaux naturelles est généralement très faible. Une enquête américaine a permis d'observer qu'une majorité d'échantillons avait des concentrations de 1 à 112 $\mu\text{g/L}$. La concentration moyenne était de 14 $\mu\text{g/L}$. La

concentration de chrome dans l'eau de mer est très faible de l'ordre de 0.04 à 3 µg/L. La présence de concentrations élevées peut provenir d'activités industrielles et minières. Les composés de chromate sont habituellement utilisés dans les eaux de refroidissement pour freiner la corrosion. Le chrome dans les eaux de consommation est généralement présent sous forme hexavalent. Aux U.S.A., la norme veut que 0.05 mg/L de chrome hexavalent soit la concentration maximale permise dans les eaux de boisson, elle correspond également à la valeur adoptée par la Norme Européenne de l'O.M.S. pour l'eau de consommation. Une diminution du pH en présence de matières oxydables, telles que les matières organiques dissoutes, peut entraîner la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent.

2. Echantillonnage

L'échantillonnage du chrome requiert des flacons en polyéthylène, et demande une acidification immédiate afin d'éviter les pertes en chrome par adsorption par les parois du flacon. L'acidification s'effectue par addition de 1.5 ml de HNO₃ par litre d'échantillon. Si la valeur 2 du pH n'est pas atteinte, une seconde adjonction d'acide s'impose.

Fer

1. Généralités

Le fer est abondant dans l'écorce terrestre, mais se trouve généralement en concentration faible dans les eaux de surface. La forme et la solubilité du fer sont dépendantes du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de l'eau. Le fer se trouve habituellement dans un état d'oxydation de +2 et +3. Dans un milieu réducteur, le fer ferreux (+2) est relativement soluble. En augmentant le potentiel redox de l'eau, le fer ferreux se transforme rapidement en fer ferrique (+3) qui est hydrolysé et précipite sous forme d'hydroxyde de fer fortement insoluble. Par conséquent, le fer ferrique n'est présent en solution qu'à des valeurs de pH inférieures à 3. La présence de complexes organiques ou minéraux dans les eaux naturelles augmente la solubilité de tous les ions ferreux et ferriques.

Les eaux de surface dont le pH varie entre 6 et 9 contiennent rarement plus de 1 mg/L de fer dissous. Cependant, l'eau de subsurface, à l'abri des conditions d'oxydation atmosphérique, au contact des minéraux contenant du fer, peut facilement contenir une grande quantité de fer ferreux. Les eaux souterraines, par exemple, en contact avec des effluents d'industries minières ont des concentrations élevées en fer, de l'ordre de plusieurs centaines de mg/Litre.

La formation d'hydroxyde de fer dans une eau lui confère une couleur désagréable. Ce précipité ferrique est à l'origine de la coloration orange qui se retrouve sur le linge, la nourriture, les ustensiles de cuisine et sur la plomberie. De plus, les particules colloïdales du précipité ferrique confèrent à l'eau une couleur jaune-orange uniforme, très rebutante. Cette coloration est associée à un goût et une odeur qui rendent l'eau inutilisable pour les besoins domestiques lorsque la teneur dépasse les 0.3 mg/Litre. Puisque les composés de fer sont utilisés intensivement dans le traitement de l'eau, l'O.M.S. (1984) a proposé la valeur limite de 0.3 mg/Litre pour l'eau de boisson.

2. Echantillonnage

Pendant le prélèvement et le stockage, le fer en solution peut subir des changements de degré d'oxydation et donc précipiter sur les parois des flacons ou encore se combiner partiellement avec les matières en suspension. Pour les mesures de fer total, la précipitation est évitée grâce à l'addition de 1.5 ml de HNO₃ concentré par litre d'échantillon et cela immédiatement après le prélèvement. Si la valeur de pH 2 n'est pas atteinte, une seconde addition d'acide s'impose.

Mercuré soluble

1. Généralités

Le mercure n'est pas un élément abondant dans la croûte terrestre. Les estimations de sa concentration sont modérément fiables. On estime que la croûte terrestre en contient 80 µg/kg. Cette donnée, ainsi que d'autres facteurs, portent à croire que, dans le monde entier, les concentrations de mercure soluble dans les eaux naturelles sont généralement faibles, ce qui contribue à créer un faux sentiment de sécurité vis à vis des rejets de mercure dans l'environnement. Certains cas d'empoisonnement par le mercure ont reçu une forte publicité, ce qui a stimulé les recherches sur l'élucidation de la chimie complexe du mercure et de ses composés dans les systèmes naturels. Il a été démontré que des concentrations assez faibles de mercure pouvaient être dangereuses si un flux élevé circule dans le système aqueux. L'accumulation du mercure dans les sédiments et les tissus biologiques, ainsi que les transformations subséquentes des différentes formes du mercure, ont d'importantes répercussions sur la santé humaine.

De fortes concentrations de mercure ont été observées dans certaines régions du monde, elles sont principalement reliées à des dépôts spécifiques de minéraux riches en mercure. Les fortes concentrations de mercure sont plus communément liées à des activités anthropiques. Autrefois, les plus importantes sources de rejet de mercure étaient les usines de chlore et de soude utilisant des cellules électrolytiques à cathode en mercure liquide. De nombreux pays ont demandé que ce procédé soit modifié afin de diminuer les quantités de mercure rejetées. Les industries grandes consommatrices de mercure sont les industries électroniques et électriques, les industries des explosifs, de la photographie, des pesticides, des agents de conservation et des catalyseurs chimiques et pétrochimiques, ainsi que les utilisateurs des produits ou matières mentionnés ci-dessus.

2. Echantillonnage

Sauf si les échantillons paraissent être tout à fait exempts de matière en suspension, ils doivent être filtrés au moment du prélèvement sur membrane filtrante, à pores de 0.45 µm, nettoyée au préalable. Cette membrane peut être conservée pour le dosage du mercure en suspension ou un deuxième échantillon peut être prélevé pour le dosage du mercure total. Bien qu'on s'interroge encore sur les mécanismes de ces pertes, il est bien connu que de fortes pertes de mercure se produisent, en l'absence d'acide, dans les récipients de verre ou de polyéthylène conservés pendant un certain temps. Il est généralement recommandé de faire les prélèvements dans des flacons en polyéthylène propres et de fixer l'échantillon avec de l'acide nitrique HNO₃ à une concentration finale de 0.5 à 1 pour cent. Le dosage doit être fait dans les sept jours qui suivent le prélèvement. Pour un dosage par la méthode SAA à vapeur froide, les échantillons acidifiés peuvent être conservés pendant 30 jours par addition de K₂Cr₂O₇ jusqu'à une concentration de 0.05 %.

Mercure total

1. Généralités

Comme on l'a vu dans le dosage du mercure soluble, la plus grande partie de ce métal en milieu aqueux est sous forme particulaire plutôt que sous forme soluble. C'est pourquoi il est conseillé de doser de préférence le mercure total sans filtrer l'échantillon.

2. Echantillonnage

Les échantillons doivent être prélevés dans des flacons en polyéthylène propres puis fixés à l'acide nitrique HNO₃ concentré (concentration finale de 0.5 à 1 pour cent). Le dosage doit être fait dans les sept jours mais les échantillons acidifiés peuvent être conservés plus longtemps par addition de K₂Cr₂O₇ (jusqu'à 0.05 pour cent).

Manganèse

1. Généralités

Le manganèse est un élément relativement commun dans les roches et les sols où il se présente sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde dans des états d'oxydation (II), (III) ou (IV). Ces composés absorbent fortement les autres cations métalliques et, comme les oxydes de fer, jouent un grand rôle dans le contrôle des concentrations de nombreux métaux présents à l'état de trace dans les eaux naturelles. Le manganèse dissous dans les eaux naturelles est divalent. La solubilité du Mn est entièrement dépendante de la valeur du pH et du potentiel redox. Dans les milieux anoxiques où le pH est proche de la neutralité, la concentration en manganèse dissous augmente considérablement, mais une variation même très faible du pH et du potentiel redox entraînera automatiquement son oxydation et sa précipitation. La concentration moyenne de manganèse en rivière est d'environ 12 µg/Litre, avec une échelle des teneurs allant de 1 µg/L à 130 µg/L.

Des teneurs de Mn supérieures à 0.15 mg/L dans l'eau colorent les conduites de distribution ainsi que le linge. De très fortes teneurs en manganèse confèrent un goût très fort et désagréable aux boissons. Sa présence jumelée avec celle du fer dans l'eau de consommation entraîne l'apparition d'un dépôt dans le système de distribution. Même à une concentration constante de 0.05 mg/L, le manganèse déposera un précipité noir dans les canalisations. De plus, sa présence en concentrations faibles et constantes, rend les conduites de distribution inutilisables à certaines applications industrielles telles que la teinture du textile, la restauration, la distillation et la fermentation, le papier, le plastique ainsi que l'industrie photographique. La norme de concentration du Mn a été fixée par l'O.M.S. à 0.1 mg/L en ce qui concerne les eaux d'usage domestique.

Nickel

Situé au 23^{ème} rang dans l'échelle d'abondance dans la croûte terrestre, le nickel se trouve le plus souvent combiné au soufre, à l'arsenic et à l'antimoine. Il provient principalement de l'altération des roches et des minéraux mais également des activités anthropiques surtout de la combustion de carburant fossile et des activités minières.

Le nickel est présente dans l'eau comme un sel relativement soluble associé aux matières en suspension et combiné aux constituants organiques. En condition anaérobie et en présence de soufre, des sulfures insolubles se forment. Cependant, en milieu anaérobie, à pH < 9, le nickel se combinera avec des des hydroxydes, des carbonates, des sulfates et complexants organiques.

Le nickel est absent dans la plupart des eaux souterraines et sa concentration normale dans les eaux de surface est de l'ordre de quelques µg/Litre. L'O.M.S. recommande une sévère restriction quant à l'utilisation d'eau d'irrigation contenant des concentrations de 2.0 mg/L de nickel.

Plomb

Le plomb est un élément relativement peu abondant dans la croûte terrestre, mais il est fortement disséminé en faibles concentrations dans les roches et les sols sédimentaires non contaminés. Sa concentration n'est que de 0.03 µg/L dans l'eau de mer non contaminée, mais en surface ou près des rives, cette concentration peut atteindre jusqu'à 10 fois cette valeur. Les concentrations en plomb sont généralement beaucoup plus fortes dans l'eau douce. Au cours d'une étude effectuée sur 727 échantillons, des

concentrations de plomb comprises entre 1 et 50 µg/L ont été observées dans environ 63 pour cent des cas; cette concentration dépassait 50 µg/L dans trois échantillons seulement.

Les fortes concentrations en plomb résultent de sa présence dans l'atmosphère provenant de la combustion d'essence au plomb et des opérations d'affinage des minerais. Les effluents industriels, miniers ou de fonderies peuvent en contenir des quantités relativement considérables. De nombreux sels de plomb d'usage courant sont solubles dans l'eau. L'acétate de plomb est utilisé en imprimerie et en teinture. Le chlorure et le sulfate de plomb entrent dans la composition de certains explosifs. De plus, le plomb contenu dans l'eau potable peut aussi provenir des canalisations en plomb ou en plastique à stabilisants à base de plomb.

Bien que les produits alimentaires et l'air en contiennent de plus fortes concentrations, l'O.M.S. a établi à 0.1 mg/Litre la valeur limite de plomb dans les eaux de boisson. Cet élément est toxique pour les organismes aquatiques, mais son degré de toxicité est très variable et dépend des caractéristiques de qualité de l'eau et des espèces considérées.

Zinc

Le zinc est abondant dans les roches et minerais mais il est présent dans les eaux naturelles seulement comme constituant mineur ceci en raison de la faible solubilité de son ion métal à l'état libre et de son oxyde. Il se trouve essentiellement à l'état de trace dans la plupart des eaux de surface et souterraines alcalines. Sa concentration est plus élevée dans les eaux acides. La principale industrie consommatrice de zinc est la galvanisation, cet élément rentre dans la composition des conduites galvanisées des eaux domestiques. Une autre utilisation importante du zinc réside dans la préparation des alliages comme le laiton et le bronze. Sa concentration moyenne dans les eaux de surface est d'environ 10 µg/L, avec une échelle de variation allant de 0.2 µg/L à 1 mg/L.

Le zinc est un élément essentiel de l'alimentation humaine. Les besoins journaliers vont de 4 à 10 mg en fonction de l'âge et du sexe. La nourriture fournit la part la plus importante. Une ingestion à long terme d'une quantité considérable de zinc (supérieure à la quantité normale) n'entraîne aucune affection grave. La valeur limite de zinc recommandée dans les eaux de boisson est donc fondée sur des considérations esthétiques. En effet, les eaux contenant plus de 5 mg/L ont un effet astringent fortement désagréable et peuvent devenir opalescentes, développant un film grisâtre lors de l'ébullition. Bien que l'eau de boisson montre rarement une concentration en zinc supérieure à 0.1 mg/L, les teneurs de l'eau du robinet peuvent considérablement s'accroître en raison du relargage de zinc par les matériaux de plomberie. L'O.M.S. a établi la valeur limite dans l'eau de boisson à 5 mg/L pour des raisons gustatives. Le zinc est toxique pour les organismes aquatiques mais son degré de toxicité est très variable et dépend autant de la qualité de l'eau que des caractéristiques des espèces étudiées.

Cadmium

La chimie du cadmium est semblable à celles du plomb et du zinc. Le métal se trouve dans la nature principalement sous forme de sulfure et comme impureté dans les minerais de zinc et de plomb. Il est beaucoup moins abondant que le zinc. Il peut être rejeté dans les eaux superficielles par les entreprises d'extraction et d'affinage de minerais, dans les eaux résiduelles des usines de galvanoplastie et d'industries chimiques de textiles et de teintures. On a trouvé dans les eaux souterraines des concentrations en cadmium atteignant 3.2 mg/L, provenant de la percolation du cadmium rejeté par des usines de galvanoplastie. Les canalisations en métal ou en plastique constituent également d'autres sources potentielles de cadmium dans les eaux. Sans apport anthropique, la concentration en cadmium dans les eaux superficielles est probablement inférieure à 1 µg/L.

Le cadmium est toxique pour l'être humain. Administré à faible dose, il peut être nuisible pour les organes reproducteurs et se concentre dans les reins. Certaines études portent à croire que le cadmium peut causer le cancer de la prostate chez les humains. Une maladie spécifique connue sous le nom de "itai-itai" a été observée au Japon. Le cadmium rejeté par un complexe minier contaminait l'eau des rizières. L'O.M.S. (1984) a fixé à 5 µg/L la concentration maximale pour le cadmium dans l'eau potable.

On a constaté que les poissons et certains invertébrés étaient sensibles à de très faibles concentrations de cadmium dans l'eau. Les salmonidés et les cladocères comptent parmi les plus sensibles des organismes étudiés. De plus, en raison de la bioaccumulation de cet élément, certains organismes comestibles peuvent devenir dangereux pour le dernier maillon de la chaîne alimentaire. C'est pourquoi l'U.S. Environmental Protection Agency (1976) recommande que la concentration de cadmium ne dépasse pas de très faibles valeurs comprises entre 0.5 µg/L dans l'eau douce (non calcaire), pour la protection des cladocères et des salmonidés, et 12 µg/L dans l'eau dure (calcaire), pour la protection des organismes aquatiques moins sensibles.

Cuivre

Le cuivre est largement disséminé dans la nature à l'état de trace mais, en raison de sa faible solubilité à l'état minéral et de sa sorption par les fractions solides, on le retrouve en faible quantité dans les eaux naturelles. L'équilibre cuivre-oxyde de cuivre ou minéraux hydrocarbonatés limite la concentration du cuivre non complexé dans les eaux aérées à environ 64 µg/L à pH 7 et à environ un dixième de cette valeur à pH 8. En présence de sulfure, le cuivre sera moins soluble en milieu anoxique. De fortes concentrations en cuivre sont généralement attribuées à la corrosion des canalisations, aux rejets industriels, ou particulièrement dans les réservoirs, à l'utilisation de sulfate de cuivre comme algicide.

Le cuivre est un élément essentiel dans l'alimentation de l'homme, de l'animal et du végétal. Il participe au fonctionnement de plusieurs enzymes et est nécessaire dans le processus de biosynthèse de la chlorophylle. De très fortes teneurs en cuivre sont toxiques pour l'organisme mais les réactions sont variables selon les espèces. Les algues et les mollusques sont très sensibles à la quantité de cuivre présente dans l'eau. Pour la protection de ces organismes, la valeur maximale fixée est de 10 µg/L dans les eaux douces.

La présence de cuivre dans les conduites d'eau, bien qu'elle ne soit pas considérée comme un danger pour la santé, est un inconvénient pour différents travaux domestiques. Cette présence dans les canalisations augmente la corrosion des raccords en acier et en fer galvanisé. A des teneurs supérieures à 4 mg/L, le cuivre colore l'eau et lui confère une saveur amère très désagréable. La coloration du linge et de la plomberie a lieu lorsque la concentration en cuivre dépasse 1mg/L. Cet élément est très utilisé pour la plomberie des maisons, par conséquent la teneur en cuivre de l'eau du robinet est largement supérieure à la teneur de cette même eau à son entrée dans le système de distribution. Afin d'éviter les inconvénients domestiques du cuivre, la valeur guide est fixée à 1 mg/L.

Echantillonnage - Mn, Pb, Zn, Cd, Cu, Ni

Le manganèse, le plomb, le zinc, le cadmium, le cuivre, le nickel sont des éléments capables d'être adsorbé par les parois du flacon, l'échantillon doit donc être acidifié avant son stockage dans un flacon plastique par l'addition de 1.5 ml de HNO₃ concentré par litre d'échantillon. Si le pH reste supérieur à 2 après une première acidification, il faudra procéder à une seconde addition de HNO₃. Si seule la fraction soluble est à analyser, les échantillons seront filtrés sur membrane à pores de 0.45 µm dès que possible après le prélèvement. L'eau filtrée sera ensuite acidifiée.

Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique est fondée sur le principe suivant: les éléments métalliques à l'état fondamental absorbent les radiations de même longueur d'onde que celles qu'ils émettent à l'état excité. Quand la radiation provenant de l'élément excité considéré passe à travers la flamme contenant des atomes du même élément à l'état fondamental (échantillon), l'intensité de la radiation transmise diminuera proportionnellement à la quantité d'éléments à l'état fondamental dans la flamme. Les lampes utilisées pour produire le faisceau lumineux sont des lampes à cathodes creuses constituées de l'élément à doser et remplies d'un gaz inerte généralement du néon ou de l'argon sous basse pression. Lors de la mise sous tension, ces lampes émettent en même temps le spectre de l'élément désiré ainsi que celui du gaz de remplissage. Les atomes du métal à mesurer sont placés dans le faisceau de la lampe à cathode creuse par aspiration de l'échantillon dans une flamme. L'élément à doser se trouve ainsi dissocié de ses liaisons chimiques et placé à l'état fondamental de non excitation et de non ionisation. L'élément est donc capable d'absorber la raie provenant de la source lumineuse. La quantité de radiations absorbées dans la flamme est proportionnelle à la concentration de l'élément présent dans l'échantillon. Un monochromateur permet d'isoler la radiation caractéristique de l'élément provenant de la cathode et un détecteur photosensible mesure l'énergie de la radiation transmise.

La méthode d'analyse la plus simple est l'aspiration directe de l'échantillon liquide dans le mécanisme atomiseur-brûleur, mais elle peut comporter des limites de détection ou des interférences qui nécessitent un traitement préliminaire pour augmenter la concentration ou séparer l'élément à doser des espèces interférentes. Une des méthodes les plus communément utilisées à cet effet consiste à former un complexe et à extraire sélectivement un ou plusieurs éléments dans un solvant non miscible. Cette extraction peut être fortement sélective comme l'extraction dans la méthylisobutylcétone (MIBC) des complexes de l'aluminium ou du béryllium avec l'hydroxy-8 quinoléine, ou moins sélective comme l'extraction par la MIBC des complexes de cadmium, chrome, cobalt, cuivre, fer, plomb et argent formés avec le pyrrolidinedithiocarbamate. Une technique permettant d'atteindre des limites de détection plus basses consiste à atomiser une microprise d'échantillon (quelques microlitres) dans un microfour en graphite chauffé électriquement et placé dans le faisceau de la lampe à cathode creuse. C'est la méthode dite SAA au four graphite.

Méthodes spécifiques

(i) Alcalin et alcalino-terreux - Na, K, Ca, Mg:

La méthode idéale est la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) par aspiration directe dans la flamme air-acétylène (Standard Methods, 1989, APHA). Une autre méthode pour le dosage de Ca et Mg est la titration EDTA (Standard Methods, 1989, APHA).

(ii) Métaux à l'état de trace:

Aluminium

- SAA par aspiration directe dans la flamme protoxyde d'azote - acétylène. Dans le cas de faibles concentrations en aluminium: complexation par l'hydroxy-8 quinoléine, puis extraction à la MIBC et enfin aspiration dans une flamme protoxyde d'azote - acétylène ou utilisation d'un four graphite (Standard Methods, 1989, APHA).

- Méthode colorimétrique à l'ériochrome cyanine R coloré (Standard Methods, 1989, APHA) ne demandant que du matériel simple.
- Méthode colorimétrique au pyrocatéchol violet, technique d'analyse très sensible, qui utilise la technique en flux par une injection (FIA = Flow Injection Analysis) ou la technique d'analyse en flux continu « bullé » (CFA = Continuous Flow Analysis) (Standard Methods, 1989, APHA).

Chrome

- SAA par aspiration directe dans la flamme air-acétylène. Dans le cas de faibles concentrations, complexation par le dithiocarbamate de pyrrolidine d'ammonium (ADPC) suivie d'une extraction à la MIBC et d'une aspiration dans la flamme air-acétylène ou utilisation d'un four graphite (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode colorimétrique au diphenylcarbazide en solution acide. C'est la méthode la plus utilisée pour la mesure du chrome hexavalent dans les eaux naturelles ou traitées afin de les rendre potables (Standard Methods, 1989, APHA).

Fer

- SAA par aspiration directe dans une flamme air-acétylène. Dans le cas de faibles concentrations, complexation par l'ADPC et extraction à la MIBC puis aspiration dans une flamme air-acétylène ou utilisation d'un four graphite (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode colorimétrique avec la 1,10-phénanthroline (Standard Methods, 1989, APHA).

Mercure soluble

- La SAA sans flamme (méthode à la vapeur froide) est la méthode la plus appropriée pour tous les échantillons. Les composés organomercurels d'un échantillon sont oxydés en mercure minéral à haute température en présence d'acide sulfurique, de permanganate de potassium et de peroxydisulfate de potassium. Les ions mercuriques sont alors réduits grâce à du chlorure stanneux en mercure élémentaire dans une solution de sulfate d'hydroxylamine et de chlorure de sodium. Un courant gazeux barbotant dans la solution va alors entraîner la vapeur de mercure, à froid, jusque dans la cellule d'absorption située dans le faisceau de la lampe à mercure (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode colorimétrique à la dithizone. Elle est utilisée pour l'analyse des eaux de consommation dans le cas de fortes concentrations en mercure ($> 2 \mu\text{g/L}$) (Standard Methods, 1989, APHA).

Mercure total

- Permanganate chauffé - oxydation au peroxydisulfate (Standard Methods, 1989, APHA).

Le mercure total peut être déterminé en suivant la même procédure que pour le mercure soluble.

Manganèse

- SAA par aspiration directe dans une flamme air-acétylène. Dans le cas de faibles concentrations, complexation par l'ADPC et extraction à la MIBC puis aspiration dans une flamme air-acétylène ou utilisation d'un four graphite (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode colorimétrique au persulfate (Standard Methods, 1989, APHA).

Plomb

- SAA par aspiration directe dans une flamme air-acétylène. Dans le cas de faibles concentrations, complexation par l'ADPC et extraction à la MIBC puis aspiration dans une flamme air-acétylène ou utilisation d'un four graphite (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode colorimétrique à la dithizone (Standard Methods, 1989, APHA).

Zinc

- SAA par aspiration directe dans une flamme air-acétylène. Dans le cas de faibles concentrations ($< 10 \mu\text{g/L}$), complexation par l'ADPC et extraction à la MIBC puis aspiration dans une flamme air-acétylène (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode colorimétrique au Zincon (Standard Methods, 1989, APHA).

Cadmium

- SAA par aspiration directe dans une flamme air-acétylène. Dans le cas de faibles concentrations, complexation par l'ADPC et extraction à la MIBC puis aspiration dans une flamme air-acétylène ou utilisation d'un four graphite (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode colorimétrique à la dithizone (Standard Methods, 1989, APHA).

Cuivre

- SAA par aspiration directe dans une flamme air-acétylène. Dans le cas de faibles concentrations, complexation par l'ADPC et extraction à la MIBC puis aspiration dans une flamme air-acétylène ou utilisation d'un four graphite (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode colorimétrique à la néocuproïne et à la bathocuproïne (Standard Methods, 1989, APHA).

4.0 ELEMENTS NON METALLIQUES

Alcalinité

1. Généralités

L'alcalinité d'une eau naturelle ou traitée est la capacité de certains de ses composants à accepter des protons (pour neutraliser une quantité équivalente d'acide fort). Ces composants peuvent être, par exemple, des ions et des anions hydroxydes d'un acide faible comme les ions bicarbonate, carbonate, phosphate et silicate. La quantité équivalente d'un acide fort nécessaire pour neutraliser ces ions donne l'alcalinité totale (T). L'alcalinité est exprimée en mg/L de CaCO₃.

L'alcalinité d'un grand nombre d'eaux naturelles ou traitées n'est due qu'aux bicarbonates de calcium et de magnésium. Le pH de ces eaux n'est pas supérieur à 8.3. Leur alcalinité totale est pratiquement identique à leur dureté en carbonate. Les eaux dont le pH est supérieur à 8.3 contiennent, outre des bicarbonates, des carbonates et quelquefois des hydroxydes (OH⁻). La fraction alcaline équivalente à la quantité d'acide nécessaire pour abaisser la valeur du pH de l'échantillon à 8.3 est appelée alcalinité à la phénolphthaléine (P). Cette fraction provient des hydroxydes, si celui-ci est présent, et de la moitié du carbonate (le pH de 8.3 est approximativement celui d'une solution diluée de bicarbonate sans CO₂ équilibrant)

L'alcalinité est dosée afin de déterminer les quantités de produits chimiques nécessaires pour le traitement des eaux d'alimentation. La connaissance de l'excès d'alcalinité dû à la concentration en alcalino-terreux est essentiel pour déterminer si une eau convient pour l'irrigation.

2. Méthodes

L'alcalinité est dosée en titrant l'échantillon par une solution étalon d'acide minéral fort (Standard Methods, 1989, APHA). La méthode visuelle à l'indicateur, simple et rapide, convient pour contrôler l'alcalinité et pour les applications ordinaires. Le titrage électrométrique est le mode opératoire de choix pour des dosages plus précis et il est également utilisé lorsque la couleur, la turbidité ou les matières en suspension d'un échantillon interfèrent avec le dosage par la méthode à l'indicateur. On utilise également cette méthode pour doser les alcalinités faibles (inférieures à environ 10 mg/L).

Le titrage jusqu'au point de virage à pH 8.3 détermine l'alcalinité à la phénolphthaléine et celui jusqu'au point de virage à pH 4.5 l'alcalinité totale. Le pH jusqu'auquel il faut titrer l'alcalinité totale est situé entre 4 et 5. Il dépend théoriquement de la valeur de l'alcalinité et de celle du dioxyde de carbone libre. Pour la plupart des utilisations, le point de virage à pH 4.5 (indiqué par le méthyl-orange) donne des résultats suffisamment précis. Toutefois pour des dosages encore plus précis, le pH doit être de 5.1 pour une alcalinité de 30 mg/L, de 4.8 pour une alcalinité de 150 mg/L, et de 4.5 pour une alcalinité de 500 mg/L. Le méthyl-orange est utilisé pour des pH faibles tandis qu'un indicateur mixte (préparé à partir de vert de bromocrésol et de rouge de méthyle) est recommandé pour les fortes valeurs de pH.

Le titrage doit, si possible, être réalisé sur le site d'échantillonnage, sinon le flacon doit être complètement rempli et l'alcalinité dosée dans les 24 heures suivant le prélèvement.

Arsenic

1. Généralités

L'arsenic est un poison et sa forte toxicité est effective après l'ingestion de 100 mg seulement de cet élément. Une toxicité chronique peut provenir de prises régulières de faibles concentrations. L'arsenic n'est pas géologiquement rare; il est présent dans les eaux naturelles sous forme d'arsenate (AsO₄³⁻) et d'arsénite (AsO₂⁻). On peut également le retrouver dans la composition des eaux résiduelles industrielles ou dans la composition des insecticides.

2. Echantillonnage

L'échantillon doit être contenu dans un flacon en polyéthylène et acidifié avec de l'acide sulfurique concentré (2 ml/L) si le dosage n'est pas immédiat. L'acide nitrique interfère dans le dosage de l'arsenic.

3. Méthodes

Deux méthodes analytiques pour la détermination de l'arsenic minéral sont proposées:

- Méthode colorimétrique au diéthylthiocarbamate d'argent: L'arsenic minéral est réduit, en solution acide, en arsine (AsH_3) par du zinc. L'arsine traverse un épurateur constitué d'un tube contenant de la laine de verre imprégnée d'une solution d'acétate de plomb et déposé dans un barboteur contenant du diéthylthiocarbamate d'argent dissous dans de la pyridine. L'arsine réagit alors avec le composé d'argent pour former un composé rouge qui sera mesuré par photométrie (Standard Methods, 1989, APHA).
- Méthode par absorption atomique avec génération d'hydrure: L'arsenic est instantanément converti en arsine par un réactif au borohydrure de sodium en milieu acide. L'hydrure volatil est alors entraîné continuellement par un gaz vecteur (argon ou azote) dans l'atomiseur du spectromètre d'absorption atomique où il est converti en atomes libres gazeux. L'agent réducteur au borohydrure de sodium, permet une production rapide de AsH_3 dans la cellule de réaction qui minimise la dilution des hydrures par le gaz vecteur et permet une bonne sensibilité et des mesures rapides de l'arsenic (Standard Methods, 1989, APHA).

Bore

1. Généralités

Dans la plupart des eaux naturelles, le bore est rarement présent en quantité supérieure à 1 mg/L, mais le plus souvent en faibles concentrations qui sont d'ailleurs dommageables pour certaines productions agricoles dont celles des agrumes, des noix et des haricots. Les eaux présentant des teneurs supérieures à 2 mg/L ont des effets très néfastes sur les cultures les plus communes. L'eau souterraine contient des teneurs élevées en bore, particulièrement les aquifères en contact avec des roches ignées ou des roches sédimentaires contenant du bore. La concentration d'une eau peut augmenter lors du contact avec des eaux résiduaires industrielles. L'utilisation d'acide borique et de sels de bore dans les produits de lavage contribue également à l'augmentation des concentrations.

L'ingestion de bore à des concentrations semblables à celles contenues dans les eaux naturelles n'a pas d'effets néfastes pour l'homme. Par contre, de fortes concentrations peuvent entraîner des troubles du système nerveux. La maladie connue sous le nom de borisme est le résultat d'une consommation prolongée de bore.

2. Echantillonnage

Beaucoup de types de verre contiennent du bore et par conséquent leur utilisation est à éviter pour l'échantillonnage. Les flacons en polyéthylène ou alcalin-résistant, ou encore de la verrerie exempt de bore sont conseillés.

3. Méthodes

Trois méthodes de dosage du bore dans les eaux naturelles sont décrites:

- Méthode colorimétrique à la curcumine: Cette méthode s'applique aux eaux contenant de 0.10 à 1.00 mg/L de bore. L'échantillon d'eau est tout d'abord acidifié et évaporé en présence de curcumine formant un produit de couleur rouge appelé rosacyanine. Ce dernier est placé dans de l'éthanol et sa couleur est comparée à une gamme étalon avec un spectrophotomètre.
- Méthode colorimétrique à l'azométhine H: Cette méthode s'applique aux eaux contenant de 0.04 à 4.00 mg/L de B. Le bore dissous et l'azométhine H forment un complexe jaune au sein de l'échantillon.
- Méthode colorimétrique au carmin: Cette méthode s'applique à des concentrations en bore allant de 1.0 à 10.0 mg/L. En présence de bore, la solution de carmin ou acide carminique, en milieu acide (acide sulfurique concentré) passe de la couleur rouge vif à un rouge bleuâtre ou à un bleu, selon la concentration du bore présent.

Chlorure

1. Généralités

L'anion chlorure est généralement présent dans les eaux naturelles. Les concentrations sont extrêmement variées et liées principalement à la nature des terrains traversés. Toutefois une forte teneur en chlorure peut indiquer une pollution par des eaux d'égouts ou par certaines eaux résiduaires industrielles ou encore par une intrusion d'eau de mer ou d'eau saline. Le goût de sel

produit par le chlorure dépend de la composition chimique de l'eau. Il est possible de détecter des concentrations de 250 mg/L de chlorure dans certaines eaux qui contiennent des ions sodium. D'autre part, il est possible que des eaux qui en contiennent 1000 mg/L n'aient pas le goût de sel lorsque les ions calcium et magnésium prédominent. Les eaux à fortes teneur en chlorure ont des effets corrosifs sur les canalisations, les ouvrages métalliques et les matériels agricoles.

2. Echantillonnage

La collecte d'échantillons représentatifs s'effectue dans des flacons propres en plastique ou en verre chimiquement résistant. Il n'est pas nécessaire d'ajouter des agents de conservation aux échantillons à stocker.

3. Méthodes

Trois méthodes de dosage sont indiquées ci-dessous:

- **Méthode au nitrate d'argent:** Elle convient à des eaux relativement claires et dont la concentration en chlorure varie entre 1 et 10 mg/L. Dans cette méthode, le chlorure est dosé en solution neutre ou légèrement alcaline, à l'aide d'une solution étalon de nitrate d'argent et de chromate de potassium utilisée comme indicateur. Le chlorure d'argent est précipité quantitativement avant l'apparition de la coloration rouge du chromate d'argent.
- **Méthode au nitrate mercurique:** Le chlorure est titré avec du nitrate mercurique $Hg(NO_3)_2$ formant un composé soluble de chlorure mercurique légèrement dissocié. A pH situé entre 2.3 et 2.8, le point de virage est décelé à l'aide de la diphénylcarbazone qui forme avec les ions mercuriques en excès un complexe violet. Le point de virage est plus facilement repérable par cette méthode que par celle au nitrate d'argent.
- **Méthode potentiométrique:** Elle s'applique sur les échantillons d'eau colorés ou turbides pour lesquels les points de virage des indicateurs colorés sont difficiles à discerner. Le chlorure est titré avec une solution de nitrate d'argent à l'aide d'un système d'électrode de verre et de chlorure d'argent. On surveille les variations de potentiel entre les deux électrodes. Le point de virage est la valeur qui correspond à la plus grande variation de voltage provoquée par l'ajout de quantités minimales mais constantes de nitrate d'argent.

Fluorure

1. Généralités

Bien que le fluorure soit considéré comme l'un des principaux ions de l'eau de mer, sa concentration 1.3 mg/kg (Salinité = 35 g/kg) est semblable à celle de la plupart des eaux naturelles. Certaines eaux naturelles peuvent, en de rares occasions, contenir jusqu'à 10 mg/L de fluorure; ce sont généralement des eaux souterraines de régions arides. Son utilisation la plus commune, qui implique un ajout de fluor à l'eau potable, est la lutte contre la carie dentaire. Ces additions exigent un contrôle précis des concentrations finales en fluorure (approximativement 1.0 mg/L) car les eaux à fortes teneurs en fluor tachent les dents. La valeur guide déterminée par l'O.M.S., pour l'eau de boisson, est de 1.5 mg/L. L'application locale de cette norme doit prendre en compte les conditions climatiques et la quantité d'eau consommée.

Le fluorure se trouve fréquemment dans certains processus industriels et en conséquences dans leurs eaux résiduaires. Les sources industrielles importantes sont les industries électroniques, du coke, du verre et de la céramique, les usines de pesticides, d'engrais, de traitement de l'acier, de l'aluminium et du verre, et de galvanoplastie. Les concentrations de cet élément dans les effluents peuvent être comprises entre plusieurs centaines et plusieurs milliers de mg/L. Il convient de remarquer que le traitement classique à la chaux, sans dilution, diminue rarement la concentration en fluorure à moins de 8 à 15 mg/L.

2. Echantillonnage

Les bouteilles propres en polyéthylène, empêchant l'évaporation à long terme, sont généralement préférables pour prélever et conserver les échantillons dans lesquels le fluorure doit être dosé. L'emploi de bouteilles en verre ou en Pyrex est déconseillé, mais celles-ci peuvent être utilisées à condition que le pH de l'échantillon ne soit pas maintenu à une valeur trop faible, qu'elles aient été nettoyées de façon appropriée et qu'elles n'aient pas été auparavant en contact avec des solutions à forte concentration de fluorure. Il faut éviter les traitements préliminaires utilisant des teneurs de thiosulfate de sodium supérieures à 100 mg/L.

3. Méthodes

- **-Méthode de référence:** Le fluorure est dosé par méthode potentiométrique grâce à une électrode spécifique en contact avec une électrode de référence et un pH-mètre de graduation étendue. Un compteur sélectif d'ions donne une échelle directe des concentrations pour le fluorure. Cette méthode est applicable sur toutes les eaux naturelles et eaux usées où la concentration en fluorure est supérieure à 0.05 mg/L.
- **-Méthode colorimétrique:** Elle permet de doser le fluorure dans des échantillons d'où il a été, au préalable, séparé des autres constituants non volatiles par transformation en acide fluosilicique ou fluorhydrique suivie d'une distillation. Ce distillat réagit avec du chélate lanthane-alizarine pour former un complexe bleu dont la densité optique est mesurée au

spectrophotomètre à 620 nm. Cette méthode est applicable sur les eaux potables, de surface, et salines de même que sur les eaux résiduaires industrielles et domestiques. La gamme de mesures s'étend de 0.1 à 2.0mg F/L. en cuve de 1 cm, elle qui peut être modifiée en utilisant des cuves de mesures de trajets optique différents.

Ammoniac

1. Généralités

L'ammoniac provient soit d'un composé contenant de l'azote organique et dont on a ôté la fonction amine, soit de l'hydrolyse de l'urée. L'ammoniac est un élément nutritif dont les plantes se nourrissent volontiers. Il participe donc grandement à la production de matière végétale. L'ammoniac est facilement oxydable en nitrite et nitrate en présence d'une quantité suffisante d'oxygène (nitrification). Sous des conditions anaérobies, l'azote organique est converti en ammonium ionisé (NH_4^+) et ammoniac non-ionisé (NH_3). L'ammoniac non-ionisé est toxique pour les poissons en concentration relativement faible. Cependant, il est en équilibre avec les ions NH_4^+ moins toxiques et, dans des conditions de température et de pH de la plupart des eaux naturelles, sa concentration est relativement faible.

La concentration en ammoniac varie de moins de 10 μg d'azote ammoniacal/L dans les eaux de surface et souterraines à plus de 30 mg/L dans les eaux d'égouts.

2. Echantillonnage

Si le dosage ne peut être effectué à la suite du prélèvement, il est préférable de refroidir l'échantillon à 4°C. On peut également le conserver chimiquement en y ajoutant soit 20 à 40 mg de HgCl_2 , soit 1 ml de H_2SO_4 par litre.

L'urée, présente dans les échantillons d'eau d'égout, est hydrolysée par l'uréase normalement présente et la réaction est habituellement complète après décantation des eaux d'égout et oxydation biologique. Dans les eaux d'égout brutes la transformation de l'urée en ammoniac libre peut prendre toute une nuit au laboratoire et que son analyse soit comparable à celle des eaux d'égout décantées.

3. Méthodes

La concentration en ammoniac et la présence d'interférences sont les deux facteurs principaux à prendre en compte dans le choix de la méthode d'analyse. En général, la méthode de détermination directe manuelle concerne essentiellement les eaux de boisson, les eaux de surface relativement peu polluées et les eaux usées ayant subies une dénitrification efficace. Lorsqu'une analyse précise est recommandée et que l'on est en présence d'interférences, une distillation préliminaire est conseillée (Standard Methods, 1989). Après distillation, différentes méthodes de dosage peuvent être utilisées:

- Méthode titrimétrique: Elle est généralement utilisée pour doser l'ammoniac des eaux usées et peut également convenir pour des eaux de surface ou souterraines dont la teneur en N- NH_3 est supérieure à 5 mg/L.
- Méthode colorimétrique au réactif de Nessler: Cette méthode est sensible, en conditions optimales, à des concentrations de 20 μg /L jusqu'à 5 mg/L de N- NH_3 .
- Méthode colorimétrique au phénolate: Elle est sensible à des concentrations de 10 μg /L jusqu'à 500 μg /L de N- NH_3 .

Deux techniques permettent la mesure de la concentration en ammoniac sans distillation préalable. La méthode colorimétrique directe au réactif de Nessler est applicable dans le cas de faibles interférences pour un contrôle rapide de vérification ou pour des estimations routinières. En ce qui concerne la seconde méthode colorimétrique, l'échantillon est chloré en présence d'un tampon de phosphate, l'excès d'hypochlorite est éliminé et l'ammoniac chloré dosé à l'aide de O-tolidine. Cette dernière technique est applicable pour les concentrations d'ammoniac des eaux de surface allant de 1 à 150 μg N- NH_3 /L (Analytical Methods Manual, 1979).

Azote Kjeldahl et Azote organique

1. Généralités

L'azote Kjeldahl correspond à la somme de l'azote ammoniacal et des composés organiques aminés qui sont convertis en bisulfate d'ammonium lors du processus de digestion. La méthode permet la détermination de l'azote dans son état trivalent seulement et ne dose donc pas l'azote sous sa forme azide, azine, azo, hydrazone, nitrate, nitrite, nitrile, nitro, oxime et semi-carbazone.

L'azote organique s'obtient par différence entre l'azote Kjeldahl total et l'azote ammoniacal. Il peut être également déterminé directement par élimination de l'azote ammoniacal avant la digestion.

2. Echantillonnage

Les échantillons doivent être réfrigérés à 4°C et conservés par addition de 2 ml de H₂SO₄ concentré par litre d'échantillon. Ils seront dosés dans les 24 heures suivant le prélèvement sinon la transformation de l'azote organique en azote ammoniacal peut s'opérer.

3. Méthodes

La méthode de Kjeldahl implique une procédure de digestion dans laquelle de l'acide sulfurique, du sulfate de potassium et du sulfate de mercure (catalyseur) sont ajoutés à l'échantillon pour minéraliser l'azote organique en bisulfate d'ammonium. L'azote ammoniacal est ensuite distillé en milieu alcalin et piégé par l'acide borique. Il peut alors être dosé par titration avec de l'acide sulfurique standard en présence d'un indicateur mixte. Cette méthode est applicable sur les eaux de surface, les eaux usées et les eaux salées dans lesquelles la concentration en azote Kjeldahl totale est supérieure à 0.5 mg/L N. Pour des valeurs plus faibles, la méthode de digestion aux ultraviolets décrite dans le manuel des méthodes analytiques (1979) est plus appropriée.

La seconde méthode est fondée sur la minéralisation des matières organiques en milieu acide suivi d'un dosage spectrophotométrique au bleu d'indophénol (Guide Pratique GEMS/EAU, 1987).

Nitrate

1. Généralités

Le nitrate, forme la plus fortement oxydée des composés de l'azote, est communément présent dans les eaux naturelles car il est le produit final de la décomposition aérobie de la matière organique azotée. Les principales sources de nitrate sont les engrais chimiques provenant des terres cultivées, des eaux drainées des parcs d'embranchement, des eaux usées domestiques et de certaines eaux résiduaires industrielles.

La détermination du nitrate aide à suivre caractère oxydé ou réduit et le degré d'oxydation dans les rivières, les eaux souterraines traversant les différentes couches du sous-sol, dans les processus biologiques et le traitement poussé des eaux usées. Les eaux naturelles non polluées ne contiennent habituellement que des quantités minimes de nitrate. Des concentrations excessives dans l'eau de consommation sont considérées comme dangereuses pour les enfants: les nitrates sont réduits en nitrites dans leurs voies intestinales, ce qui peut causer des cas méthémoglobinémie. Dans les eaux superficielles, il constitue une matière nutritive absorbée par les végétaux et convertie en protéines intracellulaires. La prolifération des végétaux, et spécialement des algues, peut être une cause d'eutrophisation préjudiciable. La mort et la décomposition ultérieures des végétaux conduit à une pollution secondaire

2. Echantillonnage

Afin d'éviter toute modification de l'équilibre de l'azote par l'activité biologique, effectuer le dosage du nitrate immédiatement après l'échantillonnage. S'il est nécessaire d'attendre, conserver les échantillons à une température à peine supérieure au point de congélation, avec ou sans agent de conservation comme le H₂SO₄ (à raison de 0.8 mg de H₂SO₄ /L, densité 1.84) ou le HgCl₂ (à raison de 40 mg de mercure à l'état de chlorure mercurique par litre d'échantillon). Si on utilise un conservateur acide, neutraliser l'échantillon à environ pH 7 immédiatement avant de commencer le dosage.

3. Méthodes

Le dosage du nitrate est assez difficile du fait de procédures relativement complexes, de la présence probable de nombreuses interférences et du fait que certaines méthodes analytiques ne s'appliquent que dans un certain domaine de concentration. Par conséquent, plusieurs méthodes sont présentées couvrant une vaste plage de concentration en N-NO₃. L'analyste doit donc sélectionner la méthode la plus appropriée au type d'échantillon à analyser, en fonction de l'équipement dont il dispose. La première méthode décrite ici permet de doser en même temps les nitrates et les nitrites.

- Méthode par réduction du cadmium: Cette méthode utilise des granules de cadmium ou de cadmium-cuivré pour réduire le nitrate en nitrite. Les nitrites produits ainsi que ceux d'origine réagissent avec du sulfanilamide pour former un composé diazoïque. L'échantillon diazoté est soumis à la réaction copulation avec le dichlorhydrate de N-1 naphthyléthylènediamine afin de former un colorant azoïque. La densité optique du colorant azoïque, proportionnelle à la concentration en nitrate, est alors mesurée par spectrophotométrie. Des concentrations séparées de nitrate et de nitrite peuvent être obtenues en ré-effectuant la procédure sans la réduction au cadmium. Cette méthode est utilisée pour les eaux de surface, souterraines et résiduaires où la concentration en NO₃ est comprise entre 0.005 et 2.0 mg/L N.
- Méthode colorimétrique à la brucine: Elle mesure le complexe jaune produit par réaction des nitrates sur la brucine (Guide Pratique GEMS/EAU, 1987).

- Méthode à l'acide chromotropique: Cette méthode est fondée sur la formation d'une coloration jaune par réaction des nitrates sur de l'acide chromotropique (acide 1,8- dihydroxynaphtalène -3,6- disulfonique) mesurée au spectrophotomètre (Guide Pratique GEMS/EAU, 1987).
- Méthode à l'alliage de Devarda: Cette méthode implique une réduction des nitrates en ammoniac par l'hydrogène naissant de l'alliage de Devarda (59% Al, 39% Cu, 2% Zn). L'ammoniac résultant est distillé et dosé soit au réactif de Nessler suivi d'une mesure colorimétrique, soit par titration (Guide Pratique GEMS/EAU, 1987).

Nitrite

1. Généralités

Le nitrite de l'eau est le résultat de l'oxydation incomplète de l'ammoniac ou de la réduction du nitrate. Ce composé intermédiaire du cycle de l'azote est instable. Les concentrations habituelles de nitrite dans les eaux naturelles sont de l'ordre de quelques dixièmes de mg/L. Les concentrations les plus fortes sont observées dans les eaux d'égout, les eaux résiduaires industrielles (spécialement les effluents purifiés biologiquement) et les cours d'eau pollués. La concentration en nitrite dans les échantillons prélevés peut se modifier très rapidement car cet élément est sujet aux oxydations et aux réductions bactériennes.

2. Echantillonnage

Le dosage doit être effectué rapidement après le prélèvement afin d'éviter la transformation bactérienne du nitrite en nitrate ou en ammoniac. En aucun cas, un agent de conservation acide ne doit être ajouté dans les échantillons que l'on peut conserver 1 ou 2 jours soit par congélation (à -20°C) soit par addition de 40 mg d'ions mercurique à l'état d'HgCl₂ par litre d'échantillon suivi d'une conservation à 4°C.

3. Méthodes

Dans la méthode colorimétrique, le nitrite réagit avec de la sulfanilamide, en milieu fortement acide. Le composé diazoté résultant est copulé avec du dichlorohydrate N-1- naphtyléthylènediamine pour former un composé azoté de couleur rouge vif. L'absorbance de cette teinte est proportionnelle à la concentration en nitrite de l'échantillon. Cette méthode est applicable pour des concentrations de l'ordre de 0.001 à 1.0 mg/L d'azote nitreux. Les échantillons de plus fortes concentrations doivent être dilués.

Phosphore

1. Généralités

La présence de phosphore dans les eaux naturelles est essentiellement due à l'altération des roches. Dépendant du pH, l'orthophosphate existe sous trois formes différentes (H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻); les formes prédominantes à pH 6-8 sont le H₂PO₄⁻ (10%) et le HPO₄²⁻ (90%). Cette dernière est la forme nutritive principale. Les orthophosphates sont biodisponibles. Une fois assimilés, ils sont convertis en phosphores organiques et en phosphates condensés. A la mort d'un organisme, les phosphates condensés sont relargués dans l'eau. Les phosphates ne sont pas assimilés par les organismes biologiques tant qu'ils n'ont pas été hydrolysés en orthophosphates par les bactéries. La biodisponibilité du phosphore dépend des taux de prélèvement et de relargage par le biote, de la spéciation chimique (ex: phosphore organique ou minéral fixé) ainsi que de l'abondance relative et du temps de résidence de la fraction de phosphore dissous.

Les eaux souterraines ne contiennent que de très faibles quantités de phosphates, habituellement moins de 0.01 mg/L. Font exception, les eaux en contact avec des sols contenant du phosphate ou pollués par les matières organiques.

Les orthophosphates sont utilisés comme engrais, alors que les phosphates condensés sont utilisés dans l'épuration de certains systèmes d'alimentation en eau. Ce sont les composants de nombreux agents de nettoyage (détergents). Les composés organophosphorés produits lors de processus biologiques sont des éléments qui se trouvent régulièrement dans les eaux d'égout. Les composés phosphorés sont transportés dans les eaux naturelles par le biais d'eaux résiduaires et d'eaux de ruissellement en période d'averses. Ils peuvent produire une pollution secondaire car ils constituent des éléments nutritifs essentiels. Dans les eaux où le phosphore est un nutriment limitant la croissance, ils stimulent la croissance des micro et macro-organismes aquatiques photosynthétiques jusqu'à des quantités parfois nocives.

La présence des différents composés phosphorés dans les eaux et les méthodes utilisées pour les doser sont indiquées dans le tableau suivant:

CLASSIFICATION DES FRACTIONS DU PHOSPHORE

Types chimiques	Etats physiques		
	Total	Filtrable (dissous)	Particulaire
Phosphore total	a. Phosphore total dissous et en suspension	e. Phosphore total filtrable (dissous)	i. Phosphore particulaire total
Orthophosphate	b. Orthophosphate total dissous et en suspension	f. Orthophosphate filtrable (dissous)	j. Orthophosphate particulaire
Phosphate hydrolysable acide	c. Phosphate total hydrolysable en milieu acide, dissous et en suspension	g. Phosphate hydrolysable en milieu acide, filtrable (dissous)	k. Phosphate particulaire hydrolysable en milieu acide
Dérivés organophosphorés	d. Dérivés organophosphorés totaux dissous et en suspension	h. Dérivés organophosphorés filtrables (dissous)	l. Dérivés organophosphorés sous forme particulaire

Dans le programme révisé GEMS/EAU, seules les données de phosphore total sont requises, c'est à dire le phosphore non filtré (a), dissous (e), et particulaire (i).

2. Echantillonnage

Si les différentes formes de phosphore doivent être différenciées, effectuer la filtration immédiatement après le prélèvement. La conservation implique une congélation à -10°C au moins surtout pour un stockage prolongé; ajouter alors 40 mg de HgCl₂ par litre d'échantillon. Si toutes les formes de phosphore contenues dans l'échantillon sont à déterminer, ne pas ajouter d'acide ou de CHCl₃ comme réactif de conservation. Pour l'analyse du phosphore total, ajouter 1 ml de HCl concentré par litre d'échantillon ou congeler celui-ci sans l'addition d'aucun conservateur.

Ne pas stocker les échantillons contenant une faible concentration de phosphore dans flacons en plastique à moins qu'ils ne soient congelés, pour éviter l'adsorption des phosphates par les parois des flacons. Effectuer un rinçage de tous les flacons d'échantillonnage en verre avec de l'HCl dilué chaud suivi de plusieurs rinçages à l'eau distillée. Proscrire l'utilisation de détergents contenant du phosphore pour le lavage de la verrerie utilisée pour la détermination des phosphates.

3. Méthodes

L'analyse du phosphore comprend deux étapes: (a) la conversion du phosphore en orthophosphate dissous, et (b) la détermination colorimétrique de la concentration en orthophosphate dissous. La séparation du phosphore en ses différentes formes est effectuée analytiquement mais ces différenciations sont structurales afin de faciliter l'interprétation des données.

La filtration sur membrane filtrante à pores de 0.45 µm sépare les formes dissoutes des formes particulières du phosphore. Cependant, ceci ne constitue pas une véritable séparation du phosphore soluble et en suspension; c'est tout simplement une technique de dosage pratique et reproductible. Par conséquent, on préfère le terme "filtrable" à celui de "soluble".

- **Orthophosphate:** L'orthophosphate, ou "phosphore réactif" est le phosphate qui répond aux tests colorimétriques sans hydrolyse préalable ni digestion par oxydation de l'échantillon. Les orthophosphates se trouvent sous forme soluble (filtrable) et sous forme particulaire. Deux méthodes analytiques, fondées sur la concentration en phosphore, sont recommandées:

(a) Pour des concentrations en P de 0.01 à 6.0 mg/L, la méthode colorimétrique par l'acide ascorbique est recommandée. Le molybdate d'ammonium et une solution d'antimonyltartrate de potassium réagissent en milieu acide avec l'orthophosphate pour former un hétéropolyacide phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleu intense.

(b) Pour des concentrations de P inférieures à 20 µg/L, la méthode recommandée prévoit l'extraction du complexe de bleu de molybdène d'un volume maximum de 200 ml d'eau dans un volume relativement faible d'hexanol, afin d'augmenter considérablement la sensibilité de l'analyse.

- Phosphate hydrolysable acide (minéral): cette fraction inclut généralement les phosphates condensés tels que les pyrophosphates et tripolyphosphates ainsi que les espèces à poids moléculaires élevés tel que l'hexamétophosphate. De plus, certaines eaux naturelles contiennent des composés organophosphorés qui sont hydrolysés en orthophosphates lors du dosage. Dans la procédure de détermination, l'hydrolyse acide à température d'ébullition de l'eau transforme les phosphates condensés dissous et particulaires en orthophosphates dissous qui sont alors mesurés par colorimétrie de la façon indiquée dans la méthode "orthophosphate".
- Phosphore total: cette fraction inclut l'orthophosphate, le phosphore hydrolysable acide et le phosphore organique. Parce que le phosphore peut être combiné dans des composés organiques, une digestion rigoureuse est requise afin d'oxyder la matière organique et libérer le phosphore sous forme d'orthophosphates dissous. Différentes procédures de digestion sont proposées. La méthode à l'acide perchlorique est la plus énergique mais prend beaucoup de temps, elle sera recommandée pour des milieux particulièrement difficiles à minéraliser tels que les sédiments. La méthode à l'acide nitrique ou sulfurique est recommandée pour la plupart des échantillons. Cependant, la méthode qui est de loin la plus simple est la technique d'oxydation au peroxydisulfate. Après digestion, l'orthophosphate dissous est dosé par colorimétrie.

Le phosphore total tant la fraction dissoute (filtrable) que la fraction en suspension peut être différencié analytiquement en orthophosphate, phosphore hydrolysable acide et phosphore organique. Il faut noter que ces déterminations sont généralement effectuées sur des échantillons filtrés et non filtrés. Les fractions en suspension sont alors calculées par différence.

Oxygène dissous

1. Généralités

L'oxygène dissous dans les eaux de surface provient principalement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques supérieures. Dans les eaux superficielles des lacs productifs, la photosynthèse peut entraîner une sursaturation en oxygène le jour, alors que la nuit, la respiration conduit à une concentration bien au-dessous de la saturation. L'oxygène est modérément soluble dans l'eau. Les variations de la concentration en O₂ sont journalières et également saisonnières. Elles dépendent des espèces phytoplanctoniques présentes, de la pénétration de la lumière, de la disponibilité en nutriments, de la température, de la salinité, du mouvement de l'eau, de la pression partielle de l'oxygène de l'atmosphère en contact avec l'eau, de l'épaisseur du film superficiel et de la vitesse d'appauvrissement du milieu (par les organismes aquatiques et les processus d'oxydation et de décomposition).

Dans le fond d'un lac ou d'un réservoir, la concentration en oxygène dissous peut diminuer du fait de l'oxydation des déchets minéraux et des nutriments, et des processus qui consomment de la matière organique. Le taux et le degré de décomposition sont fonction du type de matières disponibles, de la composition et du nombre de bactéries présentes. Si ces processus excèdent l'apport en oxygène disponible, le milieu devient anaérobie. Dans ce cas, les organismes aquatiques sont affectés par la faible teneur en oxygène dissous et par les changements chimiques que cela entraîne dans la colonne d'eau; par exemple, l'augmentation de la solubilité des éléments toxiques qui se libèrent des sédiments du fond.

La concentration en oxygène dissous est une donnée qui sert à évaluer la qualité des eaux de surface et à contrôler les processus d'épuration des eaux usées. L'oxygène est essentiel pour la respiration aérobie et constitue un indicateur de l'activité biologique (photosynthèse) de la masse d'eau. L'oxygène dissous peut être associé aux propriétés corrosives de l'eau et à sa septicité.

2. Echantillonnage

Le prélèvement de l'échantillon doit se faire minutieusement en évitant le contact de l'eau avec l'air ainsi que l'agitation du flacon. Les procédures et équipements sont ceux employés pour les prélèvements d'eau sous pression ou libre. (Standard Methods, 1989, APHA). La meilleure façon de prélever un échantillon consiste à utiliser une bouteille d'échantillonnage dans laquelle le liquide se déplace plusieurs fois sans agitation, car cette-dernière pourrait produire des bulles d'air. Si des réactifs chimiques pour la conservation sont utilisés, ils doivent être ajoutés à l'échantillon immédiatement après le prélèvement car les variations de la concentration en oxygène dissous sont très rapides. S'il est nécessaire de connaître le niveau de saturation de l'oxygène dans l'échantillon il faut relever la température de l'échantillon au EC le plus proche ainsi que la pression atmosphérique au moment du prélèvement.

3. Méthodes

Deux méthodes de dosage sont décrites ci-dessous:

- La méthode iodométrique (méthode de Winckler) est la procédure titrimétrique la plus précise et la plus fiable. L'échantillon est traité au sulfate de manganèse et par un réactif d'iodure fortement alcalin. L'hydroxyde de manganèse formé réagit ensuite avec l'oxygène dissous de l'échantillon pour former un précipité marron d'hydroxyde manganique. Après acidification, de l'iode est libéré en quantité équivalente à celle de l'oxygène dissous. L'iode est titré avec une solution de thiosulfate de sodium. Une variante de cette méthode inclut une addition d'azoture de sodium ou le traitement de l'échantillon par de l'acide permanganique afin d'éliminer toutes les interférences dues respectivement au nitrite ou au fer ferreux.

- La méthode de l'électrode à membrane est fondée sur la diffusion d'O₂ moléculaire à travers une membrane et sa réduction à la surface de l'électrode. Cette méthode est particulièrement utilisée pour les eaux fortement polluées qui interfèrent avec la méthode iodométrique ou avec ses variantes. Elle est très pratique pour des mesures sur le terrain, spécialement pour les mesures "in-situ" et pour une surveillance continue.

Sélénium

1. Généralités

La chimie du sélénium est similaire sur bien des aspects à celle des sulfures à l'exception près que le sélénium est un élément beaucoup moins commun. Les concentrations rencontrées dans l'eau sont généralement de l'ordre de quelques microgrammes par litre, mais peuvent atteindre 50-300 µg/L dans les zones sélénifères et jusqu'à 1mg/L dans les zones de drainage de sols sélénifères irrigués. Une eau de pluie contenant 9 mg/L de sélénium a même été découverte.

L'état d'oxydation du sélénium dans l'eau est très peu connu. Il apparaît dans le sol sous forme de sélénite ferrique, sélénate de calcium et de sélénium à l'état élémentaire. Bien que sa solubilité soit limitée, il peut être présent dans l'eau comme élément aussi bien que comme sélénate (SeO₄²⁻), sélénite (SeO₃²⁻) et anions séléniure (Se²⁻). En outre, de nombreux composés organiques à base de sélénium sont connus. Le contrôle géochimique de sa concentration dans l'eau n'est pas connu, mais son adsorption par les sédiments et les matières organiques paraît être très important.

Le sélénium est, à petite dose, essentiel et bénéfique pour les animaux. L'ingestion de fortes doses leur sont toutefois toxiques. L'O.M.S. a placé la limite supérieure de la teneur en sélénium pour l'eau de boisson à 0.01 mg/L. Pour l'homme, les symptômes de la toxicité au sélénium sont semblables à ceux d'un empoisonnement à l'arsenic. Lorsqu'un pâturage est placé sur un sol hautement sélénifère, la végétation contient alors une quantité toxique de sélénium et l'on a signalé l'empoisonnement d'animaux. En général, de tels sols sont situés dans des zones arides ou semi-arides où l'activité agricole est limitée. Le manque de sélénium chez les animaux est préoccupant dans de nombreux pays du monde et cause de grosses pertes dans la production animale.

2. Echantillonnage

Une concentration en sélénium d'environ 1 µg/L se trouve être adsorbée par le verre Pyrex et par le polyéthylène. Prélever l'échantillon dans un flacon en polyéthylène et l'acidifier rapidement par addition de 1.5 ml de HNO₃ concentré par litre s'il doit être conservé.

3. Méthodes

Deux méthodes générales sont préconisées:

- La méthode par SAA est applicable pour les eaux de surface, souterraines et salines ainsi que pour les eaux résiduaires industrielles. Elle mesure des concentrations de l'ordre de 2 à 20 µg/L. La procédure implique la destruction de tous les sélénuures organiques avec du peroxydisulfate acide, la réduction de toutes les formes de sélénium en sélénite avec un mélange iodure de potassium-chlorure stanneux, et une réduction ultérieure du sélénite en sélénuure d'hydrogène par la formation d'hydrogène avec Al ou Zn dans la solution acide. L'H₂Se est alors extrait de la solution grâce à l'argon et pulvérisé dans la flamme hydrogène du SAA pour la mesure du sélénium. L'utilisation d'un SAA équipé d'un four d'atomisation améliore cette méthode car il permet d'accéder à un degré de détection de 0.1 µg/L (Analytical Methods Manual, 1979).
- La méthode colorimétrique utilise de la diamino-benzidine ou du 2,3-diaminonaphtalène en réaction avec le sélénite ce qui permet l'apparition d'une couleur vive due à la formation d'un composé de piazosélénole fortement fluorescent. Ce dernier est ensuite extrait dans du toluène (GEMS Manuel) ou du cyclohexane et dosé par méthode spectrophotométrique ou fluorimétrique. (Guide Pratique GEMS/EAU, 1987).

Silice réactive

1. Généralités

Le silicium vient tout de suite derrière l'oxygène, en abondance dans l'écorce terrestre. Il apparaît sous forme d'oxyde de silicium dans les sables ou les quartz et se combine avec les métaux formant de nombreux complexes minéraux silicatés, particulièrement dans les roches ignées. Les réactions chimiques intervenant dans la décomposition des silicates sont très complexes. En général, elles peuvent être représentées comme des réactions d'hydrolyse dans lesquelles le réseau cristallographique du silicate est altéré. Dans la plupart de ces réactions, des minéraux argileux sont formés et l'excès de silice est libéré. Le résultat de ces processus est la présence de silice dans les eaux naturelles, tant dans les particules en suspension sous forme colloïdale ou à l'état de polymère, que comme acide silicique ou ions silicates.

En plus de la présence de silicium dans la fraction minérale, le silicium particulaire est également présent au niveau des parois des cellules des diatomées. Le type de silicium présent dans l'échantillon n'est généralement pas connu. Il est donc habituel de reporter la concentration de silicium présent dans l'échantillon d'eau en terme d'oxyde de silicium (SiO_2).

La concentration en silice dans la plupart des eaux naturelles s'étend de 1 à 30 mg/L mais une valeur de 100 mg/L n'est pas exceptionnelle. Des teneurs supérieures à 100 mg/L sont relativement rares, bien que des concentrations de 1000 mg/L aient été observées dans certaines eaux saumâtres et saumures, et en particulier dans les eaux géothermales liées à l'activité d'un volcan.

La silice présente dans l'eau est indésirable pour de nombreuses industries car elle forme des dépôts de silice et de silicate difficiles à faire disparaître sur les équipements. Dans l'industrie, la présence de silice dans les eaux de chaudière à haute pression est un gros inconvénient. En effet, des dépôts de silice pure peuvent se former sur les pales de turbines à vapeur de haute pression. L'élimination de la silice est le plus souvent réalisée par désionisation par une résine anionique forte ou par distillation. Les usines les plus anciennes utilisent la précipitation par l'oxyde de magnésium, dans les procédés d'adoucissement à l'eau de chaux soit à froid soit à chaud.

2. Echantillonnage

Les échantillons doivent être conservés dans des flacons en plastique afin d'éviter le relargage de silice par le verre. Dans le cas de l'analyse de silice réactive, l'eau sera filtrée à travers une membrane filtrante à pores de $0.45 \mu\text{m}$, si possible, de suite après le prélèvement. Les échantillons seront stockés à 4°C , sans addition de conservateur, et devront être analysés dans la semaine suivant le prélèvement.

3. Méthodes

Dans toutes les méthodes présentées on utilisera un ensemble de produits chimiques contenant peu de silice. Tous les réactifs doivent être conservés dans des flacons plastiques afin de limiter au maximum la contamination du blanc (témoin). Pour la confection de tous les réactifs utilisés dans le dosage de la silice on préférera l'eau distillée à l'eau déminéralisée.

Les deux méthodes colorimétriques présentées ci-dessous sont fondées sur la réaction de la silice avec du molybdate en milieu acide:

- Par la méthode au silicomolybdate, le molybdate d'ammonium réagit avec la silice à pH 1.2 pour former de l'acide silico-molybdique, composé jaune dont l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de silice "molybdo-réactive". La concentration minimale de détection est d'environ 1 mg/L de SiO_2 .
- Afin d'accroître la sensibilité (détection de $20 \mu\text{g/L}$ de SiO_2), l'acide silico-molybdique jaune de la méthode précédente est réduit, au moyen d'acide amino-naphtol-sulfonique, en un hétéropolyacide bleu de coloration plus intense que la coloration jaune. Une adaptation automatisée de la méthode au bleu hétéropolyacide utilise un analyseur à flux continu applicable aux eaux potables, domestiques, de surface et aux eaux contenant de 0 à 20 mg/L de SiO_2 .

Sulfate

1. Généralités

Le sulfate est un ion abondant dans l'écorce terrestre. Les fortes concentrations en cet élément sont observées au printemps en raison du lessivage du gypse par les pluies, des sulfates de sodium et de certains schistes argileux. Les eaux de drainage minier peuvent contenir d'importantes teneurs en sulfates, résultant de l'oxydation de la pyrite. La présence de sulfate provient également de composés organiques de sulfure et de sulfate contenus dans les eaux résiduaires de nombreuses industries. Les concentrations en sulfate dans les eaux naturelles varient de quelques mg à plusieurs centaines de mg par litre. Cet élément a une action purgative lorsqu'il est accompagné d'ions magnésium ou sodium. L'eau acquiert un certain goût lorsque les teneurs en sulfate sont comprises entre 400mg/L et 1000 mg/L, ceci dépendant de la sensibilité du consommateur. La valeur limite pour l'eau de boisson établie par l'O.M.S. en fonction des considérations de goût, est de 400 mg/L.

2. Echantillonnage

Les échantillons doivent être conservés dans des flacons en plastique ou en verre. La réfrigération est recommandée et la durée de stockage ne doit pas dépasser les 7 jours, afin d'éviter les risques de réductions bactériologiques des sulfates en sulfures dans les échantillons pollués. La diminution du pH à moins de 8 inhibe l'oxydation des sulfites en sulfates par l'oxygène dissous.

3. Méthodes

Quatre méthodes analytiques, fonctions du domaine de concentration et des conditions opératoires de laboratoire sont utilisées:

- La méthode gravimétrique par calcination du résidu est applicable sur des concentrations de SO_4^{2-} supérieures à 10 mg/L. Dans ce cas, le sulfate est précipité, en présence de chlorure de baryum, en sulfate de baryum dans une solution d'HCl. La précipitation est réalisée à une température proche de l'ébullition. Après une période de digestion, le précipité est filtré, lavé à l'eau jusqu'à élimination totale des chlorures, calciné et enfin pesé. On obtient le poids du BaSO_4 .
- La méthode turbidimétrique mesure des concentrations de SO_4^{2-} allant de 1 à 40 mg/L. L'ion sulfate est précipité en milieu acide par addition de chlorure de baryum, pour former des cristaux de sulfate de baryum de taille uniforme. L'absorbance lumineuse du BaSO_4 en suspension est mesurée par un photomètre et la concentration en SO_4^{2-} est déterminée par comparaison avec la lecture de la courbe d'étalonnage.
- La méthode titrimétrique est applicable sur les eaux superficielles ou souterraines contenant de 5 à 150 mg/L de SO_4^{2-} . L'ion sulfate est dosé en milieu alcoolique sous des conditions acides contrôlées par une solution standard de chlorure de baryum. Le thorine est utilisé comme indicateur.
- La méthode au bleu de méthylthymol est applicable sur les eaux superficielles, salines potables aussi bien que pour les eaux usées domestiques ou industrielles dont les teneurs oscillent entre 10 et 300 mg/L de SO_4^{2-} . Dans cette méthode, le sulfate de baryum est formé par réaction du SO_4^{2-} sur du chlorure de baryum à pH faible. A pH élevé, l'excès de baryum réagit sur le bleu de méthylthymol pour produire un chélate bleu. Le bleu de méthylthymol non complexé est gris et sera utilisé pour connaître la concentration de SO_4^{2-} .

Taux d'absorption du sodium (SAR)

L'excès de sodium dans les eaux d'irrigation, par rapport au calcium et magnésium ou à la quantité total de sels, peut affecter la structure du sol et réduire les mouvements de l'eau sur et à travers le sol (infiltration, perméabilité), ainsi que l'aération du sol. Dans le cas où le calcium est le cation dominant dans le complexe d'échange du sol, le terrain aura tendance à avoir une structure granulaire facilement travaillable et perméable. Cependant, quand le sodium absorbé dépasse les 10 à 15 % du total des cations, l'argile mouillée devient dispersante et le sol marécageux, diminuant la perméabilité. En période sèche, il y a formation d'une croûte dure qui devient perméable car elle se craquelle.

L'ampleur des effets d'un excès de sodium peut être déterminé par la proportion relative d'ions sodium et d'ions calcium et magnésium dans les eaux d'irrigation. Le taux d'absorption du sodium (SAR) est calculé par la formule suivante:

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

Les concentrations de Ca^{2+} , Na^+ , et Mg^{2+} sont exprimées en milliéquivalents par litre.

Quand le SAR se rapproche de la valeur 10, la probabilité d'un problème de perméabilité augmente. Cependant, les effets du potentiel de perméabilité du SAR peuvent être neutralisés par une forte concentration en sels.

5.0 CONSTITUANTS ORGANIQUES

Demande biochimique en oxygène (DBO)

1. Généralités

La demande biochimique en oxygène (DBO) est un dosage empirique dans lequel des méthodes de laboratoire normalisées sont utilisées pour estimer les besoins relatifs en oxygène des eaux d'égout, des effluents et des eaux polluées. Les micro-organismes utilisent l'oxygène atmosphérique dissous de l'eau pour oxyder biochimiquement la matière polluante qui constitue leur source de carbone. La demande biochimique d'oxygène est utilisée comme mesure approximative de la quantité de matière organique biochimiquement dégradable contenue dans un échantillon.

La DBO déterminée par la méthode de dilution est souvent utilisée comme mesure approximative de la quantité de matière organique biochimiquement dégradable d'un échantillon. A cette fin, le dosage par dilution appliqué soigneusement à des échantillons, dans lesquels il ne se produit pas de nitrification, reste probablement l'essai unique le plus approprié. Pourtant, dans certains cas, on peut envisager d'utiliser des méthodes manométriques. L'analyste doit également considérer s'il peut obtenir l'information requise d'une autre façon. Par exemple, le dosage chimique de l'oxygène oxyde presque complètement la plupart des substances organiques et indique par conséquent la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder complètement l'échantillon. Dans d'autres circonstances, et particulièrement dans les travaux de recherche, le dosage du carbone organique peut être plus approprié. Quoi qu'il en soit, il ne faut jamais considérer les résultats des dosages de la DBO isolément, mais dans le contexte des conditions locales et des résultats des autres essais.

L'oxydation biologique complète d'une eau polluée peut exiger une période d'incubation trop longue en pratique. C'est pourquoi la période de 5 jours a été acceptée comme norme. Toutefois, il peut être conseillé de déterminer la courbe d'oxydation de certaines eaux résiduaires industrielles et les eaux qu'elles polluent. Les calculs de la demande biochimique en oxygène totale basés sur les valeurs de la DBO₅ (c'est à dire fondées sur des calculs utilisant des expressions exponentielles de vitesse du premier ordre) ne sont pas exacts. La conversion des données d'une période d'incubation à une autre ne peut être faite que si le tracé de la courbe d'oxydation d'un cas donné a été déterminée par une série de dosages de DBO avec des périodes d'incubation variables.

2. Echantillonnage

Les échantillons prévus pour l'analyse de la DBO peuvent se dégrader significativement pendant le temps séparant le moment du prélèvement et celui de l'analyse. On aura alors une valeur de DBO plus faible. Une analyse rapide de l'échantillon ou sa conservation à froid à une température proche de la congélation pendant le stockage peut minimiser ces variations. Pourtant, même à basse température, le stockage se doit d'être de courte durée. Avant leur analyse, les échantillons seront rapportés à une température de 20°C.

- Echantillons ponctuels - Si l'analyse est effectuée dans les 2 heures suivant le prélèvement, la conservation à froid n'est pas nécessaire. Si ce n'est pas le cas, mettre l'échantillon à réfrigérer à 4°C au moins à partir du moment de sa collecte. Il faut que l'analyse ait lieu dans les 6 heures suivant le prélèvement. Si ce n'est pas possible dans le cas d'une distance trop importante entre le terrain et le laboratoire, stocker l'échantillon à moins de 4°C et reporter avec les résultats de DBO, la durée et la température de stockage. Sinon, commencer l'analyse dans les 24 heures suivant le prélèvement. Si les échantillons sont utilisés pour un suivi régulier, il faut absolument qu'ils soient livrés pour analyse dans les 6 heures suivant le prélèvement.
- Echantillons composés - Conserver les échantillons à une température inférieure à 4°C, pendant le temps du prélèvement composé. La durée maximum du prélèvement composé est de 24 heures. Utiliser les mêmes méthodes de conservation que pour les échantillons ponctuels, et commencer les mesures en comptant le temps à partir de la fin du prélèvement composé. Noter la durée et les conditions de stockage avec les résultats de l'analyse.

3. Méthodes

La méthode consiste à remplir à ras bord une bouteille hermétique de taille spécifique, de laisser incuber l'eau à une température donnée pendant 5 jours. L'oxygène dissous (OD) est mesuré avant et après l'incubation. La DBO est calculée par différence entre l'OD initial et l'OD final. Puisque l'OD initial est mesuré immédiatement après que la dilution ait été effectuée, tout l'oxygène absorbé, y compris celui absorbé pendant les 15 premières minutes, est inclus dans la mesure de la DBO.

Interférences et limitations du dosage de la DBO:

- Si nécessaire, ajuster le pH de l'échantillon entre 6.5 et 8.5, par addition de base ou d'acide.
- Si l'échantillon est stérile, introduire une population biologique capable d'oxyder la matière organique contenue dans l'eau résiduaire (ensemencement).

- Si l'échantillon est sursaturé en oxygène dissous, réduire, avant le dosage, la concentration en OD jusqu'à la saturation.
- Si l'échantillon contient du chlore résiduel, le laisser reposer 1 à 2 heures à la lumière avant le dosage ou le traiter au bisulfite de sodium qui élimine les teneurs élevées en chlore et les composés chlorés oxydants.

Le pourcentage de dilution requis et les informations nécessaires pour la préparation de l'eau de dilution sont fournis dans la plupart des manuels de méthodes analytiques de référence. (ex: Standard Methods, 1989, APHA).

Demande chimique en oxygène (DCO)

1. Généralités

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène qu'il faudra pour l'oxydation des matières organiques de l'échantillon par un oxydant chimique puissant. C'est une mesure importante et rapide permettant d'apprécier les caractéristiques des cours d'eau, des eaux usées, des déchets industriels, et des effluents de station d'épuration. Pour des échantillons de même origine, la DCO peut s'apparenter empiriquement à la valeur de la DBO, du carbone organique ou de la matière organique. Cette analyse est utile pour la surveillance et le contrôle après que des corrélations entre ces différents paramètres aient été effectuées. La méthode de reflux au dichromate est préférable à tous les autres procédés de dosage, en raison de son fort pouvoir d'oxydation applicable sur une large variété d'échantillons et de sa facilité de manipulation. L'oxydation de la plupart des composés organiques est effectuée atteint 95 à 100 % de la valeur théorique. La pyridine et ses composés dérivés résistent à l'oxydation et les composés organiques volatiles sont oxydés seulement dans la mesure où ils restent en contact avec l'oxydant. L'ammoniac, présent dans les eaux usées ou libéré par les matières organiques contenant de l'azote, n'est pas oxydé en l'absence d'une concentration importante d'ions chlorure à l'état libre.

2. Echantillonnage

Il est préférable de collecter l'eau dans des flacons en verre. Doser sans délai les échantillons instables. Si un délai est inévitable, il est indispensable d'acidifier l'échantillon avec du H₂SO₄ concentré jusqu'à pH ≤ 2. En présence de matières capables de sédimenter à l'intérieur de l'échantillon, utiliser un homogénéisateur afin d'obtenir un échantillon représentatif lors du dosage. Effectuer une dilution au préalable pour les eaux usées à forte DCO, afin de réduire l'erreur inhérente à la mesure d'un échantillon de faible volume.

3. Méthodes

La méthode au dichromate de potassium est la procédure de référence pour la détermination de la DCO. L'échantillon est chauffé à reflux, en milieu acide fort, en présence d'un excès de dichromate de potassium connu. La plupart des matières organiques sont oxydées dans un mélange d'acide chromique et sulfurique porté à ébullition. Après digestion, l'excès de K₂Cr₂O₇ non réduit est titré au sulfate d'ammonium ferreux dans le but de déterminer la quantité de K₂Cr₂O₇ consommée. La quantité de matières organiques oxydables est calculée en terme d'équivalent oxygène.

Carbone organique

1. Généralités

La concentration du carbone organique présent dans les eaux de surface est généralement inférieure à 10 mg/L, excepté au niveau des rejets industriels ou municipaux où elle atteint de fortes valeurs. Des teneurs élevées en carbone organique se rencontrent également dans les eaux fortement colorées ainsi que dans les marais où la concentration peut dépasser les 100 mg/L. Pour les stations d'épuration municipales, la concentration en carbone organique totale des eaux d'entrée peut atteindre plusieurs centaines de mg/L tandis que les concentrations d'effluents d'une installation secondaires sont généralement inférieures à 50 mg/L.

2. Echantillonnage

Prélever les échantillons dans des bouteilles en verre de préférence de couleur brune. On peut utiliser des récipients en plastique après que les tests aient montré l'absence de substances carbonées extractibles. Les échantillons non soumis à un dosage rapide doivent être protégés de la décomposition et de l'oxydation par une conservation entre 0°C à 4°C et par une exposition minimale à la lumière et à l'air. On acidifie avec l'acide sulfurique jusqu'à un pH ≤ 2. Dans tous les cas, il faut minimiser la durée de conservation. Le temps maximum de stockage ne doit pas excéder 7 jours et selon le type d'échantillon, des temps de stockage plus courts sont mêmes préférables.

3. Méthodes

Afin de déterminer la quantité de carbone organiquement lié, les molécules organiques doivent être cassées en unités de carbone simple et transformées en formes moléculaires simples qui seront quantifiées. Les méthodes de mesure du COT utilisent le chauffage et l'oxygène, l'irradiation ultraviolet, des oxydants chimiques ou des combinaisons de ces oxydants afin de convertir le carbone organique en dioxyde de carbone (CO₂). Le CO₂ est alors déterminé par une méthode appropriée.

Les méthodes et instruments utilisés dans la mesure du carbone organique analysent la fraction de carbone total (CT) et mesurent le carbone organique dissous ou particulaire par le biais de deux ou plusieurs dosages. Les fractions de carbone comprennent: le carbone minéral (CM) - carbonate, bicarbonate et CO₂ dissous; le carbone organique total (COT) - tous les atomes de carbones liés par covalence dans les molécules organiques; le carbone organique dissous (COD) - équivaut à la fraction du COT qui passe à travers le filtre de 0.45 µm; le carbone organique non dissous (COND) - également considéré comme un carbone organique particulaire, la fraction du COT retenue par le filtre à pores 0.45 µm; le carbone organique purgé (COP) - également considéré comme un carbone organique volatile, la fraction du COT retiré de la solution aqueuse par un gaz extracteur sous des conditions spécifiques; et enfin le carbone organique non purgé (CONP) - fraction du COT non prélevée par le gaz extracteur.

Dans la plupart des eaux, la fraction de CM est souvent plus grande que celle du COT. Afin de compenser ou d'éliminer les interférences dues au carbone minéral, de multiples dosages sont requis pour obtenir la mesure réelle du COT. L'interférence du carbone minéral est éliminée par acidification des échantillons jusqu'à un pH ≤ afin de transformer les espèces minérales en CO₂. En conséquence, la purge de l'échantillon à l'aide d'un gaz purifié chasse le CO₂ par volatilisation; elle élimine également le COP de sorte que la mesure du carbone organique, faite après l'élimination des interférences du carbone minéral, est en fait la détermination du CONP. Le dosage du COP permettra d'obtenir la valeur réelle du COT. Dans beaucoup d'eaux de surface et souterraines, la contribution du COP à l'intérieur du COT est négligeable. En conséquence, la détermination du CONP substitue le dosage du COT.

Chlorophylle *a*

1. Généralités

La recherche de la concentration des pigments photosynthétiques sert à estimer le taux de biomasse phytoplanctonique contenu dans le milieu. Toute plante verte contient de la chlorophylle *a* qui constitue approximativement 1 à 2 % du résidu sec de l'algue planctonique. Les autres pigments que l'on trouve dans le phytoplancton sont la chlorophylle *b* et *c*, la xanthophylle, le phycobiline et le carotène. Les grands produits de dégradation de la chlorophylle présents dans l'environnement aquatique sont les chlorophyllides, les phéophorbides et les phéophytines. La présence ou l'absence de ces différents pigments photosynthétiques permet, parmi d'autres critères, de séparer les principaux groupes d'algues.

2. Echantillonnage

Prélever l'échantillon dans un flacon en polyéthylène, l'ajouter de 0.1 à 0.2 ml de carbonate de magnésium en suspension puis le stocker à l'obscurité et au frais pendant une durée maximum de 8 heures. Il est toutefois préférable que les échantillons soient filtrés au moment de leur prélèvement. Les filtres seront conservés congelés jusqu'à leur analyse. Cependant, la durée de conservation de ces derniers ne doit pas excéder quelques jours. Ensuite ils doivent être extraits sans délai, au risque d'obtenir de moins bons résultats.

3. Méthodes

Habituellement, l'échantillon est filtré et le résidu extrait avec de l'acétone. Ce dernier sera dosé au spectrophotomètre en utilisant des longueurs d'onde spécifiques. Les teneurs en chlorophylle sont calculées à partir des équations SCOR/UNESCO. Cette méthode est détaillée dans le chapitre VI de ce guide.

Analyse des constituants organiques à l'état de trace

Les méthodes analytiques utilisées pour le dosage des constituants organiques de l'eau impliquent généralement l'isolation et la concentration des matières organiques de l'échantillon par un solvant ou un gaz extracteur, la séparation des composants, ainsi que l'identification et la quantification des composés grâce à un détecteur. Des techniques d'extraction variées sont disponibles, permettant l'analyse de teneurs ultra faibles (parties par trillion) de polluants organiques.

Avec la technique de recyclage de gaz à balayage en boucle fermée, les composés organiques volatiles de poids moléculaires intermédiaires sont extraits de l'eau par un courant d'air recirculant. Les éléments organiques sont retirés de la phase gazeuse par adsorption sur un filtre de charbon actif et extraits par du disulfure de carbone pour l'analyse. Dans les procédés de purge et de piégeage, également appropriés aux composés volatiles, on fait barboter un gaz inerte dans l'échantillon afin de concentrer les constituants organiques. Le gaz collecteur est alors concentré dans un piège sorbant duquel les composés organiques seront désorbés pour la mesure.

La chromatographie gazeuse (CG) est employée pour séparer les composés organiques individuellement. Le chromatographe en phase gazeuse consiste en une phase mobile (gaz vecteur) et une phase stationnaire (colonne remplie ou colonne capillaire). Lorsque l'échantillon est introduit dans la colonne, les composés organiques sont vaporisés et transportés à travers la colonne par le gaz vecteur. Le temps de rétention des composés individuels dépend des différences dans les coefficients de séparation entre les phases mobiles et stationnaires.

Plusieurs détecteurs sont utilisés dans l'analyse par chromatographie gazeuse:

- (1) Le détecteur à conductivité électrolytique est un appareil sensible et spécifique à certains éléments comme les halocarbones purifiés, les pesticides, les herbicides, les produits pharmaceutiques et les nitrosamines.
- (2) Le détecteur à capture d'électrons est utilisé pour doser les composés organiques ayant de fortes affinités électroniques tels que les pesticides chlorés, les drogues et leurs métabolites. Il est fortement sensible aux molécules contenant des groupes électronégatifs: halogènes, peroxydes, quinones et autres groupes azotés mais relativement peu sensible à certains groupes fonctionnels tels que les amines, les alcools et les hydrocarbures.
- (3) Le détecteur à ionisation de flamme est largement utilisé en raison de sa sensibilité générale à la plupart des composés organiques, sa large plage de réponse linéaire, sa précision, sa facilité d'utilisation et sa réponse rapide.
- (4) Le détecteur à photoionisation a une forte sensibilité, est silencieux, s'applique sur une grande plage de réponse linéaire, est indestructible et peut être utilisé comme détecteur sélectif ou universel.
- (5) Le spectromètre de masse peut détecter une grande variété de composés et peut également reconnaître les structures d'un composé organique à partir de son modèle de fragmentation ou de sa masse spectrale. Le spectromètre de masse quadripolaire est largement utilisé dans l'analyse de l'eau naturelle et de l'eau usée.

Hydrocarbures totaux

1. Généralités

Les teneurs en hydrocarbures totaux sont déterminées en deux étapes, l'analyse du pétrole et l'analyse des graisses. Les hydrocarbures et les graisses représentent un groupe de substances à caractères physiques similaires qui sont mesurées quantitativement sur la base de leur solubilité commune dans le trichloro-trifluoroéthane. La méthode d'analyse du pétrole et des huiles est applicable pour tous les lipides biologiques et hydrocarbures minéraux.

Certains constituants soumis à l'analyse des graisses et du pétrole peuvent influencer le mode de traitement des eaux usées. S'ils sont présents en grande quantité, ils interfèrent dans le processus d'épuration biologique aérobie et anaérobie et, par là, diminuent l'efficacité du traitement de la station d'épuration. Leur présence dans les eaux usées ou dans les effluents se remarque par la présence d'un film graisseux à la surface de l'eau et d'un dépôt sur le littoral entraînant la dégradation de l'environnement. La connaissance des quantités d'hydrocarbures et de graisses présentes dans l'eau est utile pour une conception et la conduite adéquate du système de traitement de la station d'épuration et également pour la mise en garde au niveau de certaines difficultés de traitement.

2. Echantillonnage

Collecter l'échantillon représentatif dans une bouteille en verre à large col, rincée au préalable avec un solvant afin d'éliminer toutes traces de détergents. Acidifier l'échantillon. Prélever un autre échantillon pour la détermination du pétrole et des graisses et ne pas les subdiviser au niveau du laboratoire. Pour obtenir la moyenne de la concentration en graisse sur une période donnée, il est recommandé d'examiner individuellement chaque échantillon prélevé à intervalle de temps différent afin d'éliminer le risque d'un dépôt de graisse sur l'appareil de prélèvement dans le cas de la collecte d'un échantillon composé.

Dans l'échantillonnage de boues résiduaires, prendre le maximum de précautions afin d'obtenir un échantillon représentatif. Lorsque l'analyse ne peut être effectuée immédiatement après le prélèvement, conserver les échantillons par addition de 1 ml de HCl concentré par 80 g d'échantillon. Ne jamais ajouter du CHCl_3 ou du benzoate de sodium pour la conservation.

3. Méthodes

Les analyses d'hydrocarbures et de graisses, qui sont généralement la première étape dans la détermination des hydrocarbures, impliquent une extraction initiale de l'échantillon liquide par du trichloro-trifluoro-éthane. Les hydrocarbures et les graisses extraits sont alors mesurés par l'une des trois méthodes suivantes:

- La méthode gravimétrique;
- La méthode par spectrométrie infra-rouge est utilisée sur les échantillons contenant des hydrocarbures volatils. Elle est sensible à de faibles teneurs en huiles et en graisses (< 10 mg/L);
- La méthode Soxhlet est applicable lors de la présence de fractions de pétrole lourd relativement polaires ou de teneurs élevées en graisses non volatiles qui risquent de dépasser la limite de solubilité du solvant extracteur.

Hydrocarbures chlorés totaux

1. Généralités

Les hydrocarbures chlorés ou chlorocarbones totaux représentent le matériel organique halogéné d'un échantillon. Les composés organo-halogénés dissous (DOX) ou halogénures organiques adsorbables (AOX) sont une indication de la présence d'une contamination par des composés chimiques de synthèse et englobent, sans que cela soit limitatif, les trihalométhanes (THM); les solvants organiques tels que le trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, et autres alcanes et alcènes halogénés; les pesticides et herbicides chlorés et bromés; les polychlorobiphényles (PCB); les composés aromatiques chlorés comme l'hexachlorobenzène et le 2,4-dichlorophénol; et les substances humiques aquatiques partiellement chlorées à poids moléculaire élevé.

Les analyses des AOX est une méthode utile et bon marché qui permet d'examiner un grand nombre d'échantillons avant des analyses spécifiques (souvent plus complexes). Les analyses AOX ont pour but une surveillance de terrain extensive de la pollution due à certains types de composés organiques de synthèse dans les eaux naturelles. Elles permettent également de cartographier l'étendue de la contamination par les organo-halogénures dans les eaux souterraines, de surveiller l'apparition de composés organiques de synthèse dans les processus de traitement de l'eau, et d'estimer le niveau de formation des dérivés organochlorés après désinfection au chlore. Quand cet outil de dépistage est utilisé, un résultat du test AOX largement positif (supérieur aux mesures du bruit de fond) indique la nécessité d'identifier et de quantifier chaque substances en particulier. Dans les eaux salines ou saumâtres, la forte concentration des halogénés à l'état minéral interfère. La possibilité de surestimer la concentration en AOX à cause de l'interférence des halogénures minéraux doit toujours être prise en considération dans de l'interprétation des résultats.

2. Echantillonnage

Prélever les échantillons composites sur une période de temps d'une heure et les stocker dans des bouteilles en verre ambré. Des flacons en polyéthylène peuvent également être employés mais doivent impérativement être stockés à l'obscurité. Acidifier les échantillons prélevés en aval d'une station d'épuration biologique à l'acide nitrique jusqu'à l'obtention d'un pH de 1.5 à 2.0. Remplir complètement la bouteille d'échantillonnage et bien la boucher. Dans le cas d'un prélèvement dans des effluents d'usines contenant du chlore résiduel, ajouter des cristaux de sulfite de sodium. Si l'échantillon ne peut être analysé rapidement, le réfrigérer à 4°C et le protéger de la lumière. La durée de stockage et la température doivent être reportés avec le résultat de l'analyse pour l'interprétation.

3. Méthode

La méthode prévoit l'adsorption du matériel organo-halogéné sur du charbon actif granulaire (CAG). Les halogénures minéraux, également adsorbés sur le charbon, sont éliminés par lavage avec une solution de nitrate. Le CAG contenant les matériaux organiques adsorbés, est alors pyrolysé dans un four à combustion et les halogénures résultants, dont le chlore, le brome et l'iode sont déterminés par titration microcoulométrique et reportés comme chlore. Les composés organo-fluorés ne sont pas détectables.

Cette méthode est décrite dans (Standard Methods, (1989), APHA).

Phénols

1. Généralités

Les phénols, dérivés hydroxylés du benzène, et ses noyaux condensés se retrouvent dans les eaux usées domestiques et industrielles, les eaux naturelles et dans les eaux potables des réseaux de distribution. La chloration de telles eaux leur confère une odeur et un goût de chlorophénol très désagréable. Le procédé d'élimination du phénol dans le traitement des eaux utilise la surchloration, le traitement au dioxyde de chlore ou à la chloramine, l'ozonisation, et l'adsorption sur charbon actif.

2. Echantillonnage

Les phénols, aux concentrations habituellement rencontrés dans les eaux d'égout, sont sujets à une oxydation chimique et biologique. Pour l'éviter, conserver et stocker les échantillons à une température $\leq 4^{\circ}\text{C}$ si l'analyse n'est pas prévue dans les 4 heures qui suivent le prélèvement. Acidifier avec 2 ml de H_2SO_4 concentré par litre. Les échantillons conservés se gardent quatre semaines à 4°C , ils doivent donc être analysés dans les 28 jours.

3. Méthode

La méthode colorimétrique est applicable pour la mesure des composés phénoliques totaux dont la concentration varie entre 1 et 250 $\mu\text{g/L}$ et où l'étalon est le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Les phénols distillables, réagissent avec l' amino 4 antipyrine, à $\text{pH } 7.9 \pm 0.1$, en présence de ferricyanure de potassium pour former l'antipyrine colorée.

Cette coloration est extraite de la solution aqueuse grâce au chloroforme. L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde 460 nm. Pour les composés phénoliques individuels, les méthodes par chromatographie gazeuse et par chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse peut être utilisées (Standard Methods, 1989, APHA).

Benzène

1. Généralités

Le benzène est un composé aromatique monocyclique (C₆H₆) utilisé comme produit intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique et chimique, rentrant dans la préparation du styrène, du cyclohexane, des détergents et des pesticides. Il est utilisé comme diluant dans les laques et les peintures, comme agent dégraissant et lavant, comme solvant dans l'industrie du caoutchouc et comme produit d'addition au fuel. Il rentre également dans la constitution des colorants, des explosifs, des assaisonnements, des parfums et des produits photographiques.

Le benzène est rejeté dans l'environnement aquatique à la fois par des sources ponctuelles ou diffuses de pollution lesquelles comprennent les déversements accidentels et les rejets d'usines ainsi que l'évaporation et la combustion du fuel. Comme il est volatil, le benzène s'évapore facilement de la surface de l'eau, d'où une faible concentration de benzène dans la colonne d'eau. Bien que très peu d'informations existent sur le devenir du benzène dans le milieu, sa volatilisation suivie d'une oxydation atmosphérique est considérée comme son devenir principal. Quelques biodégradations peuvent se produire sur une période de temps assez longue. Les études toxicologiques attribuent au benzène des effets néfastes pour la santé humaine.

2. Méthode

La chromatographie gazeuse par purge et piégeage est applicable aux aromatiques purgeables comme le benzène. Son dosage peut être effectué soit par photoionisation, soit par spectrométrie de masse (Standard Methods, 1989, APHA).

Pesticides organochlorés

Les pesticides organochlorés se rencontrent le plus souvent dans les eaux de ruissellement contaminés par des rejets agricoles. Un bon nombre de pesticides sont bioaccumulables et relativement stables, mais aussi toxiques ou cancérigènes. Par conséquent ils requièrent une surveillance attentive.

Aldrine: A l'origine, l'aldrine était utilisé comme pesticide dans la lutte contre les parasites du sol, des fruits et des légumes. Il combattait spécifiquement les sauterelles, les locustes et les termites. L'aldrine est appliquée sur le sol et sur les feuillages par épandage ou par pulvérisation. Le lessivage de l'aldrine par érosion du sol et transport des sédiments, cheminement habituel jusqu'au milieu aquatique, est considérée comme très faible. Différentes études ont montrées des concentrations d'aldrine dans les eaux de surface allant de 0.1 à 85 µg/L. La biotransformation, la volatilisation, la bioaccumulation et la photolyse sont des procédés efficaces d'élimination de l'élément dans la colonne d'eau. Les informations concernant les teneurs résiduelles en aldrine dans l'environnement sont très minces, probablement parce que ce pesticide est rapidement transformé dans le milieu naturel en dieldrine.

Dieldrine: Ce composé est largement utilisé comme pesticide dans la lutte contre les parasites du sol, des fruits et des légumes, de même que pour combattre spécifiquement les sauterelles, les locustes et les termites. On le retrouve également dans la composition des lainages traités aux antimites. La dieldrine se rencontre dans le milieu naturel par l'intermédiaire des rejets et des traitements industriels. Le cheminement de la contamination du milieu par la dieldrine est soit la dispersion atmosphérique soit l'érosion du sol par l'eau ou le vent. La dieldrine adsorbée par les particules du sol situées dans la zone limoneuse des cours d'eau ou des estuaires peut être transportée sous forme résiduelle par les plantes et les animaux, particulièrement dans celui des poissons et des oiseaux sauvages.

Lindane: L'hexachlorobenzène (HCB) est le nom communément utilisé pour désigner les stéréoisomères mixtes de 1,2,3,4,5,6-hexachloro-cyclohexane (HCH). L'isomère (α), appelé lindane, est le seule isomère de l'hexachloro-cyclohexane possédant une activité insecticide importante. Le HCB (à usage industriel) est un mélange des 8 isomères possibles obtenus par différents arrangements spatiaux des 6 atomes de chlore en configuration *trans* du noyau cyclohexane. Sa composition est à peu près la suivante: 65 % de l'isomère α 11 % du β; 13-14 % du γ 8-9 % du δ; et 1 % du ε. Le composé dont le point de fusion est le plus bas, 112.8 °C, est l'isomère γ. Parce que le HCB - (α) (lindane) rentre activement dans la composition industrielle du HCB, ce dernier est maintenant limité aux utilisations commerciales excepté en tant que matière première à partir de laquelle l'isomère (α) purifié est extrait.

Le HCB - (α) (lindane) a été utilisé dans la lutte contre les insectes dans de nombreuses applications agricoles et sylvicoles, ainsi que dans les bains parasitocides, les bombes aérosols et les farines pour le bétail et animaux domestiques. L'application directe et indirecte du lindane, les ruissellements agricoles et les rejets industriels sont les sources principales du lindane dans les eaux de surface. Le transport à longue distance et, de ce fait, les dépôts atmosphériques apparaissent comme étant les mécanismes par lesquels le lindane et ses isomères se retrouvent dans les eaux de surface des zones isolées. Les autres origines du lindane sont l'industrie du papier et de la pâte à papier, les usines de production et de conditionnement des pesticides, la dissémination des fermes et des entrepôts et l'industrie des fertilisants.

Le lindane est relativement stable dans la colonne d'eau. Les phénomènes de sorption par les sédiments en suspension ou par le biote et les phénomènes de volatilisation n'apparaissent pas être les processus principaux d'élimination de ce composé. Le lindane est biologiquement transformé, particulièrement dans les sédiments de zone anaérobie, en penta- et tétrachloro-cyclohexane. La bioaccumulation du lindane dans les organismes aquatiques peut se produire, bien que l'élément soit généralement rapidement éliminé dès que cesse l'exposition permanente.

DDT: (1,1,1-trichloro-2,2 bis (chlorophényl)éthane) Le DDT a été le premier de la série des hydrocarbures chlorés à être conditionné comme insecticide. Il a été synthétisé pour la première fois en 1874. Son application débutera en 1942 et 1943 après que son efficacité comme insecticide eut été démontrée pendant la seconde guerre mondiale. Le DDT a été utilisé de façon extensive pour la santé publique et pour les programmes agricoles à cause de son efficacité en tant qu'insecticide à large spectre et aussi grâce à son faible coût de fabrication.

Le DDT a plusieurs dérivés ou métabolites. Les plus fréquemment rencontrés dans la nature sont le DDD (TDE), le dichlorodiphényldichloroéthane, le DDE, 1,1-dichloro-2,2-bis-(chlorophényl) éthylène, qui sont tous deux toxiques, persistants dans le milieu naturel et très répandus.

Le DDT peut être introduit dans le milieu aquatique lors de sa production et de ses applications. Les cheminements entraînant la contamination générale de l'environnement par le D.D.T. comprennent: la dispersion atmosphérique, l'érosion du sol par le vent et l'eau et le transport par sorption sur les particules du sol, dans les limons des rivières, des estuaires et des océans.

En raison de la nature persistante du DDT et de ses caractéristiques hydrophobes et solubles dans les lipides, ce pesticide se concentre dans les organismes aquatiques à tous les niveaux trophiques. Il entre dans la chaîne alimentaire où sa concentration est amplifiée. Des facteurs de concentrations biologiques du DDT jusqu'à 10^6 ont été rencontrés dans plusieurs espèces des milieux aquatiques.

2. Echantillonnage (Aldrine, Dieldrine, Lindane, DDT)

Prélever des échantillons ponctuels dans des bouteilles en verre ambré de 1 litre munis de bouchons à vis. En l'absence de ces bouteilles, protéger les flacons de la lumière. Laver et rincer les flacons et les bouchons avec de l'acétone ou du chlorure de méthylène et les sécher avant utilisation. Suivre les techniques de prélèvement conventionnelles mais ne pas rincer la bouteille avec l'eau à prélever. Conserver les échantillons composites dans une glacière. Eventuellement, utiliser un préleveur automatique autant que possible sans tube en plastique ou autres sources potentielles de contamination; incorporer dans le préleveur des flacons de 250 ml minimum. Après le prélèvement, déposer les échantillons dans un réfrigérateur à 4°C et les protéger de la lumière pendant la collecte des autres échantillons. En cas d'utilisation d'une pompe péristaltique, la longueur du tube en caoutchouc siliconé compressible doit être réduite au maximum et doit être rincé au préalable minutieusement avec du méthanol puis plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les risques de contamination. Utiliser un débitmètre intégrateur pour le prélèvement d'échantillons asservis au débit. Remplir les bouteilles et s'il reste du chlore résiduel dans l'échantillon, ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium par litre et bien mélanger. Congeler ou conserver à 4°C jusqu'à l'extraction. Effectuer l'extraction dans les 7 jours qui suivent le prélèvement et l'analyse complète dans les 40 jours suivant l'extraction.

3. Méthode (Aldrine, Dieldrine, Lindane, DDT)

La méthode d'analyse des pesticides organochlorés est fondée sur une extraction liquide-liquide de l'échantillon d'eau utilisant un mélange de solvant, éther diéthylique/hexane ou chlorure de méthylène/hexane, suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse à capture d'électrons.

Polychlorobiphényles (PCB)

1. Généralités

Les polychlorobiphényles (PCB) ont été largement utilisés dans les applications industrielles en raison de leur excellente stabilité thermique, leur forte résistance à toutes hydrolyses acides et basiques, leur inertie, leur solubilité dans les solvants organiques. Ils sont également très appréciés pour leur excellentes propriétés diélectriques, leur résistance à l'oxydation et à la réduction et leur ininflammabilité. Ils sont également de bons lubrifiants et déposent une pellicule hautement résistante.

La formule empirique du PCB est $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, où n est une valeur comprise entre 1 et 10. Il existe 209 combinaisons différentes du chlorobiphényle théoriquement envisageables dont 194 ont plus de deux atomes de chlore. Les PCB contenant 5 ou plus d'atomes de chlore par molécule sont classés comme "chlorobiphényles supérieurs" et sont relativement plus persistants dans l'environnement que les "chlorobiphényles inférieurs".

Les combinaisons du PCB ont une faible solubilité dans l'eau et de forts coefficients de partage octanol-eau, un potentiel élevé de bioaccumulation et une résistance à la dégradation. L'élimination du PCB dans la colonne d'eau s'effectue principalement par sorption des sédiments en suspension ou déposés, particulièrement les sédiments comprenant des particules de petites tailles et ceux enrichis en matière organique. Les PCB sont très stables et persistants dans l'environnement.

La transformation photochimique est peut être la seule dégradation importante lors de leur séjour dans la colonne d'eau. La transformation microbienne dans les sédiments déposés est généralement limitée aux combinaisons faiblement chlorées (inférieures) sous conditions aérobies. Toutefois, de récentes études ont indiqué que plusieurs penta- et hexachlorobiphényles peuvent être déchlorés par des bactéries anaérobies. Les PCB sont solubles dans les lipides des systèmes biologiques et par conséquent tendent à s'accumuler dans les tissus gras, surtout les PCB congénères plans fortement chlorés.

2. Echantillonnage

Se référer aux paragraphes sur les pesticides organochlorés.

3. Méthode

L'échantillon d'eau est extrait par un solvant organique, après quoi l'extrait est lavé et concentré en un volume requis pour l'analyse directe par chromatographie gazeuse. La séparation, la détection et la mesure sont effectuées par chromatographie gazeuse à capture d'électrons.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

1. Généralités

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont générés par un processus de combustion incomplète du matériel organique. Ils résultent tous de la combustion du fuel et de ces déchets, et sont également produits par les centrales thermiques et les moteurs à combustion interne. Les matériaux contenant des HAP peuvent entrer directement dans l'environnement aquatique via les pertes de pétrole brut et de ses dérivés pendant l'exploitation, la production, le transport et les infiltrations naturelles. La libération de HAP par les matériaux utilisés dans l'eau tels que les pilotis créosotés, les embarcadères et les endiguements participent également à l'augmentation de la concentration dans le milieu. Les retombées atmosphériques représentent la source la plus importante de HAP dans l'environnement aquatique, et de plus est responsable de l'essentiel de la concentration de HAP dans les eaux souterraines. Les eaux d'égouts et les dépôts d'ordures contribuent également à l'augmentation des concentrations.

Les concentrations des HAP dans l'écosystème aquatique sont généralement les plus élevées dans les sédiments, moyennes au niveau du biote et les plus faibles dans la colonne d'eau. Les teneurs sont variables et reflètent en partie le degré de développement urbain et industriel dans le bassin versant et les utilisations spécifiques de l'eau. Le processus d'élimination de ces composés comprend la volatilisation des HAP de faible poids moléculaire et la photolyse des HAP dissous dans la colonne d'eau. Les composés accumulés dans le compartiment sédimentaire déposés subiront également quelques biodégradations et biotransformations. Tous les HAP à poids moléculaire fort ou faible s'accumulent assez rapidement dans les tissus des organismes aquatiques. Cependant, le métabolisme et la séparation des composés HAP peuvent aussi se produire rapidement.

2. Echantillonnage

Se référer au paragraphe sur les pesticides organochlorés. Les HAP sont très sensibles à la lumière, ce qui nécessite un stockage des échantillons, des produits d'extraction et des témoins, dans des bouteilles en verre ambré ou entourées d'une feuille épaisse afin d'éviter toute décomposition photolytique.

3. Méthode

L'échantillon d'eau est extrait à l'aide d'un solvant organique, après quoi l'extrait est lavé et concentré en un volume requis pour l'analyse directe par chromatographie gazeuse. La séparation, la détection et la mesure sont effectuées par chromatographie gazeuse ou à l'aide d'un spectromètre de masse ou encore d'un détecteur à ionisation de flamme (Standard Methods, 1989, APHA). La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) à détection dans l'ultraviolet ou par fluorescence est également employée.

Atrazine

1. Généralités

L'atrazine, chloro-2 éthylamino-4 isopropylamino-6 -triazine 1,3,5, est un herbicide utilisé pour le contrôle de la pré- et post-émergence des feuillus annuels et des mauvaises herbes. Son usage commercial le recommande pour le contrôle des mauvaises herbes dans la culture des céréales, du sorgho, de la canne à sucre et de l'ananas, ainsi que dans de nombreuses applications sur les gazons et les forêts. Il est également utilisé pour rendre stériles les sols dans les terrains non cultivés tels que les aéroports, les parkings et les sites industriels. L'atrazine peut contaminer le milieu aquatique lors de sa production, de déversements accidentels, de son utilisation et de son stockage. La majorité des pertes en atrazine, se retrouvant dans le milieu naturel par l'intermédiaire du ruissellement, ont lieu immédiatement après son utilisation et pendant les événements pluvieux exceptionnels.

Le principal mode d'action de l'atrazine se situe dans le blocage de la photosynthèse. En raison de ses effets potentiellement nuisibles pour les algues et les plantes vasculaires (et par conséquent sur les poissons et les invertébrés aquatiques), sa concentration dans l'eau douce ne doit pas excéder les 2 µg/L afin de protéger la vie aquatique.

2. Echantillonnage

Les prélèvements d'eau pour le dosage de l'atrazine doivent être collectés dans des bouteilles en verre (1 litre) à long col et maintenues à l'obscurité à 4°C jusqu'à l'analyse. Les bouchons munis de joints intérieurs en téflon ou d'une feuille d'aluminium lourd pré-lavée peuvent être utilisés pour empêcher tout contact avec le bouchon. Les échantillons doivent être analysés dès que possible après le prélèvement.

3. Méthode

Les herbicides neutres tel que l'atrazine sont analysés par chromatographie gazeuse (CG) par extraction liquide-liquide. De cette façon, les herbicides neutres sont isolés de l'eau par acidification de l'échantillon suivie d'une extraction par un solvant, le dichlorométhane. Les constituants acides co-extraits sont alors séparés des composés neutres grâce à une nouvelle extraction par une solution alcaline. Les autres interférences sont éliminées grâce à une chromatographie sur colonne sur Florisil avant l'analyse par CG. Un détecteur à capture d'électrons peut être utilisé pour mesurer tous les paramètres, cependant, on peut améliorer la spécificité et la sensibilité à l'atrazine par l'emploi d'un détecteur azote phosphore.

2,4-D

L'acide dichloro-2,4 phénoxyacétatique ou 2,4-D, est employé comme herbicide systématique pour l'élimination des mauvaises herbes dans les cultures céréalières et dans les terrains industriels, les pelouses, les gazons, les pâturages et les terrains non cultivés. Il est également utilisé en agriculture céréalières afin d'éliminer la concurrence des mauvaises herbes, en forêt et pour nettoyer les voies d'accès aux édifices publics. Ses utilisations aquatiques comprennent le contrôle de l'enracinement des macrophytes et des mauvaises herbes flottantes ou submergées.

Les origines du 2,4-D, présent dans le milieu naturel, sont les usines de production et de conditionnement des herbicides, les effluents urbains, les retombées atmosphériques, et les rejets directs dans les eaux de surface. Les principaux processus d'élimination de cet élément dans l'eau comprennent une dégradation photochimique et une décomposition microbienne en conditions aérobies. Cette dernière qui se produit également dans les sols est favorisée par l'humidité, la chaleur et une forte concentration en matière organique.

2. Echantillonnage

Prélever les échantillons dans des bouteilles de 1 litre en verre ambré, munies de bouchons étanches. En l'absence de ce type de bouteille, protéger le flacon de la lumière.

3. Méthode

Les techniques de chromatographie gazeuse mettant en oeuvre la dérivation et la CG à capture d'électrons sont recommandées. Parce que des herbicides acide phénoxychlorés peuvent apparaître dans l'eau sous formes variées (par exemple acide, sel, ester) une étape d'hydrolyse est incorporée dans la procédure pour permettre la mesure de la partie active du composé. Les acides chloro-phénoxy et leurs esters sont extraits de l'échantillon d'eau acidifié par de l'éther éthylique. Les extraits sont hydrolysés et purifiés par un lavage au solvant. Les acides sont convertis en esters méthyliques et seront, plus tard, nettoyés sur une colonne à micro adsorption. Les esters méthyliques sont déterminés par CG.

Aldicarbe

1. Généralités

L'aldicarbe est un pesticide d'oximes carbamates utilisé essentiellement dans les cultures de betteraves, de pommes de terre, de tabac, d'oignons, d'arachides et en cultures florales. Les pesticides carbamates sont des composés de synthèse apparentés à l'alcaloïde physostigmine de la fève de Calabar. Ils englobent un groupe de composés chimiques organiques basés sur l'acide carbamique (H₂NCOOH). La toxicité du carbamate pour les insectes se traduit par l'inhibition de l'acétylcholinestérase au niveau de certaines synapses de leur système nerveux. L'aldicarbe est l'un des pesticides le plus fortement toxique répertorié dont la dose moyenne mortelle est de 0.6 mg/kg de poids du corps.

Le devenir des carbamates dans le milieu naturel est très variable. La durée de vie de chaque composé dans des situations spécifiques dépend des variations des paramètres chimiques et physiques. Bien que l'on ait quelques informations sur leur persistance dans le système terrestre, relativement peu d'informations sont disponibles quant à leur persistance dans les systèmes aqueux. En général, les carbamates ne sont pas considérés comme des contaminants de longue durée du milieu. Ils ne persistent pas aussi longtemps que les pesticides organochlorés dans les mêmes conditions.

Les principaux processus gouvernant le devenir des carbamates dans le milieu aquatique sont l'hydrolyse alcaline, la photolyse et la biodégradation. Cependant, le taux d'élimination dans la colonne d'eau varie beaucoup selon la spécificité des carbamates présents. La sorption ne joue pas un rôle significatif dans leur élimination. En raison de leur solubilité dans l'eau, seule une faible fraction de carbamates, présents dans le milieu aqueux, seront associés aux sédiments. La bioaccumulation des carbamates n'est pas un phénomène important en raison de leur caractère lipophile généralement faible et de leur rapide dégradation.

2. Echantillonnage

La congélation immédiate de l'échantillon fraîchement prélevé est conseillée. Mais comme ce procédé de conservation n'est pas toujours possible, Lesage (1989) proposa l'utilisation de cartouche à phase renversée Supelco C8 pour le prélèvement et le transport des échantillons. Un avantage de ce traitement réside dans la possibilité de préconcentration de l'échantillon.

3. Méthodes

L'aldicarbe est métabolisé en métabolites toxiques, sulfoxydes d'aldicarbe et sulfones. Les analyses de ce résidu doivent donc prendre en compte le complexe bioactif total soit par sommation des analyses des composés pris individuellement soit par conversion de ces résidus en un matériel commun. Les méthodes par CG rencontrent des difficultés pour différencier les composés apparentés à l'aldicarbe des produits métabolites. Elles ont, par conséquent, été sujettes à des procédures analytiques assez restrictives.

La méthode idéale, qui mesure les faibles teneurs en résidus aldicarbes, comprend une préconcentration couplée avec une chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Dans cette technique, les résidus d'aldicarbe sont séparés sur une phase inversée de la colonne HPLC utilisant une phase mobile de gradient eau-acétonitrile. Cette séparation est suivie d'une hydrolyse post-colonne afin de produire de la méthylamine, et de former du fluorophore à partir de o-phthalaldéhyde et de 2-mercapto-éthanol. On pourra alors procéder à la détection par fluorescence (Chaput, 1986). Le développement de la technique de préconcentration implique l'utilisation de cartouches d'extraction en phase solide qui se comportent également comme un excellent préleveur d'échantillons et appareil de transport (Lesage, 1989).

Pesticides organophosphorés

1. Généralités

Les composés organophosphorés bénéficient d'une augmentation croissante sur le marché des insecticides organiques de synthèse sur le marché. L'augmentation de la consommation de cet élément se fonde sur plusieurs facteurs: (i) un large éventail d'application sur les nuisances d'une grande variété de cultures (ii) un bon rapport qualité-prix et (iii) un niveau de résistance moindre sur plusieurs espèces d'insectes comparé à d'autres types d'insecticides organiques. Trois composés: le parathion, le méthylparathion et le malathion, constituent la moitié des ventes annuelles de composés organophosphorés d'Amérique du Nord. Les insecticides organophosphorés agissent sur le même mécanisme: l'inhibition de la cholinestérase du système nerveux.

La plupart des pesticides organophosphorés (sauf le diazinon) sont facilement hydrolysés dans l'eau. Il est important que l'insecticide soit neutralisé dans une plante avant que celle-ci ne soit vendue sur le marché. Différents cheminements vers le milieu aquatique existent: la vaporisation aérienne, l'application directe dans les masses d'eau, mais surtout, le lessivage et le ruissellement provenant des écosystèmes terrestres traités aux insecticides (considérés comme la source la plus importante). L'élimination efficace de ces composés implique soit une sorption par les sédiments, soit une volatilisation à partir des masses d'eau peu profondes et des sols, soit enfin une dégradation microbienne et une hydrolyse chimique.

Malathion, parathion et méthylparathion sont rapidement dégradés dans l'environnement, de ce fait, aucune bioaccumulation significative n'est attendue dans les organismes aquatiques.

2. Echantillonnage

Les échantillons d'eau doivent être prélevés dans des bouteilles en verre de 1-2 litre et stockés à 4°C ou à une température juste supérieure au point de congélation afin de retarder la dégradation de quelques pesticides organophosphorés. Un morceau de feuille d'aluminium propre doit recouvrir l'ouverture du flacon avant sa fermeture avec un bouchon plastique. Il est préférable que l'extraction ait lieu sur le terrain, et les extraits, transportés ensuite au laboratoire pour analyse. L'exposition du flacon à la lumière du soleil est à éviter.

3. Méthode

La méthode par CG est utilisée pour la mesure de pesticides organophosphorés spécifiques, autrement dit le malathion, le parathion, etc. Bien que le détecteur à capture d'électrons soit convenable, le détecteur à photométrie de flamme et le détecteur phosphoazoté (NPD) offrent une meilleure sensibilité et une détection supérieure. Les méthodes de référence sont disponibles dans le Manuel de Méthodes Analytiques (1991, V.3) et dans U.S. EPA (Method 1618).

6.0 BIBLIOGRAPHIE

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, 1989. Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 17th Edition, Washington, D.C.

U.S.-EPA, 1989. Methods 1618: Organohalide Pesticides, Organophosphorus Pesticides, and Phenoxy-acid Herbicides by Wide Bore Capillary Column Gas Chromatography with Selective Detectors. Office of Water Regulations and Standards, Industrial Technology Division. June 1989.

Chaput, D., 1986. On-line Trace Enrichment for Determination of Aldicarb Species in Water, Using Liquid Chromatography with Post-column Derivatization. J. Assoc. Off. Anal. Chem. V. 69: 985-989.

Lesage, S. 1989: Solid-Phase Sample Collection for the Analysis of Aldicarb Residues in Groundwater. LC-GC 7(3).

Krause, R.T., 1980. Multiresidue Method for Determining N-Methylcarbamate Insecticides in Crops, Using High Performance Liquid Chromatography. J. Assoc. Off. Anal. Chem. V. 63: No 5: 1114-1124.

Environment Canada (1979) Analytical Methods Manual. Inland Waters Directorate, Ottawa, Canada.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE IV: SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES MATIERES PARTICULAIRES

Réalisé par:
Dr. Michel Meybeck
Laboratoire de Géologie Appliquée
Université Pierre et Marie Curie
Paris (France)

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION	1
2.0 IMPORTANCE DES MATIERES PARTICULAIRES DANS LA SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'EAU	1
2.1 Types de matières particulaires	1
2.2 Matières particulaires et qualité de l'environnement	1
2.3 Paramètres relatifs à la qualité des matières particulaires	2
2.4 Origine des matières particulaires.....	2
2.5 Comportement des composés chimiques liés aux matières particulaires.....	2
2.6 Développement d'un programme de surveillance de la qualité des matières particulaires.....	4
2.6.1 Objectifs	4
2.6.2 Etudes recommandées par le programme GEMS/EAU	4
3.0 ACTIVITES DE TERRAIN	6
3.1 Contamination des échantillons.....	6
3.2 Sites d'échantillonnage et préleveurs utilisés	6
3.3 Séparation des matières particulaires de la phase dissoute	7
3.3.1 Matières en suspension	7
3.3.2 Sédiments de fond de lacs et de rivières	7
3.3.3 Carottages dans les lacs.....	7
3.4 Mesures additionnelles sur le terrain et précautions de stockage.....	8
4.0 ACTIVITES DE LABORATOIRE	8
4.1 Prétraitement des échantillons.....	8
4.2 Analyses	9
4.3 Contrôle de la qualité analytique.....	9
5.0 EVALUATION DES DONNEES.....	10
5.1 Compte-rendu des données.....	10
5.2 Analyse des résultats	10
5.3 Calcul des flux de pollution dans les rivières.....	12
6.0 BIBLIOGRAPHIE.....	13

1.0 INTRODUCTION

La surveillance de la qualité des matières particulaires a été reconnue comme l'une des composantes importantes du programme GEMS/EAU. Malgré son grand intérêt, la surveillance continue des matières particulaires est encore très rare dans les rivières et les lacs. Les conseils et recommandations qui suivent sont principalement fondés sur les ouvrages de Thomas and Meybeck (1991) et prennent en compte la réorientation du programme pendant la Phase Deux de GEMS/EAU. Des informations complémentaires concernant les métaux à l'état de trace dans les rivières sont disponibles dans l'ouvrage d'Horowitz (1991).

La surveillance des matières particulaires étant quelque peu différente de celle de l'eau, un accent particulier a été mis sur l'échantillonnage et les analyses additionnelles qui devront être réalisées sur les matières en suspension ou déposées. L'analyse des matières dissoutes ne diffère pas fondamentalement des analyses décrites dans le chapitre III de ce guide. C'est pourquoi, seules les manipulations spéciales de laboratoire ont été traitées ici. La dernière partie concerne la présentation des données et l'examen des résultats.

Le présent chapitre passe en revue deux niveaux de surveillance: l'étude de base, et la surveillance approfondie des matières particulaires, pour tenir compte des possibilités techniques et financières des différents pays participant au programme GEMS/EAU.

2.0 IMPORTANCE DES MATIERES PARTICULAIRES DANS LA SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'EAU

2.1 Types de matières particulaires

Suivant leurs modes de transport, trois types de matières particulaires peuvent être distinguées dans les rivières et les lacs:

- (i) Les matières en suspension: elles correspondent aux particules maintenues en suspension par la turbulence de l'eau sans contact avec le fond de la rivière ou du lac. La quantité totale de matières en suspension dans les rivières varie en général de quelques mg/L à quelques g/l, encore que des concentrations plus élevées aient été enregistrées dans certaines rivières ou pendant certains épisodes hydrologiques comme les crues. Dans les lacs, la concentration est habituellement inférieure à 10 mg/L, il s'agit surtout de débris organiques et de matériaux terrigènes très fins. Dans les rivières, les matières en suspension proviennent généralement de l'érosion des sols, et leur granulométrie est relativement fine (fraction argileuse, limons).
- (ii) Les matières transportées sur le fond: c'est la partie qui se déplace en contact presque continu avec le lit de la rivière et qui est transportée par roulement, glissement et saltation. Ce matériau est grossier (sables grossiers, graviers, galets) et se meut sur le fond de la rivière à une vitesse très inférieure à celle du courant.
- (iii) Les matières déposées (ou sédiments du fond): c'est le résultat d'une diminution du niveau dans la masse d'eau, les matériaux les plus grossiers étant déposés les premiers. Au centre des lacs, les sédiments sont généralement composés de particules fines (limons et argiles) tandis que, dans les rivières, les matériaux déposés sont plus hétérogènes, avec des alternances de lits fins et grossiers.

Pour plus de détails sur l'origine, le transport et la présence du matériel particulaire, se référer à l'ouvrage de Golterman et al. 1983.

Matières dissoutes et matières particulaires

La distinction entre les états dissous et les états particulaires a essentiellement une signification technique. En effet, il n'existe pas de discontinuité entre les deux états qui sont reliés par l'état colloïdal. Par conséquent, le rapport matières dissoutes sur matières particulaires pour un échantillon donné dépendra-t-elle de la méthode de séparation de ces deux états. A ce jour, la méthode la plus répandue est celle de la filtration sur filtre de porosité de 0,4 ou 0,45 μm . La méthode par centrifugation continue tend à se développer de plus en plus et fournit de plus grandes quantités de matières particulaires que les filtres qui s'obstruent rapidement (Horowitz et al. 1989). En raison des difficultés et du coût des méthodes de séparation efficaces (centrifugation), il est conseillé par le programme GEMS/EAU d'utiliser les sédiments déposés, excepté pour la détermination des flux de pollution des rivières où les matières en suspension devront être analysées.

2.2 Matières particulaires et qualité de l'environnement

Les matières particulaires constituent un point important dans les études de qualité de l'environnement par leur rôle en tant que:

- (i) support de polluant: les métaux lourds et les micropolluants organiques sont transportés préférentiellement par les matières particulaires. La proportion de métaux lourds transportés est généralement comprise entre 20% et 99% suivant la quantité et le type de matières. Il est donc essentiel que les matières en suspension soient prises en compte lors du calcul des flux de pollution.

- (ii) réservoir de polluant: les matières particulaires déposées constituent un réservoir potentiel de polluant qui peut contaminer le biote soit par contact direct (organismes benthiques ou filtrants), soit après libération du polluant dans la colonne d'eau. Les sédiments déposés et le biote sont généralement analysés en parallèle lors d'enquête éco-toxicologique.
- (iii) indicateur de pollution: les polluants sont en général très concentrés dans les matières particulaires qui peuvent alors être utilisées pour détecter une contamination de l'environnement, même à de très faibles niveaux de concentration dans l'eau. C'est l'utilisation la plus courante pour les sédiments déposés dans les rivières.
- (iv) enregistreur de pollution: les sédiments déposés dans les rivières et les lacs sont les indicateurs des modifications de l'environnement dans le temps, y compris de la pollution. Les sédiments lacustres qui sont les moins sujets à un réentraînement sont maintenant largement étudiés dans cette optique. L'évolution des teneurs en éléments nutritifs et en matières organiques dans les milieux aquatiques est également déterminée par l'étude de ces dépôts.

2.3 Paramètres relatifs à la qualité des matières particulaires

En complément de la liste de variables prises en compte par GEMS/EAU, des renseignements complémentaires sont souvent requis pour appuyer l'interprétation des données en matières particulaires (ex: aluminium, teneur en quartz et en carbonate, granulométrie) et lors du calcul des flux (vitesse de sédimentation). Quatre types d'informations et de variables relatifs aux matières particulaires sont présentés dans le tableau 1.

Il faut noter que la liste de paramètres contenue dans le tableau 1 n'est pas exhaustive. En effet, beaucoup d'autres substances peuvent également être nuisibles pour l'homme et le biote. L'analyse des substances énumérées permettra de fournir une première estimation de la qualité des matières particulaires. En dépit de leur importance, les analyses bactériologiques ne sont pas considérées pour le moment dans la surveillance des matières particulaires.

2.4 Origine des matières particulaires

Les particules naturelles rencontrées dans les milieux aquatiques proviennent principalement de l'érosion des sols qui libère des débris de roche, divers minéraux résiduels comme les argiles, les feldspaths, le quartz et des détritiques organiques terrestres. Les matières particulaires proviennent également de l'atmosphère (cendres volcaniques, aérosols marins, produits de l'érosion éolienne) et, surtout dans les lacs, de matériaux autochtones formés dans le milieu aquatique lui-même (matières organiques et parfois carbonate de calcium). Ces matières particulaires peuvent contenir des éléments toxiques apparaissant naturellement tels le plomb, l'arsenic, le cadmium et le mercure; des nutriments (azote, phosphore); du carbone organique, etc. Les concentrations de ces éléments seront appelées ici "bruit de fond naturel". Ce bruit de fond peut varier d'un lieu à l'autre ainsi que dans le temps suivant les caractéristiques géologiques, climatiques et selon le type de végétation. Dans certaines régions, le bruit de fond naturel d'un élément donné peut atteindre des niveaux assez élevés pour exercer des effets nocifs sur le biote et sur l'homme.

Les diverses activités humaines ont deux effets principaux sur la qualité des matières particulaires:

- (i) Elles modifient la quantité et la composition des matières particulaires naturelles; et
- (ii) ajoutent des substances synthétiques n'apparaissant pas naturellement dans l'environnement (composés xénobiotiques) qui peuvent être nocives pour l'homme et les organismes vivants. Il peut s'agir soit de particules provenant des rejets de diverses activités industrielles, urbaines et agricoles, soit de substances artificielles rejetées sous forme dissoute dans l'environnement et rapidement fixées sur les particules par des processus variés comme l'adsorption.

2.5 Comportement des composés chimiques liés aux matières particulaires

Les polluants et nutriments particuliers peuvent être fractionnés sous différentes formes chimiques (spéciation) et sont susceptibles d'apparaître dans les matières en suspension. Ces formes dépendent d'une part de l'origine des substances liées aux matières particulaires et d'autre part des conditions environnementales (pH, potentiel redox, etc). Les principales formes sous lesquelles les polluants et substances nutritives se présentent dans les matières particulaires sont les suivantes:

- adsorbées sur les particules;
- liées à la matière organique, laquelle est composée principalement de débris végétaux et de substances humiques;
- liées aux carbonates;
- incorporées dans les oxydes de Fe et de Mn, fréquemment présents dans le revêtement superficiel des particules;
- liées aux sulfures;
- incluses dans la matrice minérale (minéraux spécifiques, silicates et autres minéraux non altérables).

En l'absence de toute pollution, la plus grande partie des composés minéraux (métaux à l'état de trace, phosphore minéral, arsenic) se trouvent dans les trois dernières catégories. Lorsque les concentrations de ces substances augmentent, les apports additionnels sont essentiellement adsorbés sur les particules et liés à la matière organique. L'essentiel des composés organiques de synthèse se trouvera dans la fraction adsorbée.

Tableau 1. Types d'informations relatives à l'analyse et à l'interprétation des matières particulaires (accompagnés d'un exemple fictif)

A. DESCRIPTION DE LA STATION

Type de milieu:	rivière Phison	Numéro du prélèvement	007
Code/nom de la station:	Pont du Paradis	Profondeur de prélèvement:	cm
Débit de la rivière:	120,0 m ³ /s	Type de prélèvement (en suspension/déposée):	
Date de prélèvement:	01-04-1991	Type de préleveur (manuel/trappe/carottage):	

B. TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON

<u>Traitement physique</u>	<u>Traitement chimique</u>	<u>Méthode analytique</u>
1. pas de traitement: eau non filtrée	1. acide (nom)	1. microanalyse du carbone organique
2. filtration	2. extraction au solvant (nom)	2. spectrométrie d'absorption atomique
3. ultra-centrifugation	3. ...	3. spectrométrie d'absorption atomique sans flamme
4. tamisage	4.	4. chromatographie gazeuse
5. séchage (EC)		5. ...
6. calcination (EC)		

C. RESULTATS DES ANALYSES

			Traitements		
			Physique	Chimique	Analyses
1. <u>Polluants minéraux:</u>					
Arsenic	12,5	µg As g ⁻¹	4;5 (50°C)	1	
Cadmium	0,95	µg Cd g ⁻¹	4;5 (106°C)	1	
Chrome	215	µg Cr g ⁻¹	4;5 (106°C)	1	2
Cuivre	45	µg Cu g ⁻¹	4;6 (550°C)	1	2
Mercure	0,22	µg Hg g ⁻¹	4;5 (50°C)	1	
Nickel	135	µg Ni g ⁻¹	4;6 (550°C)	1	2
Plomb	260	µg Pb g ⁻¹	4;5 (50°C)	1	
Zinc	340	µg Zn g ⁻¹	4;6 (550°C)	1	2
2. <u>Nutriments:</u>					
Carbone organique particulaire	5,3%				
Azote particulaire	0,58%				
Phosphore particulaire total	1630	µg P g ⁻¹			
3. <u>Polluants organiques:</u>					
Eau de rivière non filtrée:					
PCB:	0,60	µg.l ⁻¹			
EDDT:	0,24	µg.l ⁻¹			
Lindane:	0,30	µg.l ⁻¹			
Hydrocarbures totaux:	7200	µg.l ⁻¹			
Sédiments déposés:					
PCB:	170	µg.kg ⁻¹			
EDDT:	23	µg.kg ⁻¹			
Lindane:	37	µg.kg ⁻¹			
Hydrocarbures totaux:	240	µg.kg ⁻¹			
4. <u>Paramètres de soutien:</u>					
Aluminium:	105000	µg Al g ⁻¹			
Fer:	55000	µg Fe g ⁻¹			
Granulométrie (moyenne):	35	µm			
Quantité de quartz:	7,5%				

D. INFORMATIONS DIVERSES

Quantités d'eau (à l'intérieur des sédiments déposés) 23 % du poids sec
 Matières en suspension totales (prélèvement en rivière) mg.L⁻¹

La capacité d'adsorption des matières particulaires est inversement proportionnelle à sa granulométrie: les fractions les plus fines (colloïdes et argiles) et la matière organique auront la plus forte concentration en traces métalliques et en polluants organiques.

A mesure que l'environnement se modifie, les différentes formes de polluants associées aux matières particulaires risquent d'être altérées et remises en solution. Elles seront alors à la disposition des organismes vivants.

2.6 Développement du programme de surveillance de la qualité des matières particulaires

2.6.1 Objectifs

Les objectifs du programme de surveillance de la qualité des matières particulaires sont:

- (i) d'évaluer les teneurs actuelles en polluants contenues dans les matières particulaires et leurs variations dans le temps et dans l'espace;
- (ii) de déterminer la biodisponibilité directe ou potentielle de ces substances lors du cheminement des matières particulaires à travers les rivières, les lacs et les retenues;
- (iii) d'estimer les flux de ces substances dans les principaux milieux aquatiques (lacs, retenues, mers régionales et océans);
- (iv) d'estimer les évolutions des teneurs et des flux.

Ces objectifs sont énumérés par ordre de difficulté croissante, des mesures additionnelles (paramètres de soutien) étant nécessaires à chaque transition. Le niveau actuel de contamination peut être déterminé par l'analyse de quelques échantillons seulement par année. Les flux peuvent être déterminés dans les rivières par des mesures en continu ou très fréquentes de la concentration des matières en suspension et des débits couplés à des analyses chimiques très fréquentes des matières particulaires.

L'état des niveaux de concentration et des flux est déterminé par l'étude des sédiments déposés depuis le début des activités humaines dans la région considérée. Ceci implique des études chronologiques fondées, le plus souvent, sur des mesures sophistiquées de radioéléments ou sur des déterminations palynologiques. Ainsi, l'information obtenue lors de l'étude des matières particulaires dans les rivières et les lacs est très variable et dépend surtout de la nature de l'étude. Le tableau 2 résume les types d'informations obtenus lors d'une étude.

Tableau 2. Informations obtenues grâce à l'étude des matières particulaires

	RIVIERES	LACS ET RETENUES
MATIERES EN SUSPENSION	R1 - Niveau actuel de pollution des matières particulaires R2 - Apports de polluants et d'éléments nutritifs dans les lacs et les mers	L1 - Niveau actuel de pollution des matières particulaires L2 - Degré d'eutrophisation L3 - Rythme actuel de dépôt des polluants et éléments nutritifs
DEPOTS SUR LE FOND	R3 - Niveau actuel de pollution des matières particulaires R4 - Dans certains cas, enregistrement de la pollution	L4 - Enregistrement de la pollution depuis le début de l'ère industrielle

R3 et L4 sont les objectifs les plus communs des études de matières particulaires.

2.6.2 Etudes recommandées par le programme GEMS/EAU

Avant d'établir un nouveau réseau de surveillance, ou d'étendre le réseau existant, il est nécessaire d'effectuer des études préliminaires destinées à recueillir des informations sur les caractéristiques actuelles des plans d'eau surveillés. Ces études ne sont pas seulement utiles pour le choix de l'emplacement des stations, des périodes de prélèvement ou des appareils d'échantillonnage, mais aussi pour l'interprétation des résultats. Le tableau 3 résume les informations nécessaires pour différents types d'études.

Tableau 3. Etudes préliminaires et informations requises selon les objectifs de surveillance des matières particulaires

	OBJECTIFS	ETUDES PRELIMINAIRES	INFORMATIONS REQUISES
RIVIERES	R2	- Débit (Q)	- Régime de la rivière - Statistiques des débits extrêmes
	R2	- Matières en suspension (MES)	- Variabilité de MES - Relation MES = f(Q) - Débit solide annuel
	R2 R4	- Inventaires des principales sources de pollution	- Emplacement des sources de pollution - Types de polluants - Quantités approximatives déversées
	R4	- Cartographie des sédiments	- Présence de dépôts de sédiments fins
LACS ET RESERVOIRS	L4	- Etude bathymétrique	- Points les plus profonds - Carte bathymétrique
	L4	- Etude sédimentologique	- Aire de dépôt - Présence de dépôts fins
	L4	- Inventaire des principales sources de pollution	- Localisation des sources de pollution - Types de polluants - Quantités approximatives déversées

R2: Flux de pollution et de matières nutritives rejetés dans les mers et les lacs

R4: Dans certains cas, enregistrement de la pollution

L4: Enregistrement de la pollution depuis le début de l'ère industrielle.

Tableau 4. Surveillance des matières particulaires dans le cadre du programme GEMS/EAU

	Type de stations	Type de matières particulaires	Préleveur (3) (4)	Composés chimiques analysés	Fréquence de prélèvement
RIVIERES	Référence	sédiment	manuel	métaux à l'état de trace polluants organiques (1)	1/5 ans
	Tendance	sédiment	trappe à sédiment	métaux à l'état de trace; polluants organiques; éléments nutritifs (2)	2-4/an
	Mesure des flux des cours d'eau	matières en suspension	bouteille + centrifugation	As,Cd,Cr,Cu,Pb,Hg,Se,Zn	4/an
		eau brute	bouteille ou béccher	hydrocarbures totaux; HAP total; hydrocarbures chlorés totaux; EDDT; Endrine; Aldrine; PCB; atrazine, phénol	12/an
LACS ET RETENUES	Référence	sédiment déposé (centre du lac)	trappe ou carottier	métaux à l'état de trace; polluants organiques (1)	1/5 ans
	Tendance	sédiment (profil vertical au centre du lac)	carottier	(2)	1/10 ans

(1) particulièrement les composés les plus persistants et volatiles (Hg, As, Pb, PCB, DDT)

(2) liste définie d'après les enquêtes préliminaires et les inventaires de polluants

(3) les flacons doivent être lavés préalablement (voir 3.1)

(4) voir également les ouvrages de Mudroch et Macknight (1991) pour choisir l'équipement de prélèvement le plus approprié.

- L'étude des sédiments déposés est plus facile à réaliser en raison des équipements de prélèvement prévus pour les rivières et les lacs. Ces études (voir R3 et L4) sont fortement recommandées dans le programme GEMS/EAU.
- Aux frontières internationales, aux embouchures des rivières dans les grands lacs et les océans, il est également recommandé de mesurer les flux de polluants, de matières organiques et d'éléments nutritifs (voir R2 du tableau 2). Ces mesures se feront en fonction des possibilités.
- Les activités de surveillance sont récapitulées dans le tableau 4.

3.0 ACTIVITES DE TERRAIN

3.1 Contamination des échantillons

Nombre de polluants choisis pour le programme GEMS/EAU ne sont présents dans les matières particulaires qu'à des teneurs très faibles (de 10^{-6} g.g⁻¹ à 10^{-9} g.g⁻¹). Aussi, une quelconque contamination des matières particulaires survenant pendant le prélèvement, la récupération de l'échantillon, le stockage ou le prétraitement avant l'analyse peut fausser les résultats. Les recommandations à formuler pour éviter ces contaminations dépendent du type de substance étudiée.

Précautions à prendre lors de l'échantillonnage et le stockage de différents types de micropolluants:

- Micropolluants minéraux (arsenic et métaux lourds). L'échantillonneur doit être en plastique ou plastifié ou en acier inoxydable (éviter le caoutchouc). Si l'on ne dispose pas d'un préleveur plastique, il est recommandé d'extraire dès que possible l'échantillon du dispositif de prélèvement. La partie de sédiment en contact direct avec le préleveur sera éliminée. L'échantillonneur sera alors minutieusement lavé à l'acide nitrique spéciale pour analyse (5%) et rincé à l'eau bidistillée. Les récipients de stockage d'eau et de sédiments doivent également être en plastique et préalablement lavés.
- Micropolluants organiques (composés organochlorés, hydrocarbures, etc.). L'échantillonneur doit être métallique (en acier inoxydable de préférence) et prélavé à l'hexane ou à un autre solvant exempt d'hydrocarbures chlorés. Les récipients de stockage en verre doivent être rincés de la même façon, séchés à 300°C pendant 4 heures afin de détruire les matières organiques puis scellés avec des feuilles d'aluminium prélavées. Le nécessaire de filtration et les filtres en fibre de verre seront également prélavés à l'hexane. Tous les ustensiles en plastique sont à éviter pendant toute l'étude des micropolluants organiques, depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse en laboratoire.
- Carbone organique et éléments nutritifs. Les préleveurs et appareils de filtration peuvent être métalliques ou en plastique mais doivent avoir été nettoyés et rincés selon la procédure habituelle. Toutefois, pour l'étude du phosphore, il est nécessaire de laver ces appareils avec un détergent non phosphaté ou de prévoir un rinçage supplémentaire. L'eau et les sédiments pourront être stockés dans des récipients en verre.

En ce qui concerne l'échantillonnage des matières particulaires déposées, la fraction utilisée pour l'analyse devra être récupérée au centre du préleveur, là où le sédiment n'a pas été en contact direct avec les parois de l'appareil. Elle sera conservée dans un récipient approprié (sacs en plastique pour les métaux à l'état de trace, récipients en verre pour les substances organiques toxiques).

Afin de prévenir les contaminations, les échantillons choisis pour l'analyse des micropolluants minéraux et ceux destinés à l'analyse des micropolluants organiques devront être complètement séparés et ceci pendant toutes les opérations de surveillance de la qualité des matières particulaires, depuis le terrain jusqu'au laboratoire.

3.2 Sites d'échantillonnage et préleveurs utilisés

Lacs et retenues

Dans la plupart des cas, les prélèvements de sédiments déposés sont réalisés au centre géographique du lac qui est aussi, en général, près de la zone la plus profonde. Si le point le plus profond est éloigné du centre du lac, ou s'il y a de nombreux bassins lacustres, plusieurs stations de base peuvent être nécessaires. Pour l'étude de l'enregistrement de la pollution, un carottier à gravité est recommandé. Pour les sédiments de fond, la trappe à sédiment Ekman-Birge est amplement suffisante si elle est manipulée avec soin.

Rivières

- Les matières en suspension seront prélevées sur une section de rivière aussi homogène que possible, en particulier pour éviter la multiplication des verticales d'échantillonnage et des points de prélèvement sur ces verticales. La qualité des matières en suspension dans une section de rivière donnée est beaucoup moins variable que sa quantité encore que celle-ci puisse l'influencer en raison des variations granulométriques. Aussi un échantillon intégré, obtenu en mélangeant l'eau prise en différents points dans la colonne d'eau, en fonction de la charge moyenne en sédiments, peut être considéré comme représentatif de la qualité des matières particulaires de toute la section pour autant qu'il y ait un bon mélange latéral. Des grands flacons et des seaux prélavés peuvent être utilisés à cet effet (voir 3.1).

- (ii) Les sédiments déposés en rivière seront prélevés dans les hauts-fonds, là où la vitesse de l'eau est à son minimum. Dans les grandes rivières, l'utilisation de trappes à sédiment sera obligatoire. Les trappes Shipeke et Ponar sont bien adaptées mais peuvent nécessiter l'utilisation d'un treuil.

3.3 Séparation des matières particulaires de la phase dissoute

3.3.1 Matières en suspension

Une filtration est recommandée lorsque de faibles quantités sont requises (100 mg). Si l'on veut réaliser plusieurs analyses sur le même échantillon, un grand volume sera nécessaire (10 à 200 litres d'eau) Dans ce cas, l'utilisation de la technique de centrifugation à débit continu est conseillée (Horowitz et al., 1989).

Bien que certains éléments toxiques liés à la fraction colloïdale puissent passer au travers des filtres de 0,4µm ou 0,45µm, ce type de filtre, largement utilisé pour l'analyse des polluants minéraux, est recommandé dans le programme GEMS/EAU.

Les échantillons d'eau collectés doivent être filtrés dès que possible après leur prélèvement. Si les circonstances ne permettent pas la filtration dans un délai de 24 heures, le temps écoulé entre l'échantillonnage et la filtration doit être indiqué sur les feuilles de résultats analytiques.

La filtration s'effectue normalement sous vide avec un équipement de filtration en verre. Des pompes à vide manuelles de terrain sont maintenant disponibles sur le marché. Pour assurer son homogénéité, l'échantillon doit être secoué avant son passage dans l'entonnoir.

Il convient d'accorder une attention particulière à la séparation matières dissoutes/matières particulaires. Suivant la substance à analyser, deux types de filtres peuvent être utilisés:

- (i) Les filtres organiques (polycarbonate, cellulose, acétate) sont recommandés pour l'étude des substances minérales. Il est souhaitable d'utiliser des filtres qui ont des valeurs de blanc minimum vis à vis des éléments-traces considérés.
- (ii) Les filtres en fibre de verre conviennent pour les polluants organiques, le carbone organique particulaire et la chlorophylle. Ils peuvent adsorber des hydrocarbures chlorés dissous.

Pour les analyses de métaux, les filtres doivent toujours être lavés dans une solution diluée d'acide pour analyses puis rincés dans de l'eau bidistillée. En ce qui concerne l'analyse des polluants organiques, les filtres seront soumis à un rinçage au solvant suivie d'un grillage à 300°C. Les filtres lavés à l'eau doivent être conservés dans des boîtes de Pétri, les autres dans des récipients propres, en verre ou en métal, scellés par une feuille d'aluminium ou par un bouchon à vis. Tous les filtres doivent être pesés avant leur utilisation. Le filtre peut devoir être changé plusieurs fois au cours de l'opération de filtration. L'utilisation d'ensembles de filtration en parallèle (céramique, plastique) permet d'accélérer la procédure. La filtration terminée, les filtres sont retirés avec des pinces et placés dans des récipients appropriés, en prenant des précautions pour éviter toute contamination. Pour la mesure du blanc, une analyse chimique doit également être effectuée sur cinq filtres vierges, analogues à ceux qui ont servi pour la filtration.

3.3.2 Sédiments de fond de lacs et de rivières

Les sédiments de fond peuvent être directement ramassés à la surface de la trappe à sédiments avec une pelle en plastique ou en métal (ceci dépendant du composé à analyser, voir 3.1) préalablement lavée.

3.3.3 Carottages dans les lacs

La récupération du sédiment des carottes doit se faire avec beaucoup de soin afin d'éviter la destruction de l'interface eau-sédiment et le mélange des différentes couches de sédiment. Il est recommandé de procéder comme suit:

- (i) siphonner soigneusement l'eau surnageante jusqu'à 1 cm de l'interface, puis la verser dans une bouteille et la filtrer;
- (ii) siphonner ensuite la couche superficielle du sédiment ("matériel flottant", "boue fluide"), la garder en tant que sommet de la carotte;
- (iii) sceller soigneusement la carotte en haut et en bas, puis l'apporter au laboratoire en position verticale (en évitant autant que possible de la pencher);
- (iv) habituellement, le sédiment est contenu dans un tube intérieur. Il faut alors pistonner le sédiment centimètre par centimètre et le découper en tranches, en veillant qu'aucune perte de sédiment n'ait lieu pendant cette opération;

- (v) Il est préférable d'effectuer l'opération de découpage sur du sédiment fraîchement prélevé. Le matériel particulaire peut être séparé de l'eau interstitielle par filtration sous pression ou par centrifugation de chaque tranche de sédiment (Adams 1991);
- (vi) mettre de côté des aliquotes de volumes connus du sédiment frais pour la détermination des teneurs en eau et des densités, spécialement pour les couches supérieures.

3.4 Mesures additionnelles sur le terrain et précautions de stockage

Lacs et retenues:

La teneur en eau et la densité (poids de matière sèche par unité de volume) sont des informations de base requises sur les sédiments déposés pour le calcul du degré de sédimentation. Ces mesures sont à effectuer sur chaque tranche de la carotte.

Rivières:

Pour le calcul des flux de matières polluantes et/ou nutritives transitant dans les rivières, un enregistrement en continu du débit de la rivière est absolument nécessaire. Il est vivement recommandé d'effectuer des mesures rapprochées de la quantité totale de matières en suspension transportées par le cours d'eau. Ceci conduit à des prélèvements en continu des matières en suspension (OMM 1981).

Stockage:

Tous les échantillons sont stockés après séchage. La température de séchage varie suivant les types de polluants ou éléments nutritifs présents (20°C pour les organochlorés et les hydrocarbures; 50°C pour les éléments nutritifs, le carbone organique total et les composés minéraux volatils tels que Hg, Pb.). Les échantillons prévus pour l'analyse des métaux à l'état de trace et des nutriments doivent être stockés dans un réfrigérateur à l'intérieur de sacs plastiques. Ceux destinés à l'analyse des hydrocarbures et autres composés organiques seront placés dans des récipients en verre scellés par une feuille d'aluminium et mis au congélateur à -20°C. Les méthodes de prélèvement manuel et de stockage sont décrites dans l'ouvrage de Mudroch et Bourbonniere (1991).

4.0 ACTIVITES DE LABORATOIRE

4.1 Prétraitement des échantillons

Les matières particulaires doivent généralement être mises en solution avant l'analyse. La solubilisation ou l'extraction des espèces présentes sous une ou plusieurs de leurs formes physico-chimiques peut être soit complète, soit partielle.

Dans le programme GEMS/EAU, il est recommandé de déterminer au premier niveau de surveillance la quantité totale de polluants et d'éléments nutritifs après un prétraitement approprié. L'analyse des sédiments déposés lacustres s'effectue sur des échantillons secs. En ce qui concerne les polluants minéraux provenant de stations de "référence", de "tendance" et de "mesures totales des flux" en rivière, il est recommandé d'effectuer les analyses des polluants et nutriments totaux, présents dans les particules en suspension, à partir de la matière sèche obtenue après filtration ou ultra-centrifugation. Pour les substances organiques toxiques, les analyses peuvent être réalisées sur l'eau non filtrée, l'emploi courant des solvants organiques conduit généralement à une extraction complète.

Pour les analyses de la quantité totale de As et des métaux à l'état de trace, les procédures les plus répandues de digestion totale du sédiment sont les suivantes:

- (i) Attaque à l'acide fluorhydrique: Peu de méthodes d'extraction utilisant l'acide fluorhydrique comme extracteur sont données en littérature scientifique. La méthode est la suivante: 100mg d'échantillon de sédiment à l'état de poudre sont digérés, à l'intérieur d'une bombe en Téflon, dans un mélange de 6ml d'acide fluorhydrique, 4ml d'acide nitrique et 1ml d'acide perchlorique (Agemian and Chau 1976). Dans une méthode décrite par Tessier et al (1979), 1g de sédiment sec est en premier lieu digéré dans un creuset en platine en présence d'un mélange d'acide perchlorique (2ml) et d'acide fluorhydrique (10ml) jusqu'à la déshydratation presque complète. Par la suite, on réalise une seconde addition d'acide perchlorique (1ml) et d'acide fluorhydrique (10ml). Le mélange est de nouveau évaporé jusqu'à complète déshydratation. Finalement, de l'acide perchlorique (1ml) seul est ajouté. L'échantillon est alors évaporé jusqu'à apparition d'une fumée blanche. Le résidu est dissous dans de l'acide chlorhydrique (12N) et dilué à 25ml. La solution résultante est alors analysée pour la recherche des métaux à l'état de trace à partir d'un spectromètre d'absorption atomique. L'utilisation d'acide perchlorique dans l'extraction des sédiments demande des précautions spéciales car il y a risque d'oxydation vigoureuse de la matière organique du sédiment avec comme résultat un danger d'explosion. Donc, toutes procédures d'extraction à l'acide perchlorique se pratiquent sous une hotte d'aspiration spécifique à l'usage de cet acide. L'acide fluorhydrique est difficile à manipuler et dangereux à stocker. Cette digestion fournit une valeur réelle "totale". Cependant, elle n'a été pas longtemps utilisée par les agences d'environnement car la digestion récupère le métal lié à la structure du réseau cristallin du sédiment lequel n'est pas disponible dans des conditions naturelles.

- (ii) Attaque à l'acide chlorhydrique-acide nitrique (à l'eau régale): Elle est applicable sur tous les métaux à l'état de trace excepté le mercure. Cette digestion fournit des valeurs "totales" mais n'inclue pas le métal lié à la structure du réseau cristallin du sédiment. Ces valeurs dépasseront généralement la quantité de métaux à l'état de trace qui serait normalement disponible dans l'environnement. La procédure est la suivante: 50mg d'échantillon sont versés dans une fiole de 50ml. Un mélange d'HCl et de HNO₃ concentré (1:3) est ajouté. On chauffe le tout sur une plaque chauffante pendant 30mn, à température modérée (environ 60°C). Après refroidissement à température ambiante, on dilue avec de l'eau distillée jusqu'à 50ml.

Une alternative consiste à utiliser pour la digestion des échantillons de sédiments, des bombes en Téflon pour l'analyse de Hg, Cd et As: 100mg de sédiments pulvérisés sont placés dans la bombe Téflon et on ajoute 5 ml d'eau régale; la bombe scellée est chauffée à 110°C dans un four pendant deux heures.

- (iii) Attaque à l'acide chlorhydrique 0,5N: Elle est utilisée pour la détermination des métaux à l'état de trace faiblement liés aux sédiments minéraux et qui ont le plus de chance d'être actifs au niveau des importantes interactions chimiques et biologiques de l'environnement. La procédure est la suivante: placer l'échantillon et l'acide dans un bêcher recouvert d'un verre de montre, chauffer le tout sur une plaque chauffante à 90°C pendant 30mn. Après refroidissement, filtrer sur un papier filtre W42 et diluer quantitativement avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un volume de 50ml. Cette méthode ne permet pas d'extraire les métaux de la matière organique (composée de sulfure, d'azote organique, d'oxygène). Elle est seulement applicable quand la matière organique constitue moins de 30% du poids de l'échantillon (estimation de la quantité de matière organique = Carbone Organique Particulaire x 1,7). Pour des échantillons contenant plus de 30% de matière organique, utiliser la méthode à l'eau régale.
- (iv) Fusion au métaborate de lithium (avec détermination simultanée de la silice): Placer 50mg d'échantillon dans un creuset en graphite ou en platine, mélanger avec approximativement 200ml de LiBO₃ et chauffer à 1100°C pendant 15mn. Laisser refroidir à température ambiante, puis ajouter 25ml d'acide nitrique à 10% et dissoudre l'ensemble en agitant avec un agitateur magnétique. Transférer la solution dans une fiole jaugée et diluer jusqu'à 50ml.

4.2 Analyses

Les méthodes d'analyse détaillées sont présentées dans le chapitre III de ce guide et dans les références bibliographiques. Seul un résumé des méthodes facilement utilisables de façon courante est présenté ci-après:

Matières organiques et substances nutritives: Carbone organique particulaire (COP). On trouve dans le commerce des instruments pour l'analyse du carbone organique contenu dans les matières particulaires séchées. On peut également effectuer la mesure du CO₂ dégagé après oxydation par voie humide des matières organiques.

Phosphore total: L'échantillon est digéré par de l'acide sulfurique et du peroxydisulphate de potassium.

Azote total: L'azote total (azote organique et azote ammoniacal NH₄⁺ si ce dernier n'a pas été éliminé au préalable) est déterminé par la méthode Kjeldahl classique.

Arsenic et métaux à l'état de trace: L'échantillon, mis en solution après le prétraitement, est analysé par spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrure. Le spectromètre d'absorption atomique sans flamme est recommandé pour l'estimation de la teneur en mercure. On trouvera d'autres méthodes détaillées dans les manuels de la FAO (FAO, 1976), de l'USGS (Skougstad et al., 1979) et de Salomons et Förstner (1984).

Composés organochlorés: Les filtres séchés sont broyés dans un mortier préalablement nettoyé ou réduits en poudre dans un broyeur prénettoyé. Dans ce dernier cas, le solvant peut être ajouté dès le début de l'extraction. Le solvant d'extraction le plus commun est l'acétonitrile. Dans le cas où les filtres sont broyés à sec, l'extraction est réalisée dans un solvant extracteur. L'extrait est alors dilué avec de l'eau prédecontaminée dans les proportions de cinq parts d'eau pour une part d'extrait. Puis la solution eau-acétonitrile est extraite avec de l'hexane purifié sans hydrocarbures chlorés. L'extrait à l'hexane est alors nettoyé par chromatographie sur microcolonnes de Florisil. Il est ensuite évaporé à un volume convenable pour l'analyse. Ceci peut se faire à partir d'un évaporateur rotatif suivi d'une concentration à l'appareil de Kuderna-Danish. L'extrait final sera analysé par chromatographie gazeuse. La description complète de la méthode figure dans le manuel de la FAO (FAO, 1976).

On rappellera que d'éventuelles contaminations doivent être contrôlées par des blancs soumis à tout le processus de prétraitement et d'analyse.

4.3 Contrôle de la qualité analytique

Les méthodes d'échantillonnage et de prétraitement de l'échantillon doivent être unifiées et standardisées autant que possible pour l'ensemble de la surveillance. La comparabilité des analyses peut être assurée par deux procédures de contrôle de la qualité analytique: la comparaison intra-laboratoire et inter-laboratoires. La précision des analyses peut se contrôler en appliquant la méthode analytique choisie, à des matériaux de référence standards dont les concentrations sont connues. Des exercices d'étalonnage inter-laboratoires sont effectués sur des échantillons homogènes de concentration inconnue. Les échantillons de référence auront une matrice semblable à celle des échantillons à analyser. De même, il est préférable de préparer ces échantillons à partir de matières particulaires contaminées naturellement plutôt que de les contaminer artificiellement avec des polluants. De cette façon, on évitera des différences au niveau des prétraitements entre échantillons naturels et artificiels.

5.0 EVALUATION DES DONNEES

5.1 Compte-rendu des données

Toutes les recommandations générales faites au chapitre I et IX de ce guide s'appliquent également aux matières particulaires. Les informations spécifiques suivantes doivent également être rapportées (tableau 1):

- (i) description complète des méthodes d'échantillonnage indiquant le site, le type d'échantillonneur, la quantité recueillie, le nombre d'échantillon collecté, le type d'appareil de filtration et de filtre utilisés;
- (ii) description complète des prétraitements de l'échantillon (digestion par voie acide, lessivage partiel, extraction aux solvants organiques, etc.);
- (iii) indication de la méthode analytique utilisée.

Pour le programme GEMS/EAU, toutes les concentrations, concernant des polluants minéraux et des substances nutritives, doivent être rapportées en masse de polluant par masse de matières particulaires sèches (mg.g^{-1} ; $\mu\text{g.g}^{-1}$; ng.g^{-1}). Dans le cas de polluants organiques, les concentrations s'expriment en masse de polluant par litre d'eau brute (voir tableau 1). Pour les carottes, chaque niveau analysé doit être considéré comme un échantillon individuel dont l'analyse sera rapportée sur un formulaire distinct.

5.2 Interprétation des résultats

L'interprétation des résultats doit tenir compte de différents facteurs, notamment, l'effet de dilution des polluants par des particules non contaminées telles que le quartz ou les carbonates, l'influence de la granulométrie et enfin les valeurs du bruit de fond naturel (dans le cas d'éléments présents naturellement) qu'il convient de déterminer.

Influences de la granulométrie

La granulométrie des particules influence la qualité des matières particulaires. Il est important de noter que:

- (i) les particules les plus fines (ex: minéraux argileux) présentent généralement les plus fortes concentrations de polluants en raison de leur capacité d'adsorption.
- (ii) les particules les plus grossières éléments grossiers (formés de débris de roches, de grains de quartz, de minéraux carbonatés ou d'autres matériaux inertes) présentent généralement de faibles concentrations en éléments métalliques, en nutriments et en polluants organiques. Ces matériaux grossiers vont en général diluer les polluants; c'est ce qu'on appelle l'effet de matrice ou effet de granulométrie. Par contre, les matériaux grossiers flottants ou les matières organiques font exceptions et peuvent être très contaminés.

Pour ces raisons, on procède souvent à l'élimination préalable de la partie la plus grossière, supérieure à $175\mu\text{m}$, avant l'analyse. Toutefois, la fraction restante contiendra encore des quantités importantes de matériaux inertes (surtout de quartz) se trouvant dans la fraction sableuse et même dans les limons. Les matières particulaires des rivières et des lacs sont surtout constituées de fractions limoneuses et argileuses.

Normalisation des résultats

Les métaux à l'état de trace sont le plus souvent associés aux argiles et, dans une moindre mesure, à la fraction limoneuse. Ceci est dû aux processus d'adsorption associés à la minéralogie de l'argile, aux dépôts de fer et de manganèse, aux précipités des carbonates, et au carbone organique particulaire. Ces processus étant fonction de la granulométrie (effet de matrice), il est commun de normaliser les données de concentration en métaux en utilisant soit la correction géochimique ou plus simplement la correction de matrice.

- (i) Correction due au quartz: Elle est utilisée par les géochimistes pour standardiser les résultats en fonction de la quantité de quartz présente dans l'échantillon, car on considère que les polluants sont associés à la fraction restante de quartz. Cette correction n'est pas communément utilisée dans les analyses environnementales à cause des difficultés de détermination de la concentration en quartz.

$$\text{Correction due au quartz} = \frac{\text{concentration observée} \times 100}{100 - \text{teneur en quartz} (\%)}$$

- (ii) Carbonates et autres variables: Dans le cas de fortes teneurs en carbonates ou en autres éléments, cette correction peut également être faite. Les concentrations corrigées sont habituellement rapportées comme des teneurs sur échantillon sans quartz et sans carbonate.
- (iii) Correction due à l'aluminium: L'effet des teneurs variées en minéraux argileux peut être minimisé en normalisant la concentration en polluants à celle d'aluminium dans l'échantillon, qui est très dépendante de la teneur en argiles, bien qu'également influencée par la présence d'autres minéraux. De plus, l'aluminium est un élément très inerte dans l'environnement aquatique. Cette correction est applicable aux métaux à l'état de trace qui présentent généralement une relation linéaire avec la teneur en aluminium. Les résultats sont alors exprimés en concentration du métal/ concentration en aluminium de l'échantillon (voir l'exemple ci-dessous pour l'Indice d'Enrichissement du Sédiment).

- (iv) Correction due à la granulométrie: Des études ont montrées que les données de métaux à l'état de trace tendent à être associés à la fraction granulométrique <63µm ou <125µm du sédiment (déposé ou en suspension). En conséquence, l'analyse d'un échantillon contenant beaucoup de sable "diluera" la concentration réelle du métal. La valeur de la concentration est estimée à partir du pourcentage de la fraction <63µm (ou <125µm) du sédiment. On admettra que la fraction <63µm (<125µm) représente au moins 30 à 40 % de l'échantillon total. Si elle est inférieure, l'estimation sera erronée. C'est la correction de matrice la plus communément utilisée pour les mesures environnementales. Si l'investigateur a le choix entre l'utilisation des limites 63µm ou 125µm, il est préférable de se référer à la valeur de 63µm. Le pourcentage de la valeur <63µm peut être calculé par tamisage à l'eau de l'échantillon de sédiment dispersé, de poids connu, à travers une grille tarée qui sera pesé, elle et son contenu, après séchage.

Calcul de la correction:

$$\text{Valeur de correction } (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{Concentration de métal à l'état de trace } (\mu\text{g/g})}{\text{Pourcentage de la fraction } <63 \mu\text{m (ou } <125 \mu\text{m)}}$$

Estimation de la valeur du bruit de fond

Un autre problème important, qui se pose lors de l'analyse des résultats, est la détermination des valeurs du bruit de fond naturel des substances analysées. C'est le cas du carbone organique, des éléments nutritifs, des métaux lourds et de l'arsenic, mais non des micropolluants organiques du tableau 1 qui, en principe, ne se trouvent pas naturellement dans les sédiments.

Les sédiments lacustres et fluviatiles déposés avant l'ère industrielle sont souvent utilisés pour estimer les valeurs naturelles du bruit de fond. Si certaines migrations de métaux ou d'éléments nutritifs peuvent avoir lieu une fois le sédiment déposé, ces dépôts représentent généralement de bons enregistrements de l'évolution de la contamination. Par exemple, l'augmentation de l'azote et du phosphore dans la partie supérieure des sédiments a été clairement constatée dans de nombreux lacs et associée à une eutrophisation accélérée. Des niveaux de concentrations plus élevés de métaux lourds ont aussi été très souvent mis en évidence dans des lacs pollués, dont la contamination avait parfois uniquement une origine atmosphérique.

- (i) Matières particulaires fluviatiles: Pour déterminer les métaux à l'état de trace et l'arsenic présents dans les matières particulaires fluviatiles, il est recommandé de comparer avec les matières en suspension échantillonnées dans la partie supérieure du bassin versant où l'on rencontre en général moins de pollution. On peut aussi comparer les résultats de l'analyse des matières particulaires à la composition moyenne des roches du bassin si leur composition chimique est connue. Dans le cas contraire, les moyennes mondiales des teneurs dans les argiles ou dans les matières particulaires fluviatiles (tableau 5) peuvent être utilisées pour comparaison.

Tableau 5. Valeur moyenne de quelques paramètres de la qualité des matières en suspension dans les cours d'eau

Paramètre	Matériaux des cours d'eau et lacs		
	Gamme de valeur habituelle pour les sédiments de lacs (1)	Moyenne des teneurs en matières en suspension dans les rivières (2)	Valeur moyenne schistes argileux(3)
As µg/g	--	8	13
Cd µg/g	0,1 - 1,5	0,3	0,3
Cr µg/g	20 - 90	120	90
Cu µg/g	20 - 90	50	45
Hg µg/g	0,15 - 1,5	--	0,4
Ni µg/g	30 - 250	80	68
Pb µg/g	10 - 100	40	20
Zn µg/g	50 - 250	240	95
COP g/g(4)	0,005 - 0,2	0,01	
MEST mg/L(4)	500	500	

(1) Förstner & Whitman (1981)

(2) modifié par Martin & Meybeck (1979)

(3) Turekian & Wedepohl (1961)

(4) COP: Carbone organique particulaire, MEST: Matière en suspension totale, Meybeck (1982)

- (ii) Sédiments lacustres: L'impact de la pollution sur les sédiments lacustres peut être facilement étudié par l'analyse des éléments concernés depuis les premiers centimètres jusqu'à des niveaux correspondant à 100 ou 200 ans. Ces mesures doivent être étayées par des datations de sédiments à l'aide de déterminations radiochronologiques ou palynologiques. Les dépôts plus profonds seront alors utilisés dans l'estimation du bruit de fond naturel.

Le niveau de pollution par les métaux lourds peut être exprimé par l'Indice d'Enrichissement du Sédiment IES (Sediment Enrichment Factor) calculé comme suit:

$$SEF = \frac{\frac{C_z}{Al_z} - \frac{C_b}{Al_b}}{\frac{C_b}{Al_b}}$$

- où: C_z = concentration de l'élément au niveau de profondeur z ,
 C_b = concentration aux niveaux inférieurs (correspondant à l'ère préindustrielle),
 Al_z = concentration de l'aluminium au niveau z ,
 Al_b = concentration de l'aluminium aux niveaux inférieurs.

5.3 Calcul des flux de pollution dans les rivières

La détermination des flux de matières polluantes dans les rivières est nécessaire pour l'estimation des apports aux lacs, aux mers régionales ou aux océans et pour l'étude des bilans de pollution sur un bassin versant. Dans le cas d'apports d'une rivière à un plan d'eau, les stations d'échantillonnage doivent être situées le plus près possible du point de confluence. Dans tous les cas, l'eau de la rivière doit être bien mélangée sur la section de prélèvement pour réduire le nombre de points de prélèvement.

La fréquence d'échantillonnage est un problème déterminant car il faut tenir compte à la fois des variations de la teneur totale en suspension (TSS) exprimée en mg/L et de la concentration de l'élément x dans les matières particulaires (C_{s_x}), exprimée habituellement en g/kg ou mg/kg. La quantité d'éléments par unité de volume d'eau non filtrée (C_{v_x}) est facilement obtenue: $C_{v_x} = TSS \cdot C_{s_x}$, et s'exprime généralement en mg/L ou en $\mu\text{g/l}$. Dans la plupart des cas, l'analyse des matières en suspension ne pourra pas être faite plus de 12 fois par an. Etant donné que la teneur globale en suspension (TSS) ainsi que ses concentrations en différents éléments C_{s_x} sont susceptibles de varier entre deux périodes d'échantillonnage, il faut interpoler l'information recueillie, particulièrement pendant les périodes de crues où TSS est très variable.

On peut considérer deux modes d'interpolation:

- (i) Hypothèse du flux constant: On considère que le flux $Q_{s_{xi}}$ du polluant x associé aux matières particulaires est constant pendant un laps de temps t_i autour de la période d'échantillonnage i . La masse totale de polluant transitant pendant le temps $T = \sum t_i$ sera:

$$M_x = \sum E_i Q_{s_{xi}} t_i$$

$$\text{où } Q_{s_{xi}} = TSS_i Q_i C_{s_{xi}}$$

- TSS_i = teneur globale en suspension au moment de l'échantillonnage;
 $C_{s_{xi}}$ = concentration du polluant x dans les matières particulaires;
 Q_i = débit de la rivière pendant l'échantillonnage

$Q_{s_{xi}}$ est calculé pour chaque échantillon. La période représentative t_i peut être modulée suivant les variations du débit. Cette hypothèse est particulièrement valide dans les cas de sources ponctuelles relâchant un flux de polluant relativement constant.

- (ii) Hypothèse de la concentration constante: On suppose que la concentration $C_{s_{xi}}$ est constante pendant un intervalle de temps donné t_i autour de la période d'échantillonnage. La quantité de matière en suspension transitant pendant cette période (M_{si}) doit alors être évaluée avec le maximum de précision, par exemple par des mesures quotidiennes de matières en suspension (TSS). La masse totale de polluant passant par la section sera conforme à la formule:

$$M_x = \sum E_i C_{s_{xi}} M_{si}$$

$$\text{où } M_{si} = t_i E_j TSS_j Q_j$$

Cette deuxième méthode tient compte de la variabilité de la teneur globale en suspension qui peut aller jusqu'à trois ordres de grandeurs dans les rivières, c'est à dire beaucoup plus importante que les variations de C_{s_x} qui sont habituellement d'un seul ordre de grandeur.

Ces méthodes peuvent être améliorées en recherchant les relations entre les flux de polluant Q_{s_i} et le débit de la rivière Q_i , ou entre les niveaux de contamination C_{s_i} et la teneur en suspension TSS_i. Ces relations, si elles existent, permettent d'estimer Q_{s_x} et C_{s_x} entre deux périodes d'échantillonnage consécutives.

6.0 BIBLIOGRAPHIE

Adams, D.D. (1991). Sampling sediment pore water. In: A. Mudroch and S.S. Macknight (eds.). Handbook of Techniques for Aquatic Sediment Sampling, Chapter 7, pp. 171-202, CRC Press, Boca Raton, Fl.

Agemian, H. and Chau, A.S.Y. (1976). Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. The Analyst, Vol. 101, No. 1207:761-767.

American Public Health Association (1951) Standard methods for the examination of water and waste water (13th ed.). Amer. Publ. Health Ass., Washington, D.C.

Environment Canada (1979) Analytical Methods Manual. Inland Waters Directorate, Ottawa, Canada.

E.P.A. Methods for Chemical Analyses of Water and Wastes. Rept. E.P.A. -600/4-79-020.

Food and Agriculture Organization (1976) FAO Manual of Methods in Aquatic Environmental Research: part 3. Sampling and Analysis of Biological Materials. FAO Fisheries Technical Paper No. 158, 124 p.

Förstner, U. and Wittmann, G.T.W. (1979). Metal Pollution in the Aquatic Environment, Berlin, Heidelberg, New York. Springer Verlag, 400 p.

Golterman, H.L., Sly, P.G. and Thomas, R.L. (1983). Study of the Relationship Between Water Quality and Sediment Transport: A Guide for the Collection and Interpretation of Sediment Quality Data, Unesco, Paris, 231p.

Horowitz, A.J. (1985). A Primer on Trace Metal-Sediment Chemistry. U.S. Geol. Survey Water Supply Paper 2277, 67 p.

Horowitz, A.J. (1991). A primer on sediment-trace element chemistry, 2nd rev. ed., Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Mi.

Horowitz, A.J., and Elrick, K.A. (1988). Interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with grain size effect. Special Technical Publication 976, Am. Soc. Testing and Materials, Philadelphia, PA.

Horowitz, A.J., Elrick, K.A. and Hooper, R.C. (1989). A Comparison of Instrumental Dewatering Methods for the Separation and Concentration of Suspended Sediment for Subsequent Trace Element Analysis. Hydrolog. Processes, 2, p. 163-184.

Martin, J.M. and Meybeck, M. (1979). Elemental Mass-Balance of Material Carried by Major World Rivers. Mar. Chem., 7, p. 173-206.

Meybeck, M. (1982). Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Transport by World Rivers. American J. Science, 282, p. 401-450.

Meybeck, M., Friedrich, G., Thomas, R., and Chapman, D. (1991). River Monitoring. In: D. Chapman (ed.) Water Quality Assessments, A Guide to the Use of Biota, Sediment and Water in Environmental Monitoring. Chapter 6, Chapman Publ. London (in press).

Mudroch, A. and Bourbonniere, R.A. (1991). Sediment sample handling and processing. In: A. Mudroch and S.D. MacKnight (eds.) Handbook of Techniques for Aquatic Sediment Sampling. Chapter 4, pp. 29-96. CRC Press Inc., Boca Raton, Fl.

Mudroch, A. and Macknight, S.D. (1991). Bottom sediment sampling. In: A. Mudroch and S.D. Macknight (eds.) Handbook of Techniques for Aquatic Sediment Sampling. Chapter 4, pp. 29-96. CRC Press Inc. Boca Raton, Fl.

Salomons, W. and Förstner, U. (1984). Metals in the Hydrological Cycle. Springer-Verlag, New York, 350 p.

Skougstad, M.W., Fishman, J.J., Friedman, L.C., Erdman, D.E. and Duncan S.S. Methods for Determination of Inorganic Substances in Water and Fluvial Sediments. Techniques of Water Resources Investigations of the United States Geological Survey, Book Ch.AI, 626 p., US Printing Office, Washington, DC.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements. Analytical Chemistry, V 51:844-850.

Thomas, R. and Meybeck, M. (1991). The use of particulate matter. In: D. Chapman (ed.). Water Quality Assessments, A Guide to the Use of Biota, Sediment and Water in Environmental Monitoring. Chapter 4, Chapman Publ., London (in press).

Thomas, R., Meybeck, M. and Beim, A. (1991b). Lake Monitoring. In: D. Chapman (ed.) Water Quality Assessments, A Guide to the Use of Biota, Sediment and Water in Environmental Monitoring. Chapter 7, Chapman Publ., London (in press).

Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust, Bull. Geol. Soc. Amer., 72, p. 175-192.

WMO (1981) Measurement of River Sediment. WMO Operational Hydrology Report 16, World Meteorological Organization, Geneva, 61 p.

REMERCIEMENTS

Les corrections et suggestions de Arthur Horowitz (U.S. Geological Survey, Doraville, GA) et de Alena Mudroch (National Water Research Institute, Burlington, Ontario) ont été très appréciées.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

**CHAPITRE V: PREPARATION ET REALISATION D'UN PROGRAMME
D'ANALYSES MICROBIOLOGIQUES**

Préparé par:
J. Bartram et Dr. D. Wheeler
Robens Institute
University of Surrey
Guildford, Surrey
Grande Bretagne

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION.....	1
2.0 ORGANISMES INDICATEURS DE POLLUTION.....	1
3.0 TYPES D'ORGANISMES INDICATEURS DE POLLUTION.....	1
3.1 Coliformes thermotolérants (fécaux).....	1
3.2 Coliformes totaux.....	2
3.3 Streptocoques fécaux (entérocoques).....	2
3.4 Dénombrement des colonies.....	2
4.0 METHODES ANALYTIQUES: PRINCIPES ET DESCRIPTIONS GENERALES.....	2
4.1 Principales techniques de dénombrement.....	2
4.2 Méthode par filtration sur membrane.....	3
4.3 Technique des tubes multiples.....	3
5.0 PREPARATION POUR LES PRELEVEMENTS ET LES ANALYSES MICROBIOLOGIQUES.....	3
5.1 Equipement analytique.....	3
5.2 Prélèvement et transport des échantillons.....	4
6.0 CONTROLE ET GARANTIE DE LA QUALITE.....	4
6.1 Contrôle de la qualité.....	4
6.1.1 Surveillance rapprochée.....	5
6.1.2 Analyses d'échantillons stériles (blancs).....	5
6.1.3 Révision de l'équipement.....	5
7.0 DOCUMENTATION COMPLEMENTAIRE SUR L'ANALYSE MICROBIOLOGIQUE.....	5

1.0 INTRODUCTION

Lors de la mise en place d'une surveillance microbiologique sur des cours d'eau ou sur les réseaux de distribution d'eau potable, de nombreux paramètres doivent être pris en compte afin de s'assurer que les méthodes et stratégies adoptées produiront des résultats corrects. Ces considérations, développées ci-dessous, comprennent la sélection des paramètres et des méthodes analytiques, l'organisation du laboratoire concerné, le prélèvement et le transport des échantillons et la garantie de la qualité. Il n'est pas présenté ici de méthodes détaillées mais une liste de recommandations sur les exigences des laboratoires ainsi que sur les méthodes de prélèvements et d'analyses. Ces principes seront très utiles durant l'élaboration et l'évaluation de la surveillance microbiologique.

2.0 ORGANISMES INDICATEURS DE POLLUTION

Un des grands risques, associé aux eaux naturelles et aux eaux usées du monde entier, en pleine expansion dans les pays en voie de développement, est la maladie infectieuse relative à la contamination par des substances fécales. Bien qu'il soit maintenant possible d'analyser ces organismes pathogènes (à l'origine de maladies), certaines de ces méthodes sont onéreuses à mettre en oeuvre ou lentes à fournir des résultats. Comme il est impossible d'effectuer régulièrement le dénombrement de ces organismes pathogènes, l'analyse microbiologique de l'eau et de l'eau usée est habituellement réalisée lors d'un contrôle d'hygiène. A cet effet, l'isolement et le dénombrement des indicateurs de contamination fécale, sont effectués. La méthode d'identification des organismes pathogènes doit être effectuée dans le cadre d'enquêtes et de contrôles sur l'apparition de maladies, dans les laboratoires de référence.

Des indicateurs variés servent à évaluer la qualité microbiologique de l'eau et également à estimer l'efficacité du système de traitement de l'eau potable. Les indicateurs microbiologiques qui ne sont pas nécessairement associés à la pollution fécale sont également utilisés à cette fin. Les organismes utilisés le plus souvent comme indicateurs de contamination du milieu sont présentés dans le tableau 1.

Deux organismes seulement sont recherchés dans le cadre du programme GEMS/EAU: les coliformes totaux et les coliformes thermotolérants (fécaux). Dans le cas d'une contamination fécale d'une eau de loisirs, les streptocoques fécaux sont les organismes les plus efficaces pour évaluer les risques pour la santé humaine. Il est donc probable que les streptocoques fécaux seront de plus en plus employés dans l'analyse des eaux de loisirs et que les normes de qualité pour les eaux de loisirs continentales ou de mer refléteront cette tendance. Il est conseillé aux administrations concernées par la qualité des eaux de loisirs et la santé humaine d'inclure les streptocoques fécaux dans leurs recherches lors d'enquêtes sur l'hygiène du milieu.

Tableau 1. Indication du degré de contamination en fonction des organismes présents

	Indicateur d'un risque de maladie		Indicateur de l'efficacité du traitement de l'eau	
	Eaux de boisson	Eaux de loisirs	Eaux de boisson	Eaux de loisirs
Coliformes thermotolérants (fécaux)	4	4	4	4
Coliformes totaux	2	2	3	2
Streptocoques fécaux (entérocoques)	2	3	3	2
Dénombrement à 37°C	0	0	2	0
Dénombrement à 22°C	0	0	3	0

Légende: 0 = sans importance; 1 = peu important; 2 = moyennement important; 3 = important; 4= très important.

Source: Organisation Mondiale de la Santé. 1988, *Training course manual for water and wastewater laboratory technicians*, (WHO/PEP/88.11), WHO, Geneva.

3.0 TYPES D'ORGANISMES INDICATEURS DE POLLUTION

La définition de chaque groupe important d'organismes est donnée ci-dessous:

3.1 Coliformes thermotolérants (fécaux)

Ce groupe indique, *presque toujours*, la présence d'une pollution fécale. Habituellement, la plus grande proportion (supérieure à 95 %) de coliformes fécaux (thermotolérants) présente dans l'eau est représentée actuellement par un organisme de l'intestin *Escherichia coli*. Donc, il n'est souvent pas jugé nécessaire d'entreprendre davantage de tests biochimiques pour confirmer la présence de *E. coli*. Les coliformes thermotolérants se développent sur (ou dans) les milieux contenant du lactose et à une température de 44°C ou 44.5°C et produisent de l'acide et du gaz. Ils sont habituellement repérés lors de la mesure du pH dans le milieu.

Il a été dit que dans certaines régions tropicales, des bactéries d'origine non fécale peuvent former un groupe présentant les mêmes caractéristiques que les coliformes thermotolérants. Néanmoins, il n'y a malgré tout aucune raison de remettre en question l'utilisation des coliformes thermotolérants qui restent les indicateurs de contamination fécale les plus fiables.

3.2 Coliformes totaux

Ce groupe peut, dans certains cas, indiquer la présence d'une contamination fécale. Il englobe les coliformes thermotolérants ainsi que d'autres organismes dont certains se multiplient à la surface des végétaux. En outre, il est possible que quelques membres de ce groupe se développent dans le milieu aquatique. Dans ce cas, une teneur élevée en coliformes totaux peut être associée à un nombre faible voir nul de coliformes thermotolérants. Ces résultats ne donnent pas nécessairement une indication sur la présence d'une pollution fécale. Pourtant la plupart des groupes sont constitués de bactéries présentes dans l'intestin. Les coliformes totaux se développent sur (ou dans) un milieu pourvu de lactose, à une température de 35° ou 37°C, et en produisant de l'acide et du gaz. Comme les coliformes thermotolérants, ils sont généralement détectables dans le milieu par la mesure du pH.

3.3 Streptocoques fécaux (entérocoques)

Ce groupe indique *généralement* la présence d'une contamination fécale. Dans quelques cas, particulièrement lors d'une forte présence de matières organiques, un ou deux membres de ce groupe ont la possibilité de se multiplier dans l'eau. Aussi, les streptocoques tendent à persister plus longtemps dans l'environnement que les coliformes fécaux ou totaux. Ainsi est-il possible de s'attendre à dénombrer une forte quantité de streptocoques fécaux par rapport aux teneurs de coliformes fécaux et/ou totaux. Dans ce cas, on peut supposer que: soit il existe un certain degré de pollution organique, soit la source de pollution fécale est éloignée (en temps ou en distance). Les streptocoques fécaux se développent sur (ou dans) un milieu contenant de l'azothydrate de sodium, à une température de 37° à 44°C. Ils se repèrent généralement par la diminution de la coloration ou par l'hydrolyse de l'esculine.

3.4 Dénombrement des colonies

Ces méthodes d'indication n'ont pas ou peu de signification hygiénique et incluent simplement tous les micro-organismes (bactéries, levures et moisissures) capables de se développer dans ou sur des milieux solides d'agar à 37°C ou 22°C. Ces groupes *excluent* donc les organismes à besoins nutritionnels complexes, et ceux dont le développement a lieu en surface d'un milieu d'agar, ainsi que les organismes à développement anaérobie. En outre, la technique de dénombrement implique habituellement le mélange d'un faible volume d'eau avec des volumes comparativement élevés d'un milieu d'agar fondu à 45°C. Un coup de chaleur peut entraîner la mort d'une grande quantité des organismes présents dans l'échantillon.

4.0 METHODES ANALYTIQUES: PRINCIPES ET DESCRIPTIONS GENERALES

4.1 Principales techniques de dénombrement

Les principales techniques utilisées pour le dénombrement d'organismes indicateurs de pollution de l'eau sont:

Filtration sur membrane (FM)

Fermentation en Tubes Multiples ou Méthode dite du Nombre le Plus Probable (TM ou NPP)

Dénombrement sur milieu solide par Incorporation de la prise d'essai dans la gélose (DI)

Dénombrement sur milieu solide par Etalement en surface de la prise d'essai (DE)

Méthode de présence-absence (P-A)

Ces techniques ont des applications variées qui sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2. Applications des différentes techniques de dénombrement sur les eaux naturelles et les eaux usées

	Eaux de consommation	Eaux de loisirs	Eaux usées	Eaux domestiques
Coliformes thermotolérants (fécaux)	FM,TM	FM,TM	FM,TM,DE	TM,DE
Coliformes totaux	FM,TM	FM,TM	FM,TM,DE	TM,DE
Streptocoques fécaux (entérocoques)	FM,TM	FM,TM	FM,TM	TM
Comptage des colonies	DI	NU	NU	NU

FM = filtration sur membrane, TM = Tubes Multiples, DE = Dénombrement par Etalement,

DI = Dénombrement par Incorporation, NU = Non Utilisable

Source: Jamie Bartram et David Wheeler, *Microbiological Methods (laboratory analysis)* dans *GEMS/WATER Handbook for Water Quality Monitoring in Developing Countries*, (draft), University of Tampere, Finland, 1991.

Les dénombrements de colonies n'ont de valeur que s'ils sont effectués régulièrement et si des enregistrements fiables ont été établis sur plusieurs mois. Dans ces conditions, si des variations importantes se produisent à un moment donné, il conviendra de s'inquiéter. Les bactéries qui forment des spores (espèces des *Bacillus*) sont facilement repérables et forment une colonie au sein de la population. De telles colonies peuvent alors être utilisées pour déterminer l'efficacité d'une procédure de désinfection, à condition que ces organismes soient naturellement présents dans l'eau avant la désinfection.

Les méthodes de présence-absence sont généralement utilisées dans les pays en voie de développement. Elles ne constituent pas des analyses quantitatives et sont donc exclusivement utilisées dans la surveillance des eaux rarement affectées par une pollution fécale. De telles méthodes sont de peu d'utilité dans les milieux contaminés où le but des analyses est de déterminer le degré de contamination du milieu. Les méthodes de présence-absence ne sont pas recommandées dans l'analyse des eaux de surface et des eaux de consommation partiellement ou non traitées des pays sous-développés.

4.2 Méthode par filtration sur membrane

Une partie de l'échantillon ou un échantillon dilué est versé, sous conditions stériles, dans l'appareil de filtration stérilisé contenant une membrane filtrante stérile. Le diamètre des pores du filtre est de 0.2 ou 0.45 µm. L'échantillon s'écoule alors à travers la membrane filtrante sous l'action de la pompe à vide. Tous les organismes indicateurs présents dans l'échantillon sont retenus par le filtre qui est alors prélevé et déposé dans le milieu de culture dans une boîte de Pétri. Le milieu de culture est sélectif et facilite l'identification des micro-organismes d'intérêt. Suivant la durée d'adaptation des bactéries aux nouvelles conditions du milieu, la boîte de Pétri est placée dans un lieu à une température adéquate donnée et laissée à incuber. Après un certain temps, des colonies visuellement identifiables se formeront et pourront être recensées. Les résultats sont exprimés en nombre d'unités pour chaque colonie par 100 ml d'échantillon.

La filtration sur membrane n'est pas applicable sur des échantillons semi-solides comme de la vase ou des eaux très turbides qui boucheraient rapidement le filtre. Les échantillons de faible volume (moins de 10 ml) seront dilués avec un volume adéquat de diluant stérile avant la filtration pour s'assurer du passage de la totalité de l'échantillon au travers de la membrane filtre.

Si le milieu n'a jamais été prélevé auparavant ou si son degré courant de contamination est inconnu, on peut alors envisager des tests à partir de deux ou plusieurs volumes différents. Ceci permettra de s'assurer que le nombre de colonies est dans la gamme optimale de dénombrement, c'est à dire 30 à 300 colonies par membrane.

4.3 Technique des tubes multiples

Cette technique est également appelée la méthode du nombre le plus probable (NPP). A l'inverse de la méthode de filtration sur membrane, elle s'appuie sur l'estimation indirecte de la densité de microbes dans l'échantillon. Des tables statistiques permettent de déterminer le nombre le plus probable de micro-organismes présents dans l'échantillon. Cette technique doit être utilisée pour les eaux très turbides ou semi-solides qui ne peuvent être filtrées ceci écartant la possibilité d'une filtration sur membrane. L'analyse par la méthode des tubes multiples n'est pas appropriée aux régions démunies de laboratoire et qui dépendent seulement d'un équipement d'analyse portable. En outre, la méthode des tubes multiples est longue à exécuter et nécessite plus d'exigences au niveau de l'équipement, de la verrerie et des produits consommables que la méthode de filtration sur membrane.

La méthode des tubes multiples est fondée sur des analyses séparées de plusieurs volumes d'un même échantillon. Chaque volume est mélangé à un milieu de culture liquide et laissé à incubation. Ces tubes sont normalement incubés immédiatement. Les tubes sont qualifiés de "positifs" s'ils présentent une turbidité visible, et/ou un changement de couleur du milieu, et/ou s'il y a production d'un gaz dont le repérage est facilité par la mise en place d'un petit tube renversé. En comparant le diagramme des résultats positifs (définis en terme de développement) avec les tables statistiques on obtient la densité des micro-organismes présents à l'origine dans l'échantillon. Ces tables fournissent une estimation du "nombre le plus probable" (NPP) de bactéries indicatrices par 100 ml d'échantillon.

Cette méthode, comme celle de la filtration sur membrane, donne une idée sur le degré de contamination probable de l'échantillon ce qui permet le choix du volume d'échantillon à prélever pour l'analyse. Lorsque les données antérieures ne sont pas disponibles, ce choix du volume se fait en fonction du type d'eau échantillonnée.

5.0 PREPARATION POUR LES PRELEVEMENTS ET LES ANALYSES MICROBIOLOGIQUES

5.1 Equipement analytique

La détérioration de la qualité de l'échantillon pendant le transport est un gros problème de l'analyse bactériologique. Seule une analyse rapide peut pallier cet inconvénient. En règle générale, toutes les analyses doivent être effectuées dans le laboratoire le plus proche du point de prélèvement. Le développement du réseau de laboratoire désigné pour l'analyse bactériologique dépendra des contraintes associées aux coûts de l'équipement et du prélèvement (les deux étant intimement liés à la quantité et à la fréquence des échantillons à analyser) et à celui du transport des échantillons.

Il n'est pas toujours possible d'établir un réseau de laboratoires qui permettrait de transporter tous les échantillons à un laboratoire central ou régional dans les quelques heures suivant le prélèvement. En outre, les analyses microbiologiques des échantillons collectés dans des zones lointaines ou inaccessibles entraînent un bon nombre de problèmes. Ces problèmes sont les suivants: la détérioration des échantillons lors du transport, le coût du transport, un stockage des échantillons et une technique de conservation inappropriés à de longs transports et enfin l'augmentation du coût en personnel en raison de journées de prélèvement répétées.

Pour toutes ces raisons, les analyses sur le terrain à partir d'équipements portatifs sont préférables dans certaines circonstances. Les équipements de dosage portables ont montré leur efficacité et permettent de surmonter les contraintes financières et logistiques. Ces équipements varient largement en spécifications techniques telles que l'éventail des possibilités analytiques, la robustesse, le degré d'indépendance par rapport au laboratoire central, la portabilité et les besoins en produits consommables (réactifs principalement). Dans certaines circonstances, le matériel portatif peut également être utilisé sur un site fixe à la place d'un laboratoire conventionnel.

Les laboratoires centraux et nationaux ont un grand nombre de fonctions, comprenant le contrôle de la qualité analytique et la formation du personnel employé à des fonctions analytiques dans les laboratoires locaux et régionaux. Certaines analyses plus sophistiquées qui ne peuvent être décentralisées en raison du prix très élevé d'acquisition des équipements ne sont, de plus, effectuées avec le maximum de précision que dans ces grands laboratoires.

5.2 Prélèvement et transport des échantillons

Le transport des échantillons est un point important qui doit être pris en compte lors de la mise en place de la surveillance microbiologique des eaux naturelles et des réseaux de distribution d'eau potable. La conservation des échantillons est spécialement difficile pour les analyses microbiologiques, et ceci devient encore plus problématique lorsque le point de prélèvement est éloigné ou inaccessible.

Si les échantillons doivent subir un transport avant l'analyse, des conditions de stockage adéquates sont nécessaires. Pour cette raison, les conditions et les durées maximales de stockage doivent être déterminées en accord avec les normes actuelles. Tous les échantillons doivent arriver au laboratoire dans les temps et dans les conditions convenues. Les échantillons ne satisfaisant pas à ces conditions seront éliminés. Habituellement, les échantillons doivent être prélevés dans des flacons en verre stériles prévus spécifiquement à cet effet et disposés dans un endroit frais et à l'obscurité pendant le transport. Les analyses doivent être effectuées dans les six heures qui suivent le prélèvement.

Lors de l'analyse d'eau potable sur laquelle la chloration est pratiquée, le chlore résiduel devra être dosé sur place et l'analyse microbiologique réalisée sur un échantillon fraîchement prélevé. Dans le cas où un transport est inévitable, la neutralisation du chlore, par addition de thiosulfate de sodium, est alors indispensable.

6.0 CONTROLE ET GARANTIE DE LA QUALITE

Le contrôle de la qualité s'effectue à partir d'une somme de données permettant d'évaluer et de surveiller la bonne efficacité d'une méthode analytique et sa bonne exploitation. Il est normalement exprimé en terme de précision «dans la journée» et «de jour en jour».

Par opposition, la "garantie de la qualité" représente toutes les démarches effectuées par le laboratoire en vue d'assurer aux destinataires des données l'acquisition de résultats fiables. La garantie de qualité inclut le contrôle de la qualité, mais englobe également d'autres aspects. Par exemple, le personnel doit se montrer à la hauteur des fonctions qui lui sont attribuées (l'analyse particulière par exemple). Les méthodes et procédures analytiques pour la manipulation de l'échantillon doivent être standardisées et appuyées par des documents. La procédure de calibration des équipements doit être définie et exécutée à intervalles de temps déterminés. La garantie de qualité doit également prendre en compte d'autres aspects du fonctionnement d'un laboratoire, tels que le partage des responsabilités et le système de classement des données.

6.1 Contrôle de la qualité

Le contrôle de la qualité est présenté dans ses moindres détails au chapitre VII. Cependant, il y a un nombre de particularités très spécifiques liées aux analyses microbiologiques qui méritent qu'on leur accorde une attention spéciale.

Toutes les méthodes analytiques doivent être soumises à un contrôle interne de la qualité. Ceci est réalisé en estimant les précisions "dans la journée" et "de jour en jour" de la méthode (la précision est la répartition des résultats autour de la valeur moyenne, tandis que l'exactitude est la répartition des résultats autour de la valeur réelle). Ces mesures de précision sont normalement réalisées à partir de mesures répliquées sur des aliquotes d'un même échantillon.

Le contrôle de la qualité des analyses microbiologiques est moins précis que celui des paramètres chimiques. Ceci en raison de la difficulté à préparer et à stocker les aliquotes d'un unique échantillon qui n'évoluera pas significativement avec le temps. Il est donc presque impossible de surveiller les variations "dans la journée" et "de jour en jour" avec précision. La validation des méthodes et le contrôle de la qualité de l'équipement et des produits consommables sont donc des facteurs très importants pour les analyses microbiologiques.

Ces problèmes de contrôle de la qualité pour les analyses microbiologiques sont aggravés au niveau des dosages sur le terrain puisque ceux-ci s'effectuent habituellement sur moins d'échantillons mais sur un plus grand nombre de sites. La formation du personnel responsable des analyses sur le terrain doit donc faire l'objet d'une attention toute particulière

Les analyses effectuées sur le terrain seront habituellement réalisées avec le plus de précision possible et pourront également être accomplies par du personnel relativement peu spécialisé. Par conséquent, le contrôle de la qualité est le plus difficile à assurer dans les conditions où il est le plus indispensable. Trois approches présentées ci-dessous peuvent aider à venir à bout de ce problème:

6.1.1 Surveillance rapprochée

Une surveillance rapprochée adéquate sur tous les aspects du travail de terrain doit être assurée. Elle doit également inclure le test de qualité de l'eau. La surveillance du personnel de terrain (par exemple, dans les conditions dans lesquelles il effectuera normalement les analyses) peut contribuer à assurer des normes analytiques suffisantes.

6.1.2 Analyses d'échantillons stériles (blancs)

Les échantillons témoins d'eau stérile (blancs) seront manipulés par tout le personnel accomplissant des analyses sur le terrain. Si des résultats positifs sont obtenus, alors l'analyste se doit de reconnaître que sa technique d'analyse est inadéquate et que son travail de terrain est à modifier en conséquence.

6.1.3 Révision de l'équipement

L'utilisation de matériel analytique portable s'effectue sur un grand nombre de sites de prélèvement. Beaucoup de ces équipements seront utilisés dans des conditions plus exigeantes qu'ils ne devraient l'être. Dans ces conditions, une révision régulière du matériel est indispensable.

7.0 DOCUMENTATION COMPLEMENTAIRE SUR L'ANALYSE MICROBIOLOGIQUE

Deux ouvrages méritent qu'on leur porte un intérêt particulier dans le cadre du programme GEMS/EAU. Il s'agit du manuel GEMS qui contient les procédures analytiques détaillées et de la publication de l'Organisation Mondiale de la Santé *Guidelines for Drinking Water Quality*. Ce dernier ouvrage est divisé en trois volumes et la publication des nouvelles éditions est prévue pour 1993.

Pour ceux concernés par la mise en place d'une surveillance de la qualité de l'eau dans les pays en développement, une prochaine publication intitulée *GEMS-Water Handbook for Water Quality Monitoring in Developing Countries* sera particulièrement intéressante.

Normes internationales

- | | |
|--------------|--|
| ISO 9308-1 | Water quality - Detection and enumeration of coliform organisms, thermotolerant coliform organisms and presumptive <i>Escherichia coli</i>
Part 1: Membrane filtration method |
| ISO 9308-2 | Part 2: Multiple tube (most probable number) method |
| ISO 7899-1 | Water quality - Detection and enumeration of faecal streptococci.
Part 1: Method by enrichment in a liquid medium |
| ISO 7899-2 | Part 2: Method by membrane filtration |
| ISO 8199 | Water quality - General guide to the enumeration of microorganisms by culture. |
| ISO 6222 | Water quality - Enumeration of viable microorganisms - Colony count by inoculation in or on a solid medium. |
| WHO (1984). | <i>Guidelines for Drinking Water Quality. Volumes 1, 2 and 3.</i> WHO, Geneva. |
| APHA (1985). | Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Edition. APHA, Washington. |
| Anon (1983). | The Bacteriological Examination of Drinking Water Supplies 1982. HMSO, London. |

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE VI: SURVEILLANCE BIOLOGIQUE

Préparé par:

J. Jackson

Monitoring and Assessment Research Centre

King's College London

University of London

The Old Coach House

Campden Hill, Londres W8 7AD, Royaume-Uni

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION.....	1
1.1 Types de surveillance biologique.....	1
2.0 BIOMASSE PHYTOPLANCTONIQUE - CHLOROPHYLLE <i>a</i>	1
2.1 Exposé du problème.....	1
2.2 Prélèvement.....	1
2.3 Principe.....	1
2.4 Matériels.....	1
2.5 Réactifs.....	1
2.6 Procédure.....	2
2.7 Calculs.....	2
3.0 SURVEILLANCE DES STRUCTURES COMMUNAUTAIRES.....	2
3.1 Plan du programme et choix du site.....	3
3.2 Caractéristiques de l'habitat.....	3
3.3 Théorie et technique de prélèvement.....	4
3.4 Prélèvement sur le terrain.....	4
3.5 Manipulation de l'échantillon.....	5
3.6 Données.....	5
3.7 Indice de Shannon-Weiner.....	5
4.0 ANALYSES DES TISSUS BIOLOGIQUES.....	5
4.1 Sélection des organismes.....	6
4.2 Collecte de l'échantillon.....	6
4.3 Traitement des échantillons.....	6
4.4 Témoins et matériels de référence.....	7
4.5 Détermination du poids de matière sèche.....	7
4.6 Digestion - procédé de base.....	7
4.7 Arsenic et Etain.....	8
4.8 Mercure et sélénium.....	8
5.0 BIBLIOGRAPHIE.....	8

1.0 INTRODUCTION

La surveillance de la qualité biologique de l'eau est employée dans de nombreux pays comme une approche complémentaire aux analyses physiques et chimiques. Elle consiste à examiner le comportement des individus et des communautés vivant en eau douce qui se résume par l'identification des structures communautaires, la mesure de la production primaire de biomasse par les algues et le niveau de contamination de certains organismes pris individuellement.

1.1 Types de surveillance biologique

De nombreuses techniques permettent d'évaluer l'impact des activités humaines sur le milieu naturel. Ces techniques s'étendent des tests moléculaires et génétiques à toutes les enquêtes écologiques existantes. Seulement trois des techniques les plus employées seront présentées. Ce sont la mesure de la biomasse phytoplanctonique par mesure de la chlorophylle *a*, les indices biotiques simples pour la détermination de la diversité des espèces biologiques présentes et l'utilisation des tissus végétaux ou animaux pour surveiller la présence de polluants spécifiques

2.0 BIOMASSE PHYTOPLANCTONIQUE - CHLOROPHYLLE *a*

2.1 Exposé du problème

Les algues phytoplanctoniques et le phytoplancton se développent dans la colonne d'eau et peuvent être considérées comme des indicateurs de la qualité de l'eau. Le phytoplancton est sensible aux conditions naturelles et aux influences anthropiques. La structure des communautés différera visiblement entre deux milieux aquatiques différents. Les populations de phytoplancton et la biomasse peuvent se réduire dès l'arrivée de substances toxiques dans l'eau mais peuvent également croître dès l'apport artificiel de substances nutritives telles que les nitrates et les phosphates (provenant d'eaux usées ou d'engrais). Ils indiquent par conséquent la qualité de l'eau mais seront eux-mêmes également influencés. Une forte concentration de certains phytoplanctons est considérée comme toxique pour le milieu. En effet, cela entraîne la présence de toxine à un degré inacceptable, une variation de la valeur de pH ainsi qu'un changement de la couleur et du goût de l'eau. Une concentration élevée de substances nutritives d'origine artificielle entraînera une augmentation des populations phytoplanctoniques (eutrophisation) qui éventuellement dépériront. La conséquence principale de leur décomposition sera une diminution de la quantité d'oxygène dans l'eau. Ce milieu sera alors nocif pour les êtres vivants aquatiques. Les variations de la quantité de biomasse sont surveillées par la mesure de la concentration en pigments photosynthétiques: chlorophylle *a* dans l'eau.

2.2 Prélèvement

Les échantillons sont collectés grâce à un préleveur bouteille. Dans le cas d'une eau pauvre en substances nutritives (forte transparence) un prélèvement de 6 litres d'eau est requis. Pour les eaux eutrophisées, une quantité de 1 à 2 litres d'échantillon devrait normalement suffire.

2.3 Principe

Le phytoplancton contient trois sortes de chlorophylles: chlorophylle *a*, chlorophylle *b* et chlorophylle *c*. Ces chlorophylles sont extraites des cellules végétales par l'acétone. Elles ont chacune un spectre d'absorption lumineuse caractéristique avec des absorbances à des pics particuliers. L'extrait d'acétone est analysé au spectrophotomètre aux mêmes longueurs d'onde: le sommet du pic équivaut à la concentration de chlorophylle. La dégradation de la chlorophylle débute immédiatement après la mort des cellules. Ceci peut conduire à des erreurs d'estimation de la concentration d'un échantillon puisque le produit de dégradation de la chlorophylle *a*: phéophytine *a*, entre en fluorescence dans la même zone du spectre. La concentration de phéophytine *a* doit être dosée afin d'effectuer une correction convenable.

2.4 Matériels

- Spectrophotomètre à large bande spectrale, entre 0.5 et 2 nm;
- Cuves, de 1 cm - utiliser des cuves à trajet optique de grande longueur (de 4 cm ou 10 cm)
- Centrifugeuse;
- Broyeur de tissus;
- Tubes de centrifugation, de 15 ml, gradués, à bouchon à vis;
- Filtres, en fibre de verre GF/C, de 4.7 cm de diamètre;
- Appareil de filtration et une pompe;
- Pinces.

(Tous les appareils devront être exempts de toute trace d'acide et de base)

2.5 Réactifs

- Suspension de carbonate de magnésium 1.0 mg de MgCO₃ dans 100 ml d'eau distillée. Secouez avant utilisation;
- Solution d'acétone - acétone 90 %;
- Acide chlorhydrique - HCl 1N.

2.6 Procédure

- i) Concentration de l'échantillon par filtration (noter au préalable le volume initial de l'échantillon). Filtrer en continu mais ne pas laisser sécher le filtre pendant la concentration de l'échantillon. Ajouter 0.2 ml de suspension de MgCO₃ aux derniers millilitres d'eau versés dans l'entonnoir de filtration. Si l'extraction est retardée à cet endroit, les filtres devront être déposés à l'aide de pinces dans des sacs étiquetés individuels et placés à l'obscurité à une température de -20°C. Dans ces conditions, les échantillons pourront supporter un transport.
- ii) Placer le filtre dans le broyeur de tissus, ajouter 2 à 3 ml d'acétone 90% et broyer jusqu'à ce que le filtre soit réduit en fibre. Verser l'acétone et le filtre broyé dans un tube à centrifuger, réunir, en rinçant avec 2 ml supplémentaire d'acétone, le reste du broyat et le verser dans le tube.

Compléter avec de l'acétone 90% jusqu'à obtenir un volume de 10 ml dans le tube à centrifuger. Boucher le tube, l'étiqueter et le placer à l'obscurité à 4°C pendant 10 à 12 heures. Le transport des échantillons peut alors avoir lieu.
- iii) Centrifuger à 3000 tr/mn pendant 15 minutes les tubes bouchés afin de clarifier les échantillons. Séparer par décantation le surnageant claire du reste et le placer dans un tube à centrifuger propre puis noter le volume.
- iv) Remplir la cuve du spectromètre avec de l'acétone 90%. Noter l'absorbance sur le spectromètre aux longueurs d'onde 750, 663 et 665 nm. Faire le zéro à partir de ce blanc si c'est possible, sinon noter les absorbances et les soustraire à celles de l'échantillon.
- v) Placer l'échantillon dans la cuve et noter l'absorbance aux longueurs d'onde 750, 663 nm (750a, 663a).
- vi) Ajouter 2 gouttes d'HCl 1N à l'échantillon dans la cuve de 1 cm (augmenter l'ajout d'acide en proportion du volume lors de l'utilisation de grandes cellules). Agiter en douceur pendant 1 minute et noter l'absorbance à 750 et 665 nm (750b, 665b).
- vii) Répéter la procédure pour tous les échantillons. Des essais préliminaires sur quelques échantillons sont conseillés pour estimer le volume adéquat d'échantillon.

2.7 Calculs

- i) Soustraire les absorbances: 663a - 750a, - absorbance 663a après correction
 665b - 750b, - absorbance 665b après correction
- ii) Utiliser les valeurs d'absorbance 663a et 665b corrigées pour calculer:

$$\text{Chlorophyll } a \text{ (mg/ m}^3\text{)} = \frac{26.73(663a - 665b)(Ve)}{(Vs)(l)}$$

$$\text{Phaeophytin } a \text{ (mg/ m}^3\text{)} = \frac{26.73(1.7(665b) - 663a)(Ve)}{(Vs)(l)}$$

- où Ve = volume d'extrait d'acétone par litres
 où Vs = volume de l'échantillon en m³
 où 1 = longueur du trajet optique de la cuve en cm.

La concentration en chlorophylle *a* devra être notée. Le rapport chlorophylle *a* sur phéophytine *a* donne une indication sur l'efficacité de la conservation de l'échantillon, de même que sur le type de population algale.

3.0 SURVEILLANCE DES STRUCTURES COMMUNAUTAIRES

La surveillance biologique des communautés d'organismes aquatiques permet de déterminer l'impact des changements de la qualité de l'eau sur l'écologie. Les espèces ont toutes des capacités de résistance différentes face aux conditions défavorables du milieu. Au niveau le plus fondamental, cela se traduit par la présence ou l'absence d'espèces particulières sensibles à des types de pollution particulière. Cependant, avant que l'espèce ne disparaisse entièrement, des conséquences plus subtiles ont lieu au sein de la structure communautaire. Le but de la surveillance sera d'identifier les variations quantitatives des communautés, et de surveiller en même temps l'apparition ou la disparition d'espèces qui avertit d'un changement des conditions du milieu. Les différentes

espèces ont une sensibilité différente aux pollutions (polluosensibilité), très difficile à identifier dans les conditions pratiques. Les indices sur la structure de la communauté pourront nous renseigner sur la réaction écologique devant une qualité d'eau totale. On utilise soit les indices biotiques, soit les indices de diversité. Les indices biotiques révèlent de bonnes informations taxonomiques et écologiques et sont utilisés dans des milieux spécifiques. Les indices de diversité tiennent compte à la fois de la richesse taxonomique et de l'abondance relative des taxons (dominance) permettant de synthétiser la structure et le fonctionnement des communautés. Il faut souligner que les indices donnent seulement des approximations brutes sur les communautés. Il est généralement préférable d'utiliser les données à l'état brut sur les communautés lors de l'interprétation par des experts biologistes. L'information est considérée comme perdue si les données sont associées dans un index qui à son tour est susceptible de fournir une interprétation trop simpliste. Les indices ont été reconnus très pratique dans le passé et dans de nombreuses régions mais leur utilisation et interprétation doivent donner lieu à un examen minutieux et critique.

Les indices de diversité sont utilisés pour tous les groupes d'organismes, que ce soit le phytoplancton, le zooplancton, les invertébrés benthiques ou les poissons. La difficulté avec tous ces groupes est que leurs réactions respectives face aux variations de la qualité de l'eau et face à d'autres facteurs influencent certains processus, tel que la reproduction. Les poissons sont facilement identifiables, leurs réponses au stress bien connues et ils sont en plus de bon indicateur de la potabilité de l'eau. Cependant, ils sont à même de quitter une eau de faible qualité pour une eau meilleure et leur capture requiert des équipements très coûteux. Le phytoplancton et le zooplancton sont sensibles à la qualité de l'eau mais leur identification demande la présence d'un expert. Les invertébrés benthiques sont très employés et procurent de nombreux avantages. Ils sont relativement sédentaires et donc reflètent parfaitement la qualité de l'eau sur un site précis. De plus, ils ont un cycle de vie assez long ce qui permet à la communauté d'intégrer les réponses aux pollutions pendant une longue période. Les invertébrés sont également faciles à prélever et à identifier. Le seul inconvénient de ces organismes est la difficulté à les collecter dans certains milieux comme les rivières profondes, les lacs et les rivières en période de crue ou à forts courants. Les techniques présentées ici donnent seulement des indications de base pour une bonne surveillance. Il est fort probable que les données seront utilisables seulement pour une évaluation de la qualité fonction du temps et sur un même site mais il faut espérer que ces méthodes serviront de support au développement de la surveillance biologique au sein du programme GEMS/EAU.

3.1 Plan du programme et choix du site

Le plan du programme et le choix du site de prélèvement dans le cas d'une surveillance biologique sont généralement étudiés en parallèle avec la surveillance chimique et physique. Cependant, il faut tenir compte de certaines considérations spécifiques à la surveillance biologique.

Si aucune information sur l'écologie du milieu n'est disponible, il est conseillé de mettre en place une enquête qualitative préliminaire afin de déterminer quels sont les animaux présents. La littérature scientifique peut fournir quelques informations utiles.

Plan du programme:

- i) décider des mesures à prendre;
- ii) sélectionner les sites et décider de la fréquence de prélèvement;
- iii) choisir la technique de prélèvement, la méthode de stockage et d'analyse;
- iv) déterminer la procédure de traitement et le mode de gestion des données.

Les méthodes de prélèvement, d'analyse et de traitement des données sont données ci-dessous. Le choix du site de prélèvement a déjà été traité mais dans le cas présent il doit prendre en compte les considérations concernant la collecte des échantillons biologiques et ne pas fixer de fréquence de prélèvement. On estimera les variations de la qualité de l'eau au cours de l'année en tenant compte de l'appauvrissement en oxygène, des variations de débit, de la dilution de la charge polluante, de la température et des charges sédimentaires. La surveillance biologique sera désignée pour refléter ces changements à travers l'étude des organismes aquatiques. Les prélèvements doivent être suffisamment fréquents pour détecter toutes tendances saisonnières naturelles dans les communautés telles que la reproduction et la mortalité.

3.2 Caractéristiques de l'habitat

Un des éléments importants d'une surveillance biologique est la description de l'habitat des communautés d'invertébrés. Les considérations suivantes requièrent une attention particulière:

- i) Caractéristiques du substratum - rocheux, sableux, vaseux;
- ii) Caractéristiques du débit;
- iii) Morphologie du canal; et
- iv) Végétation (macrophytes présents dans l'eau), végétation en surplomb (des rives).

Ces caractéristiques, ainsi que les paramètres physiques et chimiques de l'eau, sont essentielles pour la détermination de la structure de la communauté d'invertébrés et devront absolument apparaître au côté du résultat de l'analyse biologique. De plus, des événements tels que les crues saisonnières peuvent avoir une forte influence sur la structure de la communauté. Dans quelques régions, une grande quantité de matières en suspension résultera de la présence d'un lit fluvial mobile. Dans un tel cas, l'utilisation des invertébrés benthiques comme indicateur est à revoir, le plancton par contre sera plus conseillé.

3.3 Théorie et technique de prélèvement

Le nombre de points à prélever sur chaque site devra être estimé à partir d'enquêtes préliminaires. Le degré de précision désiré est calculé comme suit:

$$D = \frac{1}{x} \sqrt{\frac{S^2}{n}}$$

où D = degré de précision
 X = abondance moyenne
 S = écart - type
 n = nombre d'échantillonnage

Un degré de précision de 20% est généralement acceptable pour les enquêtes écologiques, donc

$$n = \frac{S^2}{(0.2)^2 (X)^2}$$

L'emplacement des points d'échantillonnage sur le site dépend de l'ampleur de la surveillance. Le site devra être divisé en réseau (par exemple, un réseau de 3 m x 3 m devrait donner 100 points d'échantillonnage potentiels de 30 cm x 30 cm chacun) et les points de prélèvement potentiels devront être dénombrés.

Pour une enquête chronologique et régulière où les prélèvements sont relativement espacés dans le temps, il n'est pas indispensable de prélever en tous points, on peut échantillonner, par exemple, tous les trois points. Dans le cas de prélèvement très fréquent (ex: lors d'une étude d'impact), les points devront être choisis au hasard au sein du réseau (les numéros assignés aux points peuvent être sélectionnés au hasard à partir d'une liste de numéros). Si le milieu n'est pas uniforme (composé de plusieurs faciès) le réseau devra être divisé en fonction des différentes zones. Le nombre de points assigné à chaque zone est en proportion de la surface de chaque zone rapportée à la surface totale du réseau. Les points seront choisis au hasard à l'intérieur de chaque zone.

3.4 Prélèvement sur le terrain

Les enquêtes préliminaires reposeront sur un prélèvement qualitatif effectué à partir d'un filet manuel. Les données issues d'un tel prélèvement n'auront pas de signification quantitative mais seront considérées comme semi-quantitative si la méthode standard est employée. Le filet est communément employé dans les rivières peu profondes ou dans les cours d'eau à substratum érodé. Le filet est placé verticalement sur le lit, l'ouverture dirigée vers l'amont. L'opérateur se positionnera en aval et décatera au pied la surface de récolte définie et ceci pendant un temps fixé. Les invertébrés délogés seront alors entraînés par le courant dans le filet. Quelques pierres alentours seront examinées car des organismes peuvent y être cramponnés. Les données obtenues par cette méthode seront dites semi-quantitatives. Dans les rivières présentant des grosses pierres, les animaux seront recueillis également à la main sur les roches et le substratum délogé sera emporté dans le filet. Les rives d'un lac peuvent également être soumises à un prélèvement biologique. Les rives seront ratissées au pied, le milieu perturbé sera balayé par un filet. Cette dernière méthode n'est pas entièrement fiable. Toutes les méthodes utilisant un filet à main ont une utilisation limitée et laisseront à l'opérateur de considérables problèmes à résoudre comme l'intensité du décapage, le temps de prélèvement, la surface à prélever.

Plusieurs techniques existent pour l'analyse quantitative. Dans le cas d'eaux peu profondes, où la vitesse est > à 10 cm/s, un filet SURBER est habituellement utilisé. Il est difficile de l'utiliser lors de la présence de grosses quantités de blocs de pierre ou de macrophytes dans la rivière. Le filet SURBER est constitué d'une armature métallique articulée ouverte à 90°. Le cadre vertical est rattaché à un filet et des ailes latérales en toile évitent que les animaux soient entraînés latéralement hors du filet. L'ouverture horizontale du cadre est déposée sur le substrat, l'entrée du filet face à l'amont. La surface de substratum délimitée par le cadre est entraînée à l'intérieur du filet. Si le substrat est accidenté, le passage au-dessous du cadre devra être comblé avant le décapage. Alternativement, une bande de caoutchouc peut être fixée sur l'arête inférieure du cadre horizontal pour s'assurer que les ouvertures sont correctement bouchées et qu'aucun organisme ne peut s'échapper. Le substrat prélevé peut alors être soumis à l'analyse. Les filets SURBER ont généralement neuf mailles par cm ce qui permet la capture d'animaux dont la taille est > à 0.75 mm.

Les rivières profondes et les lacs sont plus difficiles à échantillonner. La méthode habituelle, dans ces cas, est l'usage de trappes ou de carottes à partir d'un bateau.

3.5 Manipulation de l'échantillon

L'échantillon peut être libéré de ses sédiments, si nécessaire. Pour cela, il est placé dans un tamis de 500 mm où il est soumis à l'action d'un jet d'eau de puissance modérée. Les animaux seront placés dans l'eau à l'intérieur d'une cuvette ou un d'un casier de couleur blanche où ils seront triés et éliminés à l'aide d'une pince. Ils seront alors placés dans un bocal étiqueté à bouchon à vis. Les organismes sont facilement repérables lorsqu'ils sont vivant car ils bougent. Les étiquettes sur les bocaux doivent être retranscrites sur le carnet de données à coté de l'heure et de l'emplacement du prélèvement.

L'échantillon doit être conservé avant ou après le stade du triage, ceci dépendant des disponibilités et des facilités sur le terrain. Les échantillons seront fixés dans du formol tamponné pendant 24 heures puis conservés dans de l'alcool à 70%. Le formol tamponné est obtenu par addition de 2 g de tétraborate de sodium dans 98 ml de formaldéhyde à 40%. Cette solution est diluée de la manière suivante: 1 dose de formaldéhyde pour 9 doses d'eau du robinet filtrée. Les échantillons non triés seront placés dans du formol après élimination des gros débris ceci jusqu'au moment du triage.

3.6 Données

L'hypothèse généralement avancée avant l'utilisation de l'indice biotique est la suivante: quand la pollution augmente, la diversité diminue. Ceci est vrai dans certains cas mais ce n'est pas un raisonnement universel. L'interprétation au grand jour des connaissances en écologie locale est très enrichissante.

Les échantillons doivent être triés et, lorsque c'est possible, identifiés. En conditions optimales, les unités taxonomiques du milieu étudié devraient être disponibles mais ce travail de recherche n'a pas été effectué dans toutes les régions. La méthode décrite ci-dessous ne demande pas une connaissance détaillée des unités systématiques. Cependant, la précision de l'analyse augmentera si les organismes sont correctement identifiés. Dans la plupart des situations, le nombre d'espèces seules (ou autres taxons) peut refléter avec précision l'impact d'une pollution sans pour autant prendre en compte les changements de structure de la population ce qui fait que ce n'est pas toujours suffisamment sensible.

3.7 Indice de Shannon-Weiner

L'indice de Shannon-Weiner a une utilisation très répandu dans l'analyse des changements au sein des communautés d'invertébrés induits par des variations de la qualité de l'eau. Il combine les données sur la richesse en espèces (ou taxons) avec leurs abondances respectives. La diversité des espèces est déduite du nombre d'espèces (ou taxons) et de l'équilibre de la distribution des espèces. Lors du triage, les organismes sont classés en fonction de leur appartenance taxonomique (espèces, genres, familles). Idéalement, afin d'assurer l'uniformité et la comparabilité, tous les organismes sont identifiés au même niveau taxonomique. Les animaux prélevés seront donc classés et comptés.

L'indice est calculé de la manière suivante:

$$H' = - \sum_{i=1}^t \left(\frac{n_i}{N} \right) \log \left(\frac{n_i}{N} \right)$$

où t = nombre d'espèces présentes dans l'échantillon (taxons)

n_i = nombre d'individus par espèces

N = nombre total d'individus présents dans l'échantillon

4.0 ANALYSES DES TISSUS BIOLOGIQUES

Les méthodes standards d'analyses de la chimie des tissus biologiques sont difficiles à exécuter. Un large éventail de techniques et d'équipements sont demandés. Les différentes techniques sont souvent spécifiques à certains organismes et à différentes substances chimiques (ex: certaines méthodes de digestion sont applicables sur certains métaux). L'important n'est pas la standardisation des méthodes mais l'application du contrôle de la qualité sur la méthode employée et l'utilisation de matériels de référence standards. L'existence d'une grande variété de matériels biologiques provient du fait que souvent des modifications sont effectuées sur les méthodes existantes en fonction des besoins.

Les méthodes présentées ici peuvent servir de bases à la création de nouvelles méthodes pour un meilleur contrôle de la qualité. Il est supposé que les analyses fondamentales des métaux sont applicables aussi bien sur l'eau que sur les sédiments. Les analyses des substances organiques de synthèse ne font pas partie de la description.

Les méthodes présentées ici peuvent servir de bases à la création de nouvelles méthodes pour un meilleur contrôle de la qualité. Il est supposé que les analyses fondamentales des métaux sont applicables aussi bien sur l'eau que sur les sédiments. Les analyses des substances organiques de synthèse ne font pas partie de la description.

Comme pour les autres échantillons, l'accent est mis sur le risque de contamination, présent au sein du laboratoire ainsi qu'au niveau des appareils utilisés. Un lavage à l'acide est fortement recommandé pour tous les équipements plastiques et en verre, en contact avec les échantillons. L'eau de rinçage et d'analyse devra être si possible pure (on utilisera préférentiellement de l'eau désionisée et distillée dans un appareil de distillation en verre).

4.1 Sélection des organismes

Chaque organisme a sa propre réaction face à une contamination par les métaux, quelques uns repoussent ou excrètent certains métaux alors que d'autres accumulent le polluant et s'intoxiquent. Les organismes sont prélevés, lors d'une contamination métallique, pour deux grandes raisons: soit parce qu'ils accumulent les métaux en tous temps et donc permettent de suivre l'évolution des concentrations ou soit parce qu'ils sont comestibles et présentent, dans le cas d'une pollution métallique, un danger pour la santé humaine. Les poissons se classent en dernière catégorie car ils ne sont pas représentatifs en raison de leur mobilité qui les soumet à de grandes variétés d'influences. Lors de l'utilisation d'organismes comme indicateur de pollution métallique, plusieurs critères doivent être pris en compte:

- i) L'organisme doit accumuler les métaux;
- ii) Il doit se trouver dans des endroits adéquats et en quantité convenable pour permettre en tout temps des prélèvements réguliers et impartiaux;
- iii) Les phénomènes d'absorption et d'accumulation devront être présentés dans un exposé, ceci requiert une certaine connaissance de la physiologie des organismes; et
- iv) La collecte des organismes ne devra pas demander de gros moyens financiers.

Lors du choix de l'organisme à prélever dans un site de prélèvement particulier, il est préférable que ce dernier soit relativement sédentaire, c'est à dire qu'il soit essentiellement porteur de la contamination affectant le site. Les mollusques bivalves sont les plus employés en tant qu'indicateurs mais beaucoup d'autres animaux et plantes peuvent également assurer la surveillance. Le choix de l'utilisation d'un organisme se fait à l'échelle locale, prenant en compte les critères ci-dessus. La connaissance de la physiologie des organismes est conseillée, ceci afin de pouvoir expliquer les teneurs en contaminants observées. Quelques notions sur le devenir du contaminant à l'intérieur de l'organisme sont également nécessaires. L'identification taxonomique des organismes prélevés doit pouvoir être réalisée par l'opérateur.

4.2 Collecte de l'échantillon

Equipements:

- Gants, en polyéthylène ou en latex (exempts de métal);
- Bocaux en polyéthylène ou en verre (lavés à l'acide);
- Sacs en polyéthylène (exempts de métal);
- Eau distillée; et
- Boîtes hermétiques, glace ou CO₂ solide.

Les organismes seront collectés de façon à les préserver au maximum des sources de contamination métallique ou des sédiments. Ils seront manipulés avec des gants en latex ou en polyéthylène (s'assurer que les gants ne sont pas recouverts de poudre de zinc). Les organismes seront alors rincés à l'eau distillée et placés dans des sacs en polyéthylène propres (exempts de métal) ou dans des béciers en plastique ou en verre (lavés préalablement à l'acide). Les bocaux ou sacs seront alors étiquetés. Il ne faudra pas omettre de noter l'emplacement et le moment du prélèvement. Les échantillons seront ensuite transportés au laboratoire, soit réfrigérés à -2 et -4°C soit congelés à -20°C. Les boîtes hermétiques, refroidies avec de la glace pour la réfrigération ou par du CO₂ solide pour la congélation, sont les plus pratiques pour le transport.

4.3 Traitement des échantillons

- Eau distillée;
- Feuille en plastique propre ou plateau en plastique lavé à l'acide;
- Couteaux en acier inoxydable/PTFE/quartz; et
- Pincettes PTFE.

Les organismes soumis à une digestion complète, dans le cadre de l'analyse des métaux, seront minutieusement rincés à l'aide d'un jet doux d'eau distillée de façon à éliminer les débris adhérents avant de les placer dans des bocaux propres.

Les mollusques bivalves doivent être séparés de leur coquille. Les débris adhérents à la coquille seront tout d'abord grattés avec un couteau et le byssus sera éliminé. Le couteau sera inséré entre les deux parties de la coquille pour permettre de couper les muscles adducteurs. La coquille est alors ouverte et le tissu détaché avec le couteau. L'eau contenue est alors éliminée et le tissu, prélevé à l'aide de pinces, sera placé dans un bêcher propre.

Les méthodes employant une technique de dissection plus élaborée sont indiquées dans les ouvrages de référence. On peut demander de séparer le tissu musculaire du foie pour des analyses individuelles, ceci spécialement dans le cas d'un prélèvement de poissons. Dans ce cas, une attention particulière est conseillée afin d'éviter toute contamination par les autres tissus, telle que la surface de la peau. Une dissection très méticuleuse est recommandée.

Dans le cas d'un échantillonnage composé, les tissus seront homogénéisés à l'aide d'un broyeur PTFE ou en verre ou à l'aide d'un homogénéisateur en acier inoxydable. Des sous-échantillons seront alors créés. Les instruments en acier inoxydable sont habituellement employés lors de la préparation des échantillons pour l'analyse des métaux, excepté pour celle du manganèse et du nickel où les risques de contamination sont plus complexes.

4.4 Témoins et matériels de référence

Les procédures de traitement de l'échantillon présentées jusqu'ici seront également effectuées, en parallèle, sur des échantillons témoins (blancs) en utilisant le matériel de référence standard, de la même façon que pour les échantillons d'analyse chimique. Les blancs seront soumis à toute une série de réactifs et d'appareils techniques, à défaut seulement du matériel biologique lui-même.

4.5 Détermination du poids de matière sèche

i) Séchage à l'étuve

Appareils: Flacons tarés
Etuve (105°C); et
Balance (si possible avec un plateau d'une sensibilité de $\pm 0.001g$).

Les flacons tarés sont tout d'abord séchés à masse constante dans l'étuve. Leur poids final (flacon et bouchon) sera alors noté. 1 à 2 g d'échantillon frais sont placés dans un flacon bouché. Le flacon est pesé, placé dans l'étuve où le bouchon est ôté, puis séché à masse constante. A chaque pesée du flacon, le bouchon doit être remis. Par la suite, l'échantillon sera retiré de l'étuve et refroidi dans un dessiccateur puis pesé.

ii) Séchage par refroidissement

Appareils: Cuves de dessiccation (fermées);
Sécheur par congélation; et
Balance.

Le séchage à froid est utilisé pour les matériaux contenant une grande quantité de lipides. Il s'emploie de la même manière que la méthode du séchage à l'étuve.

Tous les séchages que ce soit à l'étuve ou à froid utilisent des cuves de digestion en verre.

iii) Echantillon frais

Pour la détermination du mercure, de l'arsenic, de l'étain et du sélénium, la digestion est effectuée à partir d'échantillons frais. Dans ce cas, un sous-échantillon est utilisé pour la détermination du poids de matière sèche. Les teneurs en métaux, données par la digestion liquide de l'échantillon, seront corrigées en fonction.

4.6 Digestion - procédé de base

Les temps de digestion et les quantités d'acide nécessaires seront déterminés en fonction du type de prélèvement. Seules les méthodes les plus simples sont présentées ici, les procédures de digestion plus complexes sont données par les ouvrages cités en référence. Les digestions préliminaires auront le devoir de déterminer les méthodes les plus appropriées.

Réactifs: Eau distillée; et
1.4 g/ml de HNO₃ concentré d_{20°C}

Appareils: Plaque chauffante / Four à 120°C, 150°C;
Cuves de digestion de 25 ml ou plus, PTFE;
Fiole jaugée en verre borosilicaté de 25 ml;
Pipettes;
Hotte à flux laminaire / salle propre pour la manipulation; et
Hotte de digestion.

Placer l'échantillon sec dans la cuve de digestion. L'équivalent de 1 g de matière fraîche devrait être suffisante pour un récipient de 25 ml. Le poids précis de matière sèche doit être connu. Ajouter suffisamment d'acide (environ 20 ml de HNO₃ par gramme de matière sèche de l'échantillon). Fermer la cuve et laisser pré-digérer pendant une nuit. Placer ensuite l'échantillon dans l'étuve ou sur une plaque chauffante à 140°C pendant 3 heures. Enlever l'échantillon de la chaleur et le mettre au frais. Surveiller la digestion. Si l'échantillon est clair, jaune pâle, le transférer dans une fiole jaugée et compléter avec de l'eau distillée. Si le produit est sombre ou trouble, le remettre dans l'étuve jusqu'à éclaircissement.

Si le coût de la manipulation pose un problème, les récipients de digestion en verre borosilicaté peuvent être utilisés avec un ballon à reflux pour une digestion à 120 °C. L'analyse de l'argent prévoit un séchage jusqu'à déshydratation complète du produit de la digestion qui est ensuite refroidi. Le résidu sera dissous dans de l'HCl concentré (environ 2.5 ml) et dilué jusqu'à 25 ml.

4.7 Arsenic et Etain

Réactifs: Pâte incinérée; 10 g de MgO + 6 g de Mg(NO₃)₂ dans 100 ml de H₂O; eau distillée; et HCl 50%.

Appareils: Bêchers en verre borosilicaté de 10 ml;
Four à mouffles; et
Fioles jaugées en verre borosilicaté de 50 ml.

Prendre de 1 à 10 g d'échantillon (masse fraîche) après avoir ôté les sous-échantillons prévus pour la détermination du poids de matière sèche. Ajouter 15 ml de pâte incinérée dans le bêcher. Incinérer ce mélange dans le four à mouffles à 500°C. Refroidir et dissoudre le résidu dans 25 ml d'HCl 50%. Compléter par 25 ml d'eau distillée.

4.8 Mercure et sélénium

Réactifs: Eau distillée;
HNO₃ ou H₂SO₄ 3:1; et
H₂O₂ w/v 30%

Appareils: Plaque chauffante 50- 80EC; et
Fioles Kjeldahl.

Le mercure est très bien digéré par le procédé de base utilisant les récipients de digestion PTFE bouchés. La méthode suivante est une variante. Déterminer la masse sèche à partir d'un sous-échantillon et placer de 1 à 10 g d'échantillon homogénéisé dans la fiole Kjeldahl avec un condensateur. Digérer avec 20 ml de HNO₃ ou H₂SO₄ 3:1 à 50 - 60°C pendant 4 heures. Refroidir et ajouter 10 ml de H₂O₂ w/v 30%, remonter la température jusqu'à 80°C et cela pendant 1 heure. Diluer dans une fiole jaugée jusqu'à obtenir un volume de 50 ml.

5.0 BIBLIOGRAPHIE

Cantle, J. E. 1982 Atomic Absorption Spectrometry. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Vol. 5, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

UNEP/FAO/IAEA 1982 Sampling of selected marine organisms and sample preparation for trace metal analysis. Reference methods for marine pollution studies, No. 7, UNEP, 1982.

UNEP/FAO/IAEA 1982 Determination of total mercury in selected marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry. Reference methods for marine pollution studies, No. 8, UNEP, 1982.

UNEP/FAO/IAEA/IOC 1984 Determination of total cadmium, zinc, lead and copper in selected marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry. Reference methods for marine pollution studies, No. 11, Rev. 1, UNEP, 1984.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE VII: CONTROLE DE LA QUALITE ANALYTIQUE

Préparé par:

Mr. J. Winter, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA

Mr. P. Britton, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA

Mr. O. Krogh, SIT Water Systems A/S, Copenhagen, Denmark

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION.....	1
1.1 Nécessité d'un contrôle de la qualité analytique	1
1.2 Etat de la situation actuelle.....	1
2.0 ORGANISATION DU PROGRAMME CQA POUR LES LABORATOIRES GEMS/EAU	1
2.1 Introduction	1
2.2 Buts du programme CQA.....	1
2.3 Réseau régional et mondial	2
2.4 Réseaux nationaux de laboratoire de référence	3
3.0 PROGRAMME CQA INTRA-LABORATOIRE.....	4
3.1 Etalonnage.....	4
3.2 Essai à blanc	5
3.3 Blanc de terrain.....	5
3.4 Précision.....	5
3.5 Contrôle et correction à l'aide de solutions étalons	6
3.6 Test de précision à partir d'ajouts dosés	8
3.7 Résumé du programme CQA intra-laboratoire	10
3.8 Programme CQA minimum.....	10
3.9 Correction des problèmes.....	10
3.10 Amélioration des techniques de laboratoire.....	11
3.11 Examen de la qualité des résultats	13
4.0 ECHANTILLONS DE CONTROLE DE QUALITE GEMS/EAU.....	13
4.1 But.....	13
4.2 Distribution des échantillons	13
4.3 Choix dans l'utilisation de l'échantillon	14
4.4 Suivi des activités de contrôle.....	14
5.0 EVALUATION DE LA QUALITE ANALYTIQUE DANS LA PROGRAMME GEMS/EAU	14
5.1 But.....	14
5.2 Distribution	14
5.3 Compte-rendu des résultats	15
5.4 Evaluation	15
5.5 Suite à donner	15
6.0 BIBLIOGRAPHIE	19

1.0 INTRODUCTION

1.1 Nécessité d'un contrôle de la qualité analytique

L'objectif premier d'un laboratoire d'analyse de l'eau est de produire des données précises et fiables traduisant les caractéristiques qualitatives du milieu étudié. Le contrôle de la qualité analytique (CQA) est une technique indispensable pour assurer la qualité (précision et fiabilité) des résultats analytiques. Il consiste à soumettre les méthodes d'analyse habituelles à un processus de contrôle de mesure.

De nombreux laboratoires ne sont pas convaincus de la nécessité de ce contrôle. Pour leur part, l'utilisation de méthodes standard suffit à assurer la précision des résultats. Malheureusement, des études inter-laboratoires ont démontrées le contraire. En effet, toutes ont montrées clairement l'existence d'erreurs analytiques. Des études semblables ont également été réalisées après la mise en place des procédures CQA, au niveau de laboratoires participant à ce programme. Bien que des erreurs analytiques persistent toujours, leur amplitude a considérablement diminué, ce qui démontre clairement la nécessité d'un programme CQA systématique pour améliorer la qualité des données.

Un des objectifs du GEMS/EAU est d'améliorer la validité et la comparabilité des données de qualité de l'eau. Pour cela, l'accent doit être mis sur la mise en place d'un programme CQA dans tous les laboratoires d'analyse d'eau participants au programme.

1.2 Etat de la situation actuelle

Bien que de nombreuses directives et recommandations sur le CQA soient à la disposition des laboratoires d'analyse d'eau, seul un nombre limité d'entre eux ont réalisé ce programme de manière régulière. Une des raisons de la faible participation est due, à l'existence de recommandations dont les procédures sont trop compliquées pour le laboratoire moyen. Les directives existantes sont des outils pratiques pour les coordonnateurs CQA régionaux et mondiaux. Elles peuvent également être considérées comme trop générales pour des programmes nationaux et les laboratoires individuels. Ce chapitre contient des recommandations précises et pratiques pour chaque laboratoire pris individuellement. En outre, ce chapitre décrit les grandes lignes du programme impliquant l'utilisation régulière de produits analytiques que l'on peut trouver dans le commerce ainsi que la disponibilité périodique d'échantillons pour une évaluation de la performance de chaque laboratoire GEMS/EAU.

2.0 ORGANISATION DU PROGRAMME CQA POUR LES LABORATOIRES GEMS/EAU

2.1 Introduction

Afin de produire des résultats bons et fiables au sein d'un laboratoire, il est requis, dans l'ordre:

- (1) des installations de laboratoire adaptées;
- (2) des équipements, du matériel et de la verrerie modernes ainsi que des réactifs en cours de validité;
- (3) l'utilisation de méthodes analytiques de référence appropriées aux variables étudiées et aux échelles des concentrations rencontrées;
- (4) du personnel de laboratoire bien formé;
- (5) des équipements et installations bien entretenus;
- (6) un système de rapport et de classement des données approprié; et
- (7) un programme systématique de contrôle de la qualité analytique.

Ces conditions constituent, dans leurs ensembles, les activités de CQA intra-laboratoire. Ce présent rapport traite principalement de la condition (7).

2.2 Buts du programme CQA

Le CQA intra-laboratoire est la composante la plus importante de tout le programme de contrôle de qualité d'un laboratoire. L'expérience indique que 10 à 20 % des ressources (main-d'oeuvre, instruments utilisés et produits consommables) d'un laboratoire sont consacrées à ce travail. L'éventail de 10 à 20 % doit être cependant considéré comme un minimum, qui est valable pour les paramètres de base présents en forte concentration. Quand on en vient à des paramètres plus complexes et à des paramètres présents en faible concentration, les dépenses exigées pour le CQA devront être plus élevées. Pour de la détermination de faibles concentrations de métaux à l'état de trace et de pesticides, souvent plus de 20 % des ressources devront être investies.

Si les gestionnaires des laboratoires pensent qu'ils n'ont pas les moyens de verser 10 à 20 % de leur ressource dans le CQA intra-laboratoire, le programme systématique n'est, par conséquent, pas mis en place. Cet argument ne doit pas être retenu car sinon on risque d'obtenir des données de qualité douteuse qui ne seront d'aucune utilité pour les responsables de programme dans leurs prises de décisions.

Une autre raison souvent émise pour ne pas entreprendre la mise en place de CQA est le besoin d'informations pour la mise en route des programmes, incluant des descriptions techniques, des documents ou directives qui ne sont pas à la disposition du laboratoire. Ces livres et documents de référence peuvent être consultés ou obtenus par tous les laboratoires d'analyses d'eau. Ces documents pourront également servir de textes de référence concernant les procédures analytiques.

Le troisième argument avancé pour éviter d'exécuter le CQA est le manque de connaissance de l'ingénieur chimiste et du personnel en calcul statistique, nécessaire lors de la mise en place du programme. Bien que des explications détaillées soient données, ceci demande tout de même une certaine connaissance assurée en statistique. Cette situation met en évidence le besoin d'une formation pratique du CQA. Les bénéfices d'une telle formation ont été clairement démontrés par des cours ayant eu lieu dans la région du Pacifique ouest, dans le sud-est asiatique et en Amérique.

La dernière raison jouant contre l'implantation du CQA est le manque de compréhension du problème et le manque de motivation à résoudre ce problème. La littérature technique donne de nombreux exemples de laboratoires ayant obtenus des résultats analytiques peu fiables en raison de l'absence du CQA, et qui observent une amélioration lors de l'introduction du programme. Des efforts continus doivent être maintenus pour mettre en valeur ces observations.

2.3 Réseau régional et mondial

Les principes de coordination du CQA dans le cadre de GEMS/EAU sont donnés en figure 1. Les coordonnateurs régionaux et mondiaux sont maintenant pleinement opérationnels. Un grand nombre d'activités ont été mises en place; parmi lesquelles, certaines requièrent une attention toute particulière:

- les directives générales du CQA sont contenues dans un chapitre du Guide Pratique GEMS/EAU paru en 1987;
- le contrôle de la qualité (CQ) des échantillons a été distribué à l'échelle mondiale en 1982-83, 1985 et 1988-89;
- des études d'évaluation des performances (EP) mondiales ont été réalisées en 1982-83 et 1990-91;
- des études EP régionales ont été effectuées en Europe et dans le Pacifique Ouest;
- des cours régionaux sur le CQA ont été donnés en Europe, en Asie du sud-est, dans le Pacifique ouest et en Amérique; et
- des cours nationaux ont été organisés avec l'assistance des coordonnateurs régionaux du CQA.

Afrique Bureau régional de l'OMS, Brazzaville, Congo		Amériques CEPIS Lima, Pérou
		Est-Méditerranée Bureau régional de l'OMS, Alexandrie, Egypte
Coordinateur-CQA mondial Centre collaborateur de l'OMS pour le contrôle de la pollution de l'environnement, USEPA-EMSL Cincinnati, USA		
		Europe Bureau régional de l'OMS Copenhague, Danemark
Pacifique - Ouest Laboratoire de référence régional Tokyo, Japon		Asie du Sud-Est Bureau régional de l'OMS New Delhi, Inde

Figure 1. Coordonnateurs CQA régionaux et mondiaux du GEMS/EAU

2.4 Réseaux nationaux de laboratoire de référence

Dans de nombreux pays, les laboratoires de référence d'analyse d'eau sont officiellement désignés. De tels réseaux ont contribué à améliorer la qualité du travail des autorités locales.

Il est recommandé que des laboratoires de référence soient désignés dans tous les pays participant au projet GEMS/EAU. Les coordonnateurs régionaux et mondiaux de l'O.M.S. peuvent assister le personnel dans la mise en place des laboratoires de référence nationaux.

Les figures 2 et 3 présentent deux exemples d'organisation de laboratoires de référence pour, respectivement, les pays disposant de nombreux laboratoires d'analyses d'eau, et ceux où ces derniers sont en nombre limité.

La fonction d'un laboratoire de référence est d'assurer la fiabilité des résultats provenant des laboratoires du pays. Ce but peut être atteint si le laboratoire de référence s'emploie aux tâches suivantes:

- (1) assister les laboratoires lors de la mise en place de leur propre programme CQA intra-laboratoire;
- (2) mener des études d'évaluation des performances inter-laboratoires pour suivre les performances de chacun;
- (3) tester de nouvelles méthodes et de nouveaux équipements, et donner des recommandations et/ou des instructions quant au choix des méthodes et des équipements employés;
- (4) former le personnel des laboratoires à l'utilisation du programme CQA, à de nouvelles procédures analytiques ainsi qu'aux nouveaux équipements; et
- (5) coopérer avec les organisations internationales impliquées dans l'analyse de l'eau.

Le contenu des conditions (3) et (5) ne sera pas davantage développé dans ce rapport. A l'inverse, les conditions (1) et (2) seront largement repris dans les paragraphes suivants.

Les bureaux de coordination régionaux et mondiaux du GEMS/EAU sur le contrôle de la qualité analytique sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1. CQA régional et mondial du GEMS/EAU - Coordonnateurs et centres de référence

<u>Coordonnateur mondial CQA</u>	
Quality Assurance Research Division Environmental Monitoring Systems Laboratory U.S. Environmental Protection Agency <u>Cincinnati, Ohio 45268, USA</u>	
<u>Coordonnateurs régionaux CQA et laboratoires de référence</u>	
AFRIQUE Programme Manager 2, WHO Regional Office for Africa P.O. Box No. 6, <u>Brazzaville, Congo</u>	AMERIQUES Director CEPIS Casilla Postal 4337 <u>Lima 100, Peru</u>
EST-MEDITERRANEE Chief Environmental Health WHO Regional Office for the Eastern Mediterranean P.O. Box 1517 <u>Alexandria - 21511, Egypt</u>	EUROPE Director Promotion of Environmental Health WHO Regional Office for Europe 8, Scherfigsveg <u>DK-2100 Copenhagen, Danemark</u>
ASIE DU SUD-EST Chief Promotion of Environmental Health WHO Regional Office for South East Asia Indraprastha Estate Mahatma Gandhi Road <u>New Delhi - 110002, India</u>	PACIFIQUE - OUEST Director Department of Sanitary Engineering The Institute of Public Health 6-1, Shirokanedai 4 chome Minato-ku <u>Tokyo 108, Japan</u>

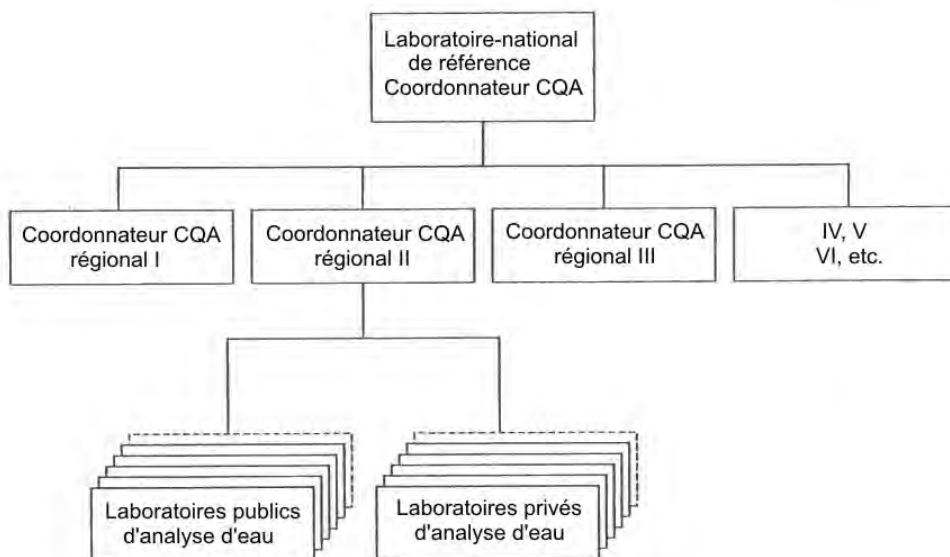


Figure 2. Organisation des laboratoires de référence/coordonneurs CQA des grands pays contenant de nombreux laboratoires d'analyse de l'eau.

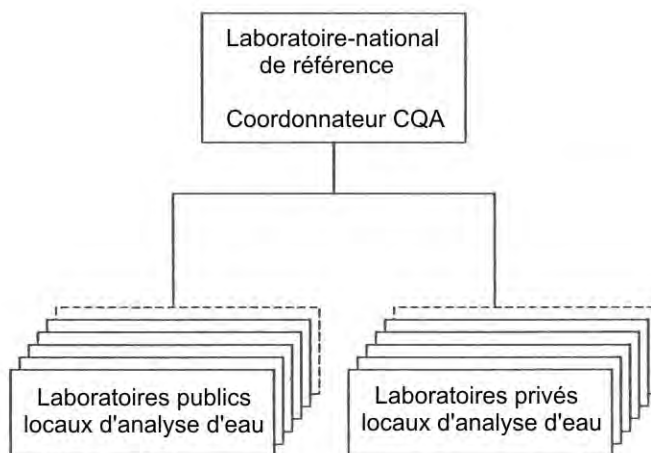


Figure 3: Organisation des laboratoires-référence/coordonnateur CQA dans les petits pays et dans les pays ayant peu de laboratoires d'analyse d'eau.

3.0 PROGRAMME CQA INTRA-LABORATOIRE

Les articles suivants constituent la base du programme CQA intra-laboratoire et doivent donc être développées et employées quotidiennement dans les laboratoires prenant part au programme GEMS/EAU.

3.1 Etalonnage

- Préparer une courbe d'étalonnage pour chaque paramètre. Elle couvrira entièrement le domaine de concentration établi pour la méthode. Le mot paramètre équivaut à un constituant ou à une caractéristique mesurée ou identifiée de l'échantillon.
- Construire une courbe à partir d'au moins cinq (5) points, dont un approchera la limite supérieure et un autre la limite inférieure du domaine de concentration.
- La différence (D) entre la valeur observée pour chaque étalon de calibration (X_{obs}) et la valeur prévisible pour cet étalon, déduite de la courbe d'étalonnage ajustée, ($X_{\text{pré}}$) peut être évaluée de la manière suivante:

1. A partir de 20 à 25 valeurs initiales de $D = X_{\text{obs}} - X_{\text{pré}}$ disponibles, calculer leur moyenne (D) et leur écart-type (S_D).
2. Si la valeur D subséquente n'est pas contenue dans l'intervalle $D \pm 3 S_D$, la méthode d'étalonnage n'est pas maîtrisée et doit être recalibrée avant la reprise d'analyses régulières.

Si la courbe d'étalonnage avait été ajustée en minimisant de la somme des carrés de la valeur absolue des écarts entre chaque point de la courbe, alors les valeurs D devraient être exprimées en valeurs absolues. Cependant, si le pourcentage des écarts était minimisé, alors D devrait être exprimées en pourcentages des valeurs prévisibles.

- (d) S'il n'y aucune raison manifeste de recourir à un ré-étalonnage, à la place des démarches (a) jusqu'à (c), une courbe d'étalonnage existante peut servir de vérification au début d'une série d'analyses par la mesure de deux étalons, un situé dans le quart inférieur de la courbe d'étalonnage existante et le second dans le quart supérieur.
- (e) Evaluer la différence $D = X_{\text{obs}} - X_{\text{pré}}$ pour chaque étalonnage en utilisant les critères développés dans le paragraphe 3.1, section c et recalibrer si les résultats ne rentrent pas à l'intérieur des limites de contrôle. Comme dans la section c, les valeurs de D seront exprimées en pourcentages ou en valeurs absolues selon la méthode d'ajustement de la courbe de calibration.
- (f) Noter les valeurs D pour toutes les analyses de calibration acceptables et après obtention de 20 à 25 résultats, corriger les limites de contrôle par le recalcul de D et de S_D à partir des nouvelles données.
- (g) Il est important de conserver les signes de toutes les valeurs de D .

3.2 Essai à blanc (Témoin de méthode)

- (a) Pour toutes les séries et sous-séries de 20 ou moins d'échantillons, faire un blanc de méthode en utilisant de l'eau déminéralisée comme échantillon qui sera soumis à la méthode d'analyse complète. Le témoin devra être également analysé aussi souvent qu'il se produit des changements au niveau de l'échantillon d'eau déminéralisée, ou chaque fois qu'un changement intervient (réactif ou solvant fraîchement préparé) dans le système analytique.
- (b) Le témoin doit être soumis à la procédure entière.
- (c) Une réponse non-nulle du témoin dépend en grande partie de la méthode, mais les résultats analytiques obtenus conjointement en routine doivent être corrigés ou rejetés tant que le témoin produit une réponse supérieure à la limite de détection de la méthode. Tous les efforts devront être faits afin de résoudre ou minimiser les interférences du système.

3.3 Blanc de terrain (Témoin de terrain)

Le blanc utilisé sur le terrain est une solution témoin embouteillée au laboratoire, transportée dans sa bouteille sur le terrain. Elle sera traitée et conservée comme un échantillon normal puis retournée avec les autres échantillons au laboratoire pour y être analysée.

- (a) Analyser le témoin avec chaque série d'échantillons provenant d'une source donnée.
- (b) Soumettre le témoin à la procédure analytique entière.
- (c) Si une interférence survient, mettre de côté les résultats analytiques associés à cette analyse à moins que suffisamment des données provenant de ces témoins soient disponibles pour justifier une correction des résultats.

3.4 Précision

La précision traduit la correspondance entre les résultats d'analyses répétées sur un même échantillon.

- (a) Prendre nécessairement une donnée initiale en sélectionnant au hasard des échantillons routiniers afin qu'ils soient analysés deux fois pour fournir des analyses dupliquées. Puis effectuer la procédure suivante
 - (1) Prendre ces données sur une période de temps raisonnable afin de pouvoir suivre l'opération au jour le jour.
 - (2) Choisir les échantillons les plus représentatifs de l'interférence potentielle d'un type d'échantillon. Si le laboratoire manipule des échantillons de types multiples avec des caractéristiques de précision différentes, il sera nécessaire d'établir et de mettre à jour séparément les données et les critères d'évaluation pour chaque type d'échantillon.
 - (3) En fin de compte, le programme devra inclure des critères de précision appropriés à la gamme complète des concentrations rencontrées pour chaque paramètre régulièrement analysé, à l'intérieur de chaque type d'échantillon si nécessaire.
- (b) A partir de chaque paire d'analyses dupliquées (X_1 et X_2), calculer la valeur relative de variation (R):

$$R = \frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2}$$

où $*X_1 - X_2*$ correspond à la différence en valeur absolue entre X_1 et X_2 .

- (c) Lorsque 50 à 100 valeurs de R sont disponibles pour une variable, ordonner les valeurs R en fonction de la concentration estimée de l'échantillon relatif. Classer les valeurs dans le domaine de concentration qui semble avoir des valeurs R fondamentalement similaires. Calculer la valeur moyenne (R) pour chacun des domaines de concentration. Réduire, autant que possible, le nombre de domaines de concentrations.
- (d) Calculer la limite supérieure de concentration (LSC) pour chaque plage de concentration comme il est recommandé par Duncan (1974): $LSC = 3.27 (R)$.
- (e) Corriger les données initiales pour les valeurs de R supérieures à la valeur LSC dans le domaine de concentration approprié. Si de telles valeurs sont trouvées, elles devront être mises de côté et la valeur LSC apparentée devra être recalculée à partir des valeurs remaniées de R, au sein de leur domaine de concentration.
- (f) A l'intérieur de chaque série de 20 ou de moins d'échantillons qui seront analysés ensemble, évaluer la précision par la méthode de duplication des analyses sur un des échantillons pris au hasard. Si la valeur R relative au domaine étudié, calculée à partir de ces duplications, est supérieure à celle de la valeur LSC correspondante, la précision du système ne sera pas jugée acceptable et les analyses devront cesser jusqu'à ce que le problème soit réglé. Les problèmes avec ces données indiquent la nécessité de se conformer de façon plus rigoureuse aux pratiques de laboratoire établies.
- (g) Périodiquement (après que 20 à 25 couples de valeurs supplémentaires ait été obtenues à l'intérieur de chaque domaine de concentration pour un type d'échantillon donné), mettre à jour une table de valeurs critiques relative à un domaine par répétition de la démarche du 3.4 (d) en utilisant de nouvelles données. Corriger les critères conservés et combiner tous ceux qui sont très similaires pour des concentrations apparentées ou des types d'échantillon. Si les critères pour des domaines de concentrations adjacents sont très différents, il est nécessaire d'effectuer davantage de sous-division des concentrations.
- (h) Le tableau 2 présente les résultats des calculs des paragraphes 3.4 (c) et (d) pour trois paramètres différents afin d'illustrer l'utilisation des valeurs LSC. Si les résultats 31.2 et 33.7 sont obtenus lors de la duplication de la détermination du chrome, la précision devrait être vérifiée comme suit:

$$R = \frac{|31.2 - 33.7|}{(31.2 + 33.7)/2} = \frac{|-2.5|}{64.9/2} = \frac{2.5}{32.45} = 0.0770$$

La valeur de LSC indiquée par le tableau 2 est de 0.109. La valeur trouvée R n'est pas supérieure à ce chiffre, par conséquent la précision du système analytique est jugée bonne.

3.5 Contrôle et correction à l'aide de solutions étalons

- (a) Soumettre au moins un étalon à la méthode complète pour chaque sous-série de 20 ou moins d'échantillons réguliers analysés dans la même série.
- (b) Afin de fournir un rapport complet de l'étalonnage et de la validité de chaque série d'analyses, un de ces échantillons standard devra être analysé en dernier.
- (c) Utiliser des concentrations voisines de celles trouvées dans les échantillons de la série à laquelle ils sont rattachés.
- (d) Calculer le pourcentage d'erreur (P):

$$P = \frac{100(\text{observed value})}{(\text{true value})}$$

Tableau 2. Précision estimée à partir d'analyses dupliquées à l'intérieur de domaine de concentration, et cela pour trois paramètres.

Paramètres	Domaine de concentration	Nombre de series de dupliquées	Concentration moyenne des données	Valeur moyenn relative à chaque domaine (R)	R des domaines de concentration combinés	Résultats finaux LCS
DBO ₅	1 à 10	21	5,85	0,1776	0,1381	0,452
	10 à 25	30	17,6	0,1104		
	25 à 50	27	36,1	0,0924		
	50 à 150	29	102	0,0638		
	150 à 300	17	197	0,0564		
	300 à 1000	12	520	0,0232		
> 1000	3	3341	0,0528	0,0652	0,213	
Chrome (µg/L)	5 à 10	32	6,15	0,9612	0,0612	0,200
	10 à 25	15	16,7	0,0340		
	25 à 50	16	36,2	0,0319		
	50 à 150	15	85,1	0,0446		
	150 à 500	8	240	0,0218		
	> 500	5	31780	0,0240		
Cuivre (µg/L)	5 à 15	16	11,1	0,1234	0,0940	0,307
	15 à 25	23	19,1	0,0736		
	25 à 50	23	35,4	0,0338		
	50 à 100	26	65,9	0,0354		
	100 à 200	10	134	0,0210		
	> 200	3	351	0,0130		

- (e) Après l'analyse de 20 à 25 étalons, effectuée sur une même période, calculer le pourcentage d'erreur moyen (P) et l'écart type (S_p) des valeurs P résultantes.
- (f) Si le pourcentage d'erreur des étalons suivants ne rentre pas dans l'intervalle de confiance $(P) \pm 3 S_p$, le système analytique devra être remis en cause. Si des problèmes existent il faudra les résoudre avant de continuer les analyses. Les problèmes concernant ces données exigent souvent une plus grande attention dans le traitement de l'échantillon précédant la mesure même.
- (g) Des séries de 8 ou plus de points successifs, soit tous supérieurs ou tous inférieurs à (P), indiquent également que le système n'est pas parfait. L'utilisation du graphe de contrôle X de Shewhart est recommandée afin de faciliter l'évaluation de la précision des valeurs obtenues pour les étalons en pourcent des valeurs vraies.
- h) Un exemple de calcul du pourcentage de récupération et de l'établissement du graphe X de Shewhart est donné dans le tableau 3 et à la figure 4.
- (i) Noter le pourcentage de récupération de chacun des étalons de contrôle ayant donné un résultat avec marge d'erreur acceptable. Après l'obtention de 20 à 25 résultats consécutifs, corriger les limites de contrôle apparentées par le recalcul de (P) et de S_p à partir des nouvelles données. Comme dans 3.4 (g), les critères de subdivision par type d'échantillons et par domaine de concentration devront être périodiquement réactualisés afin de pouvoir juger de leur adéquation.

Tableau 3. Analyses* d'étalons de phosphore-phosphate total; en mg/l P-PO₄ total

	Concentration	Concentration	Pourcentage de recouvrement	P _i ²
1	0,34	0,33	97	9,409
2	0,34	0,34	100	10,000
3	0,40	0,40	100	10,000
4	0,49	0,49	100	10,000
5	0,49	0,49	100	10,000
6	0,50	0,47	94	8,836
7	0,50	0,53	106	11,236
8	0,50	0,56	112	12,544
9	0,52	0,59	113	12,769
10	0,66	0,70	106	11,236
11	0,66	0,60	91	8,281
12	0,67	0,65	97	9,409
13	0,68	0,65	96	9,216
14	0,83	0,80	96	9,216
15	1,3	1,2	92	8,464
16	1,3	1,3	100	10,000
17	1,6	1,7	106	11,236
18	2,3	2,3	100	10,000
19	2,3	2,4	104	10,816
20	3,3	3,3	100	10,000
21	4,9	4,6	<u>94</u>	<u>8,836</u>
		TOTAUX	2104	211,504

* Méthode utilisée: méthode colorimétrique avec digestion au persulfate.

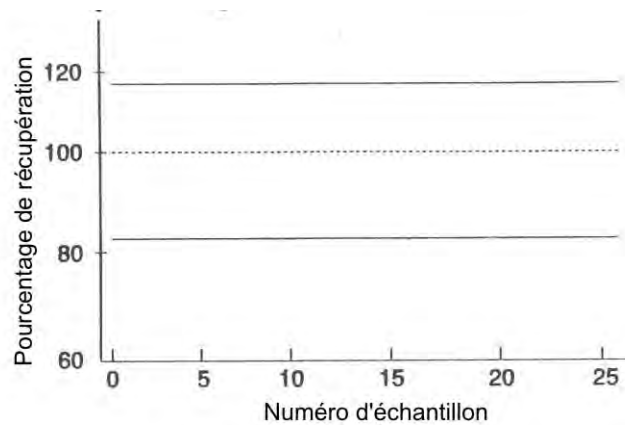


Figure 4. Graphe de contrôle du pourcentage de récupération des ajouts selon Shewhart

3.6 Test de précision à partir d'ajouts dosés

- (a) Refaire la même opération pour le calcul d'erreur qu'en 3.5, excepté que l'ajout de solution étalon concentrée est effectuée à un échantillon sélectionné au hasard prélevé au hasard dans une série d'échantillons naturels, dans une série analytique actuelle, plutôt qu'à de l'eau distillée. Les valeurs de P sont calculées comme suit:

$$P = \frac{100 [X - (\frac{BV}{V+v})]}{T}, \text{ where :}$$

- où: X = résultats analytiques de l'échantillon enrichi,
 B = concentration du bruit de fond, naturellement présent dans l'échantillon,
 T = concentration connue de l'ajout,
 V = volume d'échantillon utilisé,
 v = volume de l'ajout.

- (b) Au niveau des échantillons enrichis, s'assurer que:
- (i) un ajout suffisant a été effectué pour atteindre une concentration au moins le double de celle du bruit de fond ou une concentration pour laquelle la courbe d'étalonnage a été établie. Si la concentration du bruit de fond est supérieure à celle du point médian de la courbe d'étalonnage, l'échantillon doit alors être dilué jusqu'à atteindre la moitié inférieure du domaine d'étalonnage et analysé à nouveau avant l'addition de l'ajout.
 - (ii) le volume d'ajout utilisé sera généralement très faible et ne devra pas excéder 5 % du volume de l'échantillon. Lors de l'analyse de substances organiques, le volume de l'ajout devra être de 150 ml/litre ou moins afin que la solubilité de l'étalon dans l'eau ne soit pas affectée.
- (c) Les valeurs de P résultantes devront obligatoirement être comprises dans l'intervalle de confiance $P \pm 3 S_p$ calculé à partir des résultats obtenus sur des ajouts effectués antérieurement. Sinon, le système n'est pas fiable et la source du problème devra être identifiée et corrigée avant le passage d'autres analyses. Les problèmes révélés par cette procédure proviennent le plus souvent des interférences dues à la matrice de l'échantillon.
- (d) Comme dans le paragraphe 3.5 (g), les séries de 8 ou plus de résultats situés dans la même gamme de P indiquent que le système n'est pas maîtrisé et qu'il est recommandé d'employer le graphe de contrôle X de Shewhart pour faciliter l'évaluation des résultats.
- (e) Par simple calcul de P à partir de l'équation décrite en 3.6 (a) à la place de celle proposée en 3.5 (d), les pourcentages de récupération d'un ajout peuvent être traités comme il est montré dans le tableau 3 et la figure 4. Les calculs connexes sont:

$$\bar{P} = (\sum_{i=1}^n P_i) / n = 2104 / 21 = 100.2$$

$$S_p = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\sum_{i=1}^n P_i^2 - (\sum_{i=1}^n P_i)^2 / n)}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{20} (211,504 - \frac{2104^2}{21})}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{20} (703.24)} = \sqrt{35.163} = 5.93$$

$$\bar{P} + _ 3 S_p = 100.2 + _ 17.8 = 82.4 \text{ to } 118.0$$

Par conséquent, les valeurs du pourcentage d'erreur comprises entre 82.4 % et 118 % de l'étalon de P-PO₄ total au sein de la plage de concentration de 0.34 à 4.9 devrait indiquer que la précision du système analytique est convenable. Le graphe de contrôle X Shewhart approprié est illustré en figure 4.

- (f) Réviser et remettre à jour périodiquement les critères d'erreur comme il est indiqué en 3.5 (i).

3.7 Résumé du programme CQA intra-laboratoire

Le programme de contrôle de qualité analytique commandé est résumé comme suit:

- (a) Etablissement d'une courbe d'étalonnage à partir de cinq étalons dont les concentrations couvrent un domaine de travail OU mesure de deux étalons calibrés afin de vérifier la fiabilité de la courbe d'étalonnage préexistante.
- (b) Utiliser un témoin pour le contrôle des méthodes utilisées par série d'échantillon.
- (c) Utiliser un témoin pour le contrôle du travail de terrain, par série d'échantillon.
- (d) Une duplication pour le test de précision (au moins une tous les 20 échantillons en routine).
- (e) Un échantillon standard pour le contrôle de l'erreur et la vérification de l'étalonnage (au moins un tous les 20 échantillons en routine). Un standard doit être analysé en dernier, dans chaque série.
- (f) Un échantillon avec ajout dosé pour le contrôle de l'erreur en présence de la matrice de l'échantillon (au moins un tous les 20 échantillons en routine).
- (g) Total: Sept à dix analyses CQA peuvent être requises pour des séries de plus de 20 échantillons en routine, 10 à 13 analyses CQA pour des séries de 21 à 40 échantillons, etc.
- (h) La réalisation des étapes (a) à (f) devront être considérés comme des techniques standards dans tous laboratoires.

3.8 Programme CQA minimum

Pour les opérations de faible importance ou pour les échantillons faiblement chargés, le programme CQA décrit jusqu'ici ne sera pas pratique ou nécessaire pour tous les paramètres. Mais si l'on doit réduire le programme au-dessous du niveau de recommandation, un programme CQA minimum suivant devra quand même être maintenu:

- (a) Maintenir les opérations d'étalonnage ou de contrôle de l'étalonnage comme il est indiqué en 3.1.
- (b) Analyser un témoin de terrain par série d'échantillons afin de vérifier l'absence de contamination. Si l'élément analysé est détecté, un blanc de méthode doit être effectué pour savoir si la la contamination provient du terrain ou du laboratoire.
- (c) Analyser un échantillon enrichi à la fin de chaque série analytique afin de contrôler les problèmes d'erreur ou de précision. Si le pourcentage d'erreur est en-dehors des limites de contrôle, analyser l'étalon pour pouvoir définir davantage la véritable source du problème. Une marge d'erreur nulle, à partir d'analyse de l'étalon, pourrait suggérer soit un problème de matrice soit un problème de précision. Un problème de précision donnera une marge d'erreur insatisfaisante, probablement causé par la pauvreté ou l'inconsistance de la technique analytique utilisée.

3.9 Correction des problèmes

Les résultats extrêmes, imprévus ou discutables sont généralement détectés et rapportés par l'analyste, ou notés par le superviseur lors de l'examen des résultats. Quand un écart est noté, la séquence complète d'échantillons, leur conservation, le temps de manipulation, les analyses et le contrôle de qualité sont remis en cause et doivent être examinés. Le document traitant du programme CQA intra-laboratoire fournira les techniques de base pour accomplir la révision complète.

- (a) Prélèvement

Revoir les rapports traitant du prélèvement d'échantillons. Vérifier les techniques de conservation, les notes sur la manipulation de l'échantillon, le temps de transit du terrain au laboratoire, et l'état des échantillons à leur arrivée au laboratoire.

(b) Méthode analytique

Vérifier que la méthode utilisée est bien celle appropriée à l'application en cours et qu'elle est employée correctement.

(c) Calculs

Vérifier les calculs afin de détecter les mauvaises de transcriptions de nombres ou les erreurs de calcul. S'assurer que les résultats sont exprimés dans la bonne unité (ex: milligrammes/litre pour milligrammes/ kilogramme ou pour microgramme /litre et ainsi de suite).

(d) Réactifs

Vérifier les résultats de CQA obtenus sur de l'eau déminéralisée. Contrôler les réactifs lors d'un changement de bouteille ou de lot. Les dates d'expiration ne doivent pas être dépassées.

(e) Solutions étalons

Si les méthodes chimiques par voie humide sont utilisées, vérifier la normalité des solutions de titrage telles que: le thiosulfate de sodium, le sulfate d'ammonium ferreux, le dichromate de potassium, l'acide sulfurique, etc., par comparaison avec un étalon primaire.

(f) Appareillages

Si les appareils mécaniques et électroniques fonctionnent mal ou se dérèglent pendant leur utilisation, faire les vérifications suivantes de façon hebdomadaire ou plus souvent, ceci en fonction de leur fréquence d'utilisation.

1. Vérifier la précision de la balance à partir de masses de référence prévus exclusivement à cet effet et non utilisés pour les pesées habituelles.
2. Contrôler la linéarité de la réponse et la justesse des longueurs d'ondes du spectrophotomètre à l'aide de filtres de verre de référence disponibles chez le constructeur ou dans le commerce.
3. Vérifier le pH-mètre à l'aide de solutions tampons de référence fraîchement préparées. Si l'origine de ces solutions tampons est douteuse, retester avec des tampons d'une autre provenance.
4. Vérifier les lampes d'absorption atomique quand à la qualité de leur émission qui doit permettre d'obtenir des absorptions suffisantes lors de tests avec des solutions étalons.
5. Contrôler l'oxymètre, le turbidimètre et le conductimètre avec leurs étalons respectifs.
6. Consulter les manuels techniques des instruments car ils donneront des conseils complémentaires concernant la vérification des appareils.

(g) Confirmation de la correction du problème

Analyser et réanalyser les échantillons afin de confirmer la source et la correction du problème. Confirmer le retour au bon fonctionnement à l'aide d'analyses d'échantillons de référence de concentrations connues.

3.10 Amélioration des techniques de laboratoire

Les expertises indiqueront des techniques à adopter pour un meilleur fonctionnement du laboratoire, à savoir:

(a) Prélèvement

Tenir le carnet de terrain à jour, y noter les mesures de terrain, l'heure, la température, le site de prélèvement, les conditions climatiques et les autres renseignements importants.

(b) Erreurs dans la transcription des données

Ecrire les résultats analytiques directement dans les carnets de laboratoire. Revérifier toutes les données introduites dans les rapports ou les tableaux de données informatisés, en utilisant les résultats originaux contenus dans les carnets de laboratoire.

(c) Étalons

Les solutions étalons utilisées pour l'étalonnage des appareils peuvent être dégradées par la lumière, lors d'un stockage impropre, par une contamination accidentelle, ou l'âge. Elles devront donc être fréquemment comparées, pour vérification, avec des étalons ou des échantillons de référence de provenance extérieure et de bonne qualité analysés en parallèle.

Les nouvelles solutions étalons doivent être re préparées fréquemment ou achetées prêtes à l'emploi. La fréquence des contrôles de comparaison, la préparation ou l'achat d'étalons se fera à partir d'une bonne connaissance de la stabilité des solutions étalons. La plupart des étalons devront être préparés ou remplacés au moins tous les six (6) mois.

(d) Réactifs

Conserver une trace écrite du jour de livraison et du jour d'ouverture des réactifs chimiques. Noter les dates et les détails de préparation des réactifs, en prenant en compte leur temps de stockage en rayon.

Étiqueter et dater tous les flacons contenant les réactifs. Planifier les achats de réactifs en fonction de leur durée de vie.

Les analystes devront soumettre les témoins (blancs) à toutes les procédures de prélèvement et d'analyse. En colorimétrie, le témoin devra être comparé avec l'eau déminéralisée afin de détecter toute réponse inhabituelle.

Lors de l'établissement d'une courbe d'étalonnage, les points doivent être utilisés pour dresser une droite ou courbe de régression pour l'analyse.

(e) Matériaux de référence

Les matériaux de référence sont de deux types. Le premier type englobe les produits chimiques de haute qualité à l'état pur pour la préparation de solutions de concentration précise et connue. Ce sont des produits utilisés comme standard lors de l'étalonnage. Le second type correspond à des échantillons de contrôle de qualité ou des échantillons non calibrés de produits chimiques purs dans l'eau ou d'autres matrices. Ils ont également des concentrations connues mais utilisés seulement pour le contrôle de l'étalonnage, de l'appareillage, de la technique, de l'analyste, etc.. Ces produits chimiques ou matériaux sont en vente à l'US's National Institute of Standards and Technology, Canada's National Research Council, Community Bureau of Reference (Europe), National Institute for Environmental Studies (Japon), au niveau d'autres sources gouvernementales et dans quelques firmes commerciales. Les échantillons de contrôle de qualité et les étalons fournis autrefois gratuitement par U.S. Environmental Protection Agency sont maintenant disponibles dans une gamme élargie provenant de sources commerciales sélectionnées, où les produits sont identifiés comme étant du matériel de référence "certifié EPA". La liste de ces sources commerciales est disponible à la Quality Assurance Research Division, EMSL-Cincinnati, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268-1525. Une liste d'autres fournisseurs est également fournie par National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) et dans les catalogues de référence REMCO.

(f) Eau de qualité analytique

L'eau de qualité analytique de laboratoire peut être contaminée par des conditions impropres de manipulation ou lors de l'entretien des appareils de distillation et de désionisation. Toute eau de haute qualité se détériorera pendant son stockage. Hormis la contamination par de l'eau brute provoquée par un défaut du système de purification, les contaminants les plus fréquents sont le chlore, l'ammoniaque, le dioxyde de carbone, les bactéries et les métaux à l'état de trace. L'ammoniaque et le dioxyde de carbone sont absorbés à partir de l'air et le chlore a son origine dans l'entraînement du chlore lors de la distillation. Les métaux à l'état de trace peuvent provenir d'un défaut dans l'étamage des distillateurs ou des réservoirs de stockage, d'unités installées avec des canalisations en cuivre, de raccords en laiton, ou des soudures utilisées pour les connexions. Un développement de bactéries peut se produire dans tous systèmes de stockage. Les algues se développent à l'intérieur de containers de stockage en verre ou en plastique transparent exposés à la lumière. L'utilisation d'un conductivimètre en ligne est recommandée pour une surveillance continue de la qualité de l'eau. En conditions optimales, l'eau déminéralisée est préparée juste avant son utilisation et n'est pas stockée. Une défaillance au niveau de l'eau déminéralisée se traduit le plus souvent par des résultats de test irréguliers ou par des variations excessives dans les analyses des témoins (blancs).

(g) Lavage de la verrerie

Une source fréquente de contamination est le lavage et le rinçage, dans de mauvaises conditions, de la verrerie et des autres ustensiles. Ces erreurs produisent souvent des résultats irréguliers ou des variations excessives dans les données lors de l'analyse des témoins. Un moyen pour résoudre ce problème est de maintenir séparés des lots de vaisselle et de flacons de prélèvement différents pour les différents types d'analyses, tels que: les substances minérales communes, les métaux à l'état de trace, ou les constituants organiques à l'état de trace. Le produit de nettoyage et les procédures de lavage et de rinçage doivent être adaptés au type d'analyse à réaliser.

(h) Autres sources de contamination

Ne pas stocker les échantillons d'eau contenant des traces de pollution avec les eaux ou eaux résiduelles fortement polluées. Les échantillons ne devront pas être contenus dans le même réfrigérateur où sont stockés les solutions étalons ou les produits de réserve. Protéger les étalons et les échantillons d'une forte humidité, de la poussière, de la fumée, de la fumée de cigarette, des insecticides et des autres contaminants contenus dans l'air ambiant. Les laboratoires doivent avoir, si possible, l'air conditionnée afin d'éviter tous problèmes de contamination et de moisissure. Ces contaminations seront identifiées par des différences entre les témoins (blancs) de terrain et de méthode.

3.11 Examen de la qualité des résultats

Les analystes doivent en permanence enregistrer les tests de contrôle de qualité pratiqués. Le chef du laboratoire et l'analyste devront fréquemment se réunir afin de discuter des résultats du contrôle de qualité obtenus et résoudre tous les problèmes rencontrés. Les carences doivent être notées dans le carnet de note en indiquant la méthode analytique et les instruments utilisés, les analystes concernés, le problème et la source probable d'erreur. Il faudra également indiquer les actions entreprises pour pallier au problème et les résultats obtenus après rectification. Le programme de contrôle de qualité peut apporter un réel avantage. Toutes les données de qualité seront fournies une fois les déficiences découvertes, corrigées, et confirmées après rectification.

4.0 ECHANTILLONS DE CONTROLE DE QUALITE GEMS/EAU

4.1 But

Les échantillons de contrôle de qualité sont des échantillons de référence de concentrations connues et spécifiques au programme CQA intra-laboratoire. Ils seront employés pour la vérification de l'étalonnage, de la méthode analytique, du travail de l'analyste et du bon état des appareils. Ils ne doivent pas être employés comme substituts des étalons locaux, des échantillons repliqués ou marqués analysés régulièrement dans le programme de contrôle de qualité de chaque laboratoire. Les échantillons de contrôle de qualité utilisés comme ajouts dans de l'eau analytique et dans de l'eau naturelle pour la détermination de la récupération peut générer des mesures séparées des déviations de la méthode et des interférences possibles avec l'eau naturelle.

4.2 Distribution des échantillons

Les échantillons CQ ont été distribués gratuitement aux laboratoires participant au programme GEMS/EAU au cours de l'année 1990. Il leur était fourni des séries de standards de contrôle de qualité dans des ampoules scellées pour les six types d'échantillons spécifiés dans le tableau 4. Ces échantillons englobaient la plupart des paramètres de première intérêt pour GEMS/EAU. Chaque type d'échantillon était accompagné d'instructions sur la manipulation et la préparation des échantillons dans le laboratoire et d'un relevé des valeurs vraies. Il était recommandé que les valeurs vraies restent secrètes et qu'elles soient gardées par le directeur du laboratoire ou par le bureau de contrôle de qualité du laboratoire jusqu'à ce que les analyses soient terminées. Il était également conseillé, si possible, de dissimuler ces échantillons parmi les autres. Ceci assurait des conditions normales d'analyse et une manipulation habituelle de ces échantillons par le personnel du laboratoire. Cela permettait également d'obtenir des véritables mesures de la performance du laboratoire.

Les échantillons de contrôle de qualité "certifié EPA" sont actuellement payants chez les fournisseurs du commerce. Des facilités de paiement pour une distribution plus importante des échantillons CQ sont à l'étude.

Tableau 4. Echantillons CQ GEMS/EAU préalablement distribués au laboratoire*

TYPE ET NOMBRE D'ECHANTILLONS	VARIABLES PRESENTES
Analyses des métaux à l'état de trace (1)	aluminium, arsenic, beryllium, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, fer, plomb, manganèse, mercure, nickel, sélénium, vanadium, et zinc; une teneur de chaque
Analyses des constituants minéraux (3)	sodium, potassium, calcium, magnésium, pH, sulfate, chlorure, fluorure, alcalinité total, dureté total, matières dissoutes totales, et conductivité électrique; une teneur de chaque
Analyses des substances nutritives (2)	N-nitrique, N-ammoniacal, N-kjeldahl total, P-orthophosphate et P-total; une teneur de chaque
Analyses de demandes en oxygène et carbone organique (2)	DBO, DCO, et COT; deux teneurs de chaque
Analyses I - Pesticides organochlorés (1)	aldrine, dieldrine, DDT, DDE, DDD, et heptachlore dans acétone; une teneur de chaque
Analyses des résidus volatils, non-filtrés, filtrés en totalité (2)	deux teneurs de chaque
*Total: 10 ou 11 ampoules par série	

4.3 Choix dans l'utilisation de l'échantillon

Ce sont les laboratoires qui prennent individuellement la décision de tester des échantillons CQ, de la façon de les utiliser et si les constituants et leur concentrations sont révélés à l'analyste. Les conseils pour le contrôle intra-laboratoire sont contenus dans le paragraphe 3.0.

4.4 Suivi des activités de contrôle

Les laboratoires participants ne sont pas tenus de reporter les résultats des analyses de CQ quotidiennement. Si les analyses d'échantillon démontrent un problème de qualité insoluble pour le laboratoire en question, le coordonnateur CQA régional O.M.S devra fournir des conseils techniques nécessaires et son assistance.

Le succès d'un contrôle intra-laboratoire doit être absolument établi avant que le laboratoire ne participe à la seconde étape de l'étude CQA globale, qui consiste en l'analyse d'échantillons inconnus pour une étude d'évaluation de la performance officielle.

5.0 EVALUATION DE LA QUALITE ANALYTIQUE DANS LA PROGRAMME GEMS/EAU

5.1 But

Les échantillons de contrôle de qualité sont fournis avec des valeurs et des limites de performance connues afin d'assister individuellement les laboratoires dans leur programme CQA interne. Les études d'évaluation de la performance impliquant des analyses d'échantillons inconnus, fournissent des bases pour l'évaluation de la performance individuelle des laboratoires et pour l'estimation combinée de la précision analytique et de la récupération des ajouts dosés des laboratoires participants au réseau de surveillance GEMS/EAU.

5.2 Distribution

Les laboratoires participants au GEMS/EAU devront prendre part à ces études d'évaluation de la performance. Chacun sera informé du programme par l'O.M.S. de Genève ou par leur Bureau régional O.M.S. Il y a six types d'échantillons inclus dans chaque colis comme il est présenté dans le tableau 5. Les intructions sur la préparation de l'échantillon et son analyse accompagneront chaque type d'échantillon.

Tableau 5. Listes des variables associées aux études d'évaluation de la performance des laboratoires GEMS/EAU en 1991*

TYPE ET NOMBRE D'ECHANTILLON	VARIABLES PRESENTES
Analyses des métaux à l'état de trace (2)	aluminium, arsenic, beryllium, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, fer, plomb, manganèse, mercure, nickel, sélénium, vanadium, et zinc: une teneur de chaque
Analyses des constituants minéraux (8)	sodium, potassium, calcium, magnésium, pH, sulfate, chlorure, fluorure, alcalinité total, dureté total, matières dissoutes totales, et conductivité électrique; une teneur de chaque
Analyses des substances nutritives (4)	N-nitrique, N-ammoniacal, N-kjeldahl total, P-orthophosphate et P-total; une teneur de chaque
Analyses de demandes en oxygène et carbone organique (2)	DBO, DCO, et COT
Analyses I - Pesticides organochlorés (2)	aldrine, dieldrine, DDT, DDE, DDD et heptachlore dans acétone
Analyses des résidus, volatils, filtrables, non filtrables (2)	matières en suspension totales et matières dissoutes
*Total: 20 ampoules par laboratoire	

Depuis 1982, le Système de Surveillance Environnemental USEPA de Cincinnati a périodiquement conduit, à la demande de l'O.M.S, des études officielles d'évaluation des performance des laboratoires GEMS/EAU. Des échantillons inconnus sont fournis aux laboratoires. Les résultats sont codés car ils doivent rester confidentiels. Ils seront ensuite évalués à partir des limites d'acceptabilité définis pour les paramètres testés. Les résultats sont alors retournés dans chaque laboratoire à titre d'information. Les résultats codés sont résumés et envoyés à l'O.M.S. à Genève et dans les bureaux régionaux afin d'estimer la moyenne générale de la performance des laboratoires GEMS/EAU.

Performance future - Etudes d'évaluation

En 1991, l'EMSL de Cincinnati conduit une seconde étude d'évaluation de la performance. Aux variables montrées dans le tableau 5 sont ajoutées les variables de base mesurées en routine. L' O.M.S. de Genève espère à l'avenir assurer des études périodiques.

5.3 Compte-rendu des résultats

Les résultats analytiques de chaque échantillon d'évaluation de la performance sont inscrits sur un formulaire imprimé et expédiés au coordonnateur régional CQA du Centre O.M.S. correspondant (voir la liste présentée dans le tableau 1)

Les instructions pour la transcription des résultats sont fournies avec les échantillons.

5.4 Evaluation

Dans le rapport d'évaluation, les laboratoires ne sont identifiés que par un numéro de code. Chaque laboratoire du réseau connaîtra son propre code mais non celui des autres. La liste des codes reste confidentielle, seul le EMSL de Cincinnati et le coordonnateur GEMS/EAU de l' O.M.S. en ont connaissance.

Après la date limite d'envoi des rapports, le EMSL de Cincinnati classera toutes les données reçues, et réalisera un rapport d'évaluation individuel à partir des résultats de chaque laboratoire après une comparaison statistique de BRITTON (16). Un exemple de rapport est donné dans le tableau 6. Ce type de rapport sera envoyé à chaque laboratoire avec des commentaires sur ses propres résultats. Les résultats du laboratoire seront insérées dans une colonne marquée "Données rapportées" et leur conformité par rapport aux limites de variation admises sera indiquée dans la colonne titrée "Evaluation". L'étude mondiale CQA de GEMS/EAU est basée sur le programme USEPA d'évaluation des laboratoires analysant les eaux naturelles et les eaux usées.

De plus, un inventaire de tous les résultats sera préparé par le EMSL de Cincinnati. Il est envisagé qu'à partir des bases de ce rapport, un groupe d'experts sera chargé d'effectuer une révision des paramètres de contrôle de qualité analytique pour le GEMS/EAU et donnera des conseils pour les activités futures.

5.5 Suite à donner

Les problèmes mis en évidence par les résultats situés en dehors des limites d'acceptabilité dans l'étude de l'évaluation de la performance peuvent être résolus en suivant une démarche en trois étapes:

1. Une évaluation complète de la performance. Si les résultats se situent à l'intérieur des limites d'acceptabilité, alors aucune autre action n'est requise à part un CQA normal quotidien.
2. Si quelques résultats ne rentrent pas dans les limites d'acceptabilité alors le coordonnateur CQA régional de l' O.M.S. peut travailler en collaboration avec le laboratoire afin d'identifier et de corriger la faille.
3. Quand les problèmes ont en apparence été résolus, des échantillons de concentrations connues pour la réalisation d'un contrôle de qualité complémentaire pourront être fournis par le coordonnateur CQA régional de l' O.M.S. pour confirmer la résolution du problème.

NOTE: Les résultats de la première étude d'évaluation de la performance sont présentés en référence 15 et 16 de la bibliographie.

Tableau 6. Exemple de rapport d'une étude d'évaluation de la performance GEMS/EAU

Exemple de rapport d'évaluation de la performance

Numéro de code du laboratoire.....

Date.....

Paramètres	Numéro d'échantillon	Concentration reportée	Concentration vraie	Limites d'acceptabilité ^a	Limites d'alerte ^b	Evaluation de la performance ^c
Métaux traces en microgrammes par litre (µg/l)						
ALUMINIUM	1 2		473, 60,2	359,-641, 30,0-136,	394,-606, 43,4-123,	
ARSENIC	1 2		120, 17,5	73,6-164, 9,24-24,4	84,8-152, 11,1-22,5	
BERYLLIUM	1 2		473, 22,5	392,-549, 16,9-29,2	412,-529, 18,4-27,6	
CADMIUM	1 2		32,5 2,60	22,7-36,5 ,573-4,35	24,4-34,8 1,05-3,88	
COBALT	1 2		171, 13,7	141,-201, 9,34-17,7	149,-194, 10,4-16,6	
CHROME	1 2		76,5 9,18	53,8-96,2 5,50-13,1	59,0-91,0 6,44-12,1	
CUIVRE	1 2		130, 11,4	106,-152, 6,70-17,4	111,-146, 8,02-16,1	
FER	1 2		275, 15,4	222,-330, 3,55-30,9	235,-317, 6,93-27,5	
MANGANESE	1 2		189, 18,2	152,-225, 10,7-25,2	161,-216, 12,5-23,4	
MERCURE	1 2		6,11 ,797	4,08-8,22 ,182-1,43	4,61-7,69 ,337-1,27	
NICKEL	1 2		150, 15,0	114,-181, 6,37-24,4	122,-173, 8,60-22,1	
PLOMB	1 2		210, 27,1	167,-252, 17,6-39,6	177,-242, 20,3-36,9	
SELENIUM	1 2		35,0 4,77	17,8-48,3 1,89-7,13	21,7-44,5 2,55-6,47	
VANADIUM	1 2		367, 72,4	259,-476, 35,2-107,	287,-448, 44,5-97,6	
ZINC	1 2		140, 14,0	115,-164, 4,18-25,6	121,-158, 6,84-23,0	

(a) Intervalle de confiance de 99 % (ref.16).

(b) Intervalle de confiance de 95 % (ref. 16).

(c) ACCEPTÉ, c'est à dire situé à l'intérieur des limites d'alerte.

CONTROLE D'ERREUR, c'est à dire à l'intérieur des limites d'acceptabilité mais au-delà des limites d'alerte. Une valeur correspondant à cette évaluation ne nécessite pas un contrôle ultérieur.

NON ACCEPTABLE, c'est à dire au-delà des limites d'acceptabilité.

DONNEE INUTILISABLE, c'est à dire que la réponse ne peut être quantitativement jugée.

Exemple de rapport d'évaluation de la performance

Numéro de code du laboratoire.....

Date.....

Paramètres	Numéro d'échantillon	Concentration reportée	Concentration vraie	Limites d'acceptabilité ^a	Limites d'alerte ^b	Evaluation de la performance ^c
		Constituants minéraux en milligrammes par litre (sauf si noté différemment)				
pH (en unité pH)	3		5,45	5,32-5,56	5,35-5,53	
	4		6,45	6,31-6,60	6,35-6,56	
Conductivité :S à 25°C	1		136,	118,-153,	122,-148,	
	2		568,	487,-641,	506,-622,	
Matières dissoutes totales à 180°C	1		78,0	47,4-119,	56,2-110,	
	2		357,	278,-424,	296,-406,	
Dureté totale (en CaCO ₃)	1		29,3	23,4-34,5	24,8-33,1	
	2		142,	130,-150,	133,-148,	
Calcium	1		8,28	6,66-9,82	7,06-9,43	
	2		38,5	33,2-43,3	34,4-42,0	
Magnésium	1		2,10	1,48-2,62	1,63-2,48	
	2		11,1	8,95-12,9	9,44-12,4	
Sodium	1		7,8	6,64-9,11	6,95-8,80	
	2		43,8	38,0-49,9	39,5-48,4	
Potassium	1		2,4	1,82-3,01	1,97-2,86	
	2		8,8	7,21-10,6	7,63-10,1	
Alcalinité totale	1		18,4	13,6-23,4	14,8-22,2	
	2		84,9	76,5-88,3	78,0-86,9	
Chlorure	1		24,1	20,9-27,6	21,8-26,8	
	2		83,8	76,6-92,0	78,5-90,1	
Fluorure	1		,147	,0958-,215	,111-,200	
	2		1,05	,897-1,21	,935-1,17	
Sulfate	1		11,2	7,41-14,1	8,25-13,3	
	2		89,0	75,0-99,6	78,0-96,6	
		Demandes en milligrammes par litre				
DCO	1		40,2	26,6-49,3	29,4-46,5	
	2		92,	72,6-107,	76,9-102,	
COT	1		15,8	11,0-20,5	12,2-19,2	
	2		36,1	26,6-47,7	28,8-42,4	
DQO ₅	1		26,7	15,9-37,5	18,6-34,9	
	2		61,1	37,4-85,0	43,2-79,2	

(a) Intervalle de confiance de 99 % (ref.16).

(b) Intervalle de confiance de 95 % (ref. 16).

(c) ACCEPTÉ, c'est à dire situé à l'intérieur des limites d'alerte.

CONTROLE D'ERREUR, c'est à dire à l'intérieur des limites d'acceptabilité mais au-delà des limites d'alerte. Une valeur correspondant à cette évaluation ne nécessite pas un contrôle ultérieur.

NON ACCEPTABLE, c'est à dire au-delà des limites d'acceptabilité.

DONNÉE INUTILISABLE, c'est à dire que la réponse ne peut être quantitativement jugée.

Exemple de rapport d'évaluation de la performance

Numéro de code du laboratoire.....

Date.....

Paramètres	Numéro d'échantillon	Concentration reportée	Concentration vraie	Limites d'acceptabilité ^a	Limites d'alerte ^b	Evaluation de la performance ^c
Nutriments en milligrammes par litre						
Azote ammoniacal	1		,663	,544-,779	,573-,750	
	2		2,51	2,15-2,87	2,24-2,78	
Azote Nitrique	1		4,3	3,79-4,75	3,91-4,63	
	2		,352	,294-,408	,308-,393	
Orthophosphate	1		2,19	1,98-2,38	2,03-2,33	
	2		3,69	3,36-4,01	3,44-3,93	
Azote Kjeldhal	3		7,69	6,30-8,96	6,63-8,63	
	4		13,3	10,9-15,3	11,5-14,7	
Phosphore total	3		,515	,455-,597	,473-,579	
	4		,911	,820-1,04	,847-1,01	
Pesticides en microgrammes par litre						
Aldrin	1		,118	,0348-,147	,0489-,133	
	2		,591	,207-,733	,274-,666	
Dieldrin	1		,186	104-,270,	,125-,1249	
	2		,698	,365-1,03	,449-,948	
DDD	1		,212	,0914-,316	,120-,288	
	2		,397	,190-,569	,238-,521	
DDE	1		,131	,0523-,205	,0715-,185	
	2		,505	,286-,671	,334-,623	
DDT	1		,290	,155-,440	,191-,404	
	2		,958	,445-1,36	,559-1,23	
Heptachlor	1		,065	,0217-,0983	,0314-,0886	
	2		,323	,119-,449	,161-,408	
Heptachlor Epoxyde	1		,335	,201-,421	,229-,399	
	2		,805	,341-1,20	,453-1,09	
Résidu non filtrables (Matières en suspension) en milligrammes par litre						
Matières en suspension	1		31,6	24,3-38,9	26,1-37,1	
	2		44,2	36,3-52,1	38,3-50,1	

(a) Intervalle de confiance de 99 % (ref.16).

(b) Intervalle de confiance de 95 % (ref. 16).

(c) ACCEPTÉ, c'est à dire situé à l'intérieur des limites d'alerte.

CONTROLE D'ERREUR, c'est à dire à l'intérieur des limites d'acceptabilité mais au-delà des limites d'alerte. Une valeur correspondant à cette évaluation ne nécessite pas un contrôle ultérieur.

NON ACCEPTABLE, c'est à dire au-delà des limites d'acceptabilité.

DONNÉE INUTILISABLE, c'est à dire que la réponse ne peut être quantitativement jugée.

6.0 BIBLIOGRAPHIE

1. UNEP/WHO (1985) GEMS/WATER Operational Guide Chapter IV; analytical quality control, Geneva, World Health Organization (WHO/EFP/85.4).
2. WHO (1982) Global study on analytical quality control, 1982/1983. Annex III: Recommended quality control programme, Geneva, World Health Organization (WHO 82.30).
3. CEPIS (1979) Guide for the evaluation of water, pp. 80-85 (Technical Document No. 4).
4. NEERI (1979) Basic principles of statistics for analytical quality control.
 NEERI (1979) Laboratory manuals for analytical quality control: lead, P, DDT, residue, chromium, iron, mercury, fluoride and ammonia.
 NEERI (1979) Analytical quality control exercises.
 NEERI (1979) Analytical quality control (training programme).
5. US EPA (1979) Handbook for analytical quality control in water and waste water laboratory, US Environmental Protection Agency (EPA 600/4-79-019).
6. [Handbook on within-laboratory quality control in water laboratory], Denmark, Water Quality Institute (Project No. 180-21-16) (in Danish).
7. WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE (1974) Manual on analyses for water pollution control: analytical errors, Copenhagen, World Health Organization.
8. KATEMAN, G & PIPES, F.W. (1981) Quality control in analytical chemistry, Wiley Interscience Chemical Analysis, Vol. 60.
9. DUNCAN, A.J. (1974) Quality control and industrial statistics, Illinois.
10. YOUTEN, W.J. & STEINER (1975) Statistical manual of the AQC.
11. WATER RESEARCH CENTRE (1978) In: Cheeseman, R.V. & Wilson, A.L., ed. Manual on analytical quality control for the water industry Medmenham, U.K. (TR 66).
12. WATER RESEARCH CENTRE (1976) Accuracy required of analytical results for water quality data banks, Medmenham, U.K. (TR 34).
13. NATIONAL AGENCY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION (1983) Interlaboratory analytical quality control in water chemistry. An International comparison, Horsholm, Reference Laboratory for Chemical Water Analysis (den 7, January).
14. IUPAC (1982) In: Egan, H. & West, T.S., ed. Collaborative interlaboratory studies in chemical analyses, Oxford, New York, Pergamon Press.
15. WINTER, J.A. (1985) Quality assurance support to the GEMS/WATER programme, Water Quality Bulletin, Vol. 10, No. 4, pp. 181-185 and 216.
16. BRITTON, P.W. (1986) Laboratory performance evaluation studies and their relationships to the global environmental monitoring system in water (GEMS/WATER), World Health Statistical Quarterly, Vol. 39, No. 1, pp. 46-57.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE VIII: MESURES HYDROLOGIQUES

Préparé par le Secrétariat de
L'ORGANISATION METEOROLOGIQUE MONDIALE

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION.....	1
2.0 ROLE DES MESURES HYDROLOGIQUES DANS LE CONTROLE DE LA QUALITE DE L'EAU	1
3.0 DONNEES NECESSAIRES.....	2
3.1 Mesure du débit au moment du prélèvement de l'échantillon	2
3.2 Séries chronologiques de données hydrologiques pour le calcul du débit cumulé.....	3
3.3 Données concernant les matières en suspension	3
4.0 METHODES PRECONISEES POUR LES MESURES HYDROLOGIQUES.....	3
4.1 Rivières	3
4.2 Lacs.....	4
4.3 Eaux souterraines.....	5
5.0 METHODES DE CALCUL DU DEBIT CUMULE ET DE L'ANALYSE D'ERREURS.....	5
5.1 Débit cumulé.....	5
5.2 Procédés d'interpolation	7
5.3 Analyse des erreurs	7
6.0 SOUMISSION DES DONNEES.....	7
6.1 Données hydrologiques obtenues au moment de l'échantillonnage.....	7
6.2 Données hydrologiques pour le calcul du bilan des débits cumulés	8
6.3 Paramètres statistiques pour l'élaboration de rapports sommaires	8
7.0 BIBLIOGRAPHIE	8

1.0 INTRODUCTION

Ce chapitre traite du rôle des mesures hydrologiques dans le contrôle de la qualité de l'eau. Les données hydrologiques requises ainsi que les techniques de mesures y sont indiquées. Les utilisations et applications de ces données, dans le cadre du réseau de contrôle de la qualité de l'eau, sont également présentées. Des informations détaillées sur le contrôle quantitatif et qualitatif de l'eau sont disponibles dans les publications de l'OMM suivantes:

- Guide to Hydrological Practices [1]¹
- Manual on Stream Gauging [2]
- Manual on Water Quality Monitoring [3]
- Manual on Operational Methods for the Measurement of Sediment Transport [4].

Le tableau 1 donnent un aperçu des chapitres et paragraphes de ces ouvrages de référence qui traitent des mêmes questions.

Tableau 1. Sommaire des différents guides et manuels de référence

Documents	Chapitre	Titre
[1] ¹	10	Water levels (stage)
	11	Discharge measurement
	12	Stream gauging (hydrometric stations)
	13	Sediment discharge
	14	Ice on rivers, lakes and reservoirs
	17	Surface Water Quality
[2]	4	Measurement of stage
	5	Measurement of discharge by conventional current meter methods
	6	New methods
	8	Measurement of discharge by miscellaneous methods
[3]	2	General water sampling conditions
	10	Sediment sampling procedures
[4]	1	Measurement of suspended sediment
	2	Measurement of bed load
	3	Measurement of total sediment discharge
	6	Data processing

2.0 ROLE DES MESURES HYDROLOGIQUES DANS LE CONTROLE DE LA QUALITE DE L'EAU

Les mesures hydrologiques sont nécessaires dans le contrôle de la qualité de l'eau et cela pour diverses raisons, notamment pour obtenir des données servant à:

- l'estimation des valeurs instantanées moyennes des constituants de la qualité de l'eau dans la rivière, l'aquifère ou le lac au moment de l'échantillonnage (débit instantané ou volume);
- calculer le débit cumulé ou le bilan de masse des différents constituants de l'eau (historique des données de débit);
- évaluer les erreurs des données relatives à la qualité provenant d'erreurs dans les mesures hydrologiques mélangées avec d'autres erreurs;
- alimenter des modèles de qualité de l'eau (historique de données de débit).

¹ La publication de la cinquième édition du Guide des Méthodes Hydrologiques de OMM est prévue pour 1992/1993 et les titres de chapitre proviennent de cette édition.

Pour ces raisons il est de la plus haute importance que les mesures hydrologiques et l'échantillonnage pour la qualité de l'eau soient effectués d'une manière parfaitement coordonnée.

3.0 DONNEES NECESSAIRES

Les données hydrologiques requises pour le contrôle de la qualité de l'eau sont essentiellement de deux types:

- les données hydrologiques relatives au contrôle quantitatif de l'eau telles que le niveau, la vitesse et l'écoulement de l'eau, la présence de glace dans l'eau ou à la surface;
- les données hydrologiques relatives aux matières solides entraînées par l'eau, en particulier les sédiments en suspension (et les données sur le charriage du fond de l'eau²), que les hydrologues mesurent d'ordinaire bien qu'elles soient du domaine de la qualité des eaux.

Les données hydrologiques proprement dites peuvent encore se subdiviser en deux catégories secondaires: les mesures effectuées au moment du prélèvement des échantillons (paragraphe 3.1) et les données historiques couvrant toute la période d'enregistrement (paragraphe 3.2).

3.1 Mesure du débit au moment du prélèvement de l'échantillon

Dans le cas de cours d'eau dont la relation hauteur-débit est relativement stable et pour lesquels les variations de niveau sont faibles, il suffit généralement, lorsque les échantillons sont recueillis en un seul point, de disposer d'une lecture du niveau de l'eau et des observations habituelles sur la glace. Si la relation hauteur-débit montre une hystérésis c'est à dire une boucle relative à des niveaux en crue ou en décrue, des lectures avant et après échantillonnage seront nécessaires, en complément de celles prises au moment de l'échantillonnage, afin de déterminer l'état de la rivière (niveau montant ou descendant). Le nombre de lectures exécutées avant et après le prélèvement, ainsi que les intervalles entre lectures, seront déterminés à chaque station en fonction des caractéristiques de l'hystérésis de la relation hauteur-débit. Si cette relation est instable, c'est à dire si la rivière change de forme avec le temps et avec le débit une mesure de débit, lors de l'échantillonnage devient nécessaire. En cas d'échantillonnage pratiqué en un seul point, il convient de remarquer qu'il n'est pas absolument nécessaire de prélever l'échantillon sur la section même où se mesure le niveau de l'eau ou le débit. C'est cependant préférable chaque fois que cela est possible.

S'il est nécessaire de recueillir des échantillons en de multiples points de la section transversale, les prélèvements et les mesures hydrologiques devront être réalisés sur la même section transversale. Les mesures et les observations seront les mêmes que dans le cas d'un prélèvement en un seul point, à cela près que l'écoulement doit obligatoirement être mesuré. Dans le cadre des mesures de débit, il faut mesurer la vitesse en tous les points où s'effectue un prélèvement d'échantillons.³

Dans le cas de lacs et de retenues, les mesures nécessaires seront les mêmes si le prélèvement se fait sur le débit entrant ou sortant. Toutefois, il est préférable d'observer le niveau et les ondes du lac pendant et après le prélèvement (paragraphe 3.2) et à des intervalles conditionnés par l'état du lac et d'autres circonstances locales. Si ces mesures sont faites dans le lac même, les mesures hydrologiques ci-dessous doivent être effectuées par intervalles avant, pendant et après le prélèvement. Ceci concerne les paramètres qui ne sont pas relevés en permanence comme:

- niveaux de l'eau à toutes les stations limnimétriques du lac;
- conditions d'«englacement» à tous les points d'observation;
- caractéristiques de l'onde, montée des niveaux due au vent, et aux seiches.

En outre, si les mesures de température et de courant se font régulièrement dans les lacs ou les retenues, il sera nécessaire de les coordonner avec les opérations correspondantes concernant la qualité de l'eau, afin de parvenir à procéder simultanément au prélèvement des échantillons, à la mesure de la vitesse et de la température de l'eau. Dans le cas d'une retenue, il faudra enregistrer, au moment du prélèvement, les conditions de fonctionnement des prises d'eau et du déversoir.

² Etant donné les difficultés que soulève actuellement (1991) la mesure du charriage de fond au moyen de techniques actuelles, le débit charrié n'est pas considéré comme facteur déterminant, pour l'instant, dans le projet GEMS/EAU.

³ Le prélèvement et la mesure de la vitesse doivent être réalisés dans un laps de temps aussi bref qu'il est techniquement possible. La vitesse en un point donné d'une rivière évolue rapidement dans le temps, mais la plupart des techniques de mesure permettent d'obtenir une vitesse moyenne au cours d'une période de 1 à 2 minutes. La qualité de l'eau est également dépendante de la vitesse de l'eau. Par le prélèvement d'un volume égal ou supérieur à 1 litre d'eau, dans un intervalle d'1 minute, la variation de la qualité de l'eau peut être significativement diminuée.

En ce qui concerne les eaux souterraines, le niveau atteint par l'eau dans le puits doit être noté au moment du prélèvement. A défaut d'enregistreur, ou dans le cas où le niveau d'eau est enregistré à des intervalles supérieurs à un jour, il faudra également le mesurer par intervalles avant et après l'échantillonnage. Ces intervalles seront déterminés en fonction des circonstances locales et, notamment, du degré de variation escompté du niveau de l'eau. Si des pompages sont pratiqués dans le puits au moment du prélèvement dans le cadre d'étude ou d'approvisionnement, le débit du puits ainsi que le niveau atteint par l'eau dans les puits secondaires devront être enregistrés par intervalles avant, pendant et après le prélèvement. De même la profondeur d'échantillonnage devra toujours être notée. Si l'échantillon provient d'eau pompée dans le puits, la profondeur de pompage et la quantité d'eau pompée ou prélevée au moment de l'échantillonnage seront également notées.

3.2 Séries chronologiques de données hydrologiques pour le calcul du débit cumulé

Dans le cas des rivières, les séries chronologiques de données, nécessaires pour le calcul du débit cumulé des cours d'eau, se ramènent aux écoulements journaliers de la période considérée. Toutefois quand la variation de débit au cours de la journée est grande, on constate aussi une grande variation (un ordre de grandeur) du paramètre de qualité d'eau. Celui-ci doit être mesuré. Il sera nécessaire de mesurer les débits avec un pas de temps réduit.

Afin de calculer le débit cumulé à l'entrée et à la sortie des lacs, retenues et des systèmes aquifères, les séries chronologiques nécessaires sont les suivantes:

- les données concernant l'écoulement à l'entrée ou à la sortie du système, comme dans le cas du calcul du débit cumulé des cours d'eau;
- les relations niveaux de l'eau du lac (ou retenue) et volume d'eau stockée; et,
- les niveaux de l'eau souterraine.

L'intervalle de temps entre ces données dépendra de la complexité et du temps de réponse du système. D'autres historiques de données, nécessaires dans ce cas, comme les précipitations, l'évaporation du lac (ou les données météorologiques nécessaires pour l'évaluer), l'infiltration, les entrées et sorties d'eaux commandées par l'homme, devraient être fournies par les organismes chargés de contrôler ces éléments en collaboration avec les services hydrologiques. Dans la plupart des cas, il suffira de disposer de valeurs quotidiennes de ces paramètres.

3.3 Données concernant les matières en suspension

Les données nécessaires à ce propos le seront le plus souvent sous la forme de données relatives au débit solide journalier, évalué par le service hydrologique (voir paragraphe 3.1) et de la répartition granulométrique des matières solides en suspension. Toutefois, lorsque des polluants, en quantité appréciable, sont attachés (adsorbés) aux matières en suspension, il sera nécessaire d'avoir des précisions sur les mesures de ces sédiments, à savoir leur concentration et la vitesse du courant sur tous les points d'échantillonnage. Si le service hydrologique ne possède pas de données suffisantes pour établir des séries chronologiques quotidiennes des sédiments en suspension, il sera nécessaire de dresser une liste des valeurs relevées pendant la période en question quant à la concentration de ces sédiments.

4.0 METHODES PRECONISEES POUR LES MESURES HYDROLOGIQUES

En règle générale, les méthodes préconisées pour les mesures hydrologiques sont celles qui figurent dans le "Guide to Hydrological Practices" [1], et dans le "Manual for Stream Gauging" [2], méthodes qui seront rapidement examinées dans les lignes qui suivent. D'autres techniques encore, qui ne sont pas décrites dans ces deux ouvrages, seront également mentionnées, mais comme elles sont utilisables que dans des cas particuliers, le lecteur devra se reporter aux ouvrages cités en référence pour y trouver leur description complète.

4.1 Rivières

La compatibilité entre la donnée d'échantillonnage de la qualité de l'eau et l'estimation du débit est essentielle si la qualité de la donnée doit être maintenue tout au long de l'analyse.

Les stations de jaugeage hydrométrique utilisées dans le cadre du réseau GEMS/EAU devraient se trouver sur la même section transversale où a lieu l'échantillonnage ou aussi proche que possible de celle-ci. Si la qualité de l'eau à la section transversale du cours d'eau est hétérogène et que, de ce fait, il est nécessaire de prélever des échantillons en de multiples points de cette section, on ne pourra accepter que les mesures de débit et les échantillons prélevés pour déterminer la qualité des eaux soient pris sur deux sections différentes.

Ainsi qu'il est indiqué dans le paragraphe 3, les données hydrologiques nécessaires au réseau de contrôle de la qualité des eaux, dans le cas d'un cours d'eau, sont les niveaux d'eau, les vitesses, les débits, l'«englacement», la température et les sédiments en suspension.

Pour la mesure du niveau de l'eau, il convient d'utiliser les instruments décrits dans le guide OMM [1] et dans le manuel OMM [2], ou se servir d'un appareil de mesure à affichage numérique ou d'un système de mesure acoustique du niveau d'eau. Les techniques de mesure utilisées devront être celles décrites dans le guide OMM [1].

La vitesse et le débit doivent, autant que possible, être mesurés avec des moulinets ([1], [2]) ou avec des techniques à ultrason [2]. L'opération de mesure du débit ne doit avoir qu'un minimum d'influence sur les caractéristiques de qualité de l'eau. Le lit du cours d'eau, en particulier, ne doit pas être perturbé et les échantillons doivent être prélevés en amont du point de jaugeage.

Les mesures du débit par la méthode du flotteur ([1], [2]) et par les déversoirs ne sont pas recommandées. En effet, la méthode de mesure par un flotteur n'est pas assez précise quand on a besoin d'analyses pour la qualité de l'eau et les déversoirs peuvent modifier les conditions normales de qualité de l'eau in situ.

La couche de glace couvrant les cours d'eau doit être mesurée selon les méthodes recommandées par l'OMM [1]. Les mesures seront effectuées de manière à ne pas perturber la qualité des eaux (aération par des trous percés dans la glace, agitation des sédiments lors du prélèvement d'échantillons de glace de fond, etc.)

La température de l'eau dans les rivières doit également être mesurée d'après les méthodes préconisées par l'OMM ([2], [3]). De fortes variations de température, mesurées sur la section transversale et sur le profil en long, peuvent être l'indice de caractéristiques anormales de la qualité de l'eau. Or cette température étant une des caractéristiques facile à mesurer, il est recommandé de procéder à une étude approfondie chaque fois qu'une telle anomalie se présente. Les températures de surface des eaux peuvent aussi être déterminées par télédétection. Cependant, la température de surface d'une eau représente rarement la température de l'eau dans son ensemble et, par conséquent le profil de la température ne peut être obtenu par la technique de télédétection. Pour les eaux continentales, la très faible résolution spatiale du radiomètre captant les micro-ondes de courant transmises par des satellites inhiberont la mesure de la température de l'eau.

Les mesures des transports solides en suspension doivent être effectuées conformément aux recommandations de l'OMM ([1], [3], [4]). Dans les rivières où la distribution des sédiments en suspension dans la section transversale est uniforme (bon mélange), une seule mesure peut suffire. Toutefois, afin de réduire la marge d'erreur imputable à un échantillonnage pratiqué en un seul point, il convient d'appliquer un coefficient de correction déterminé sur la base de mesures faites en de multiples points de la section transversale (paragraphe 5.1). Lorsque la répartition transversale n'est pas uniforme, et notamment dans le cas de cours d'eau sinueux ou à bras multiples, il faut procéder à un échantillonnage intégré en des points multiples et à des profondeurs variées. Comme pour les sédiments en suspension, les prélèvements et analyses des sédiments déposés au fond doivent être effectués comme il est recommandé dans les références ([3], [4]). Il faudra s'efforcer d'obtenir des "carottes" intactes, car elles peuvent permettre de suivre l'évolution dans le temps de la qualité des eaux. Pour de plus amples informations sur l'analyse des sédiments en suspension et déposés, se référer au chapitre IV de ce guide.

4.2 Lacs

Dans le cas des lacs, les techniques de mesures pour les stations situées sur le cours d'eau exutoire du lac doivent être analogues à celles décrites plus haut dans le paragraphe 4.1. L'emplacement des stations de mesure sur les affluents se déversant dans un lac doit être choisi de manière à les soustraire à l'influence exercée par les hautes eaux du lac.

L'accumulation d'eau due au vent et aux seiches doit être mesurée sur les lacs et les retenues avec au minimum quatre limnimètres pourvus de puits de tranquillisation [1]. Deux puits, indépendants de la morphologie du lac, seront placés sur les cotés opposés du lac dans la direction où soufflent les vents dominants et les deux autres perpendiculairement à cet axe. Les caractéristiques des ondes sur un lac seront mesurées au moins deux fois par jour à l'aide d'une balise flottante, ou visuellement.

Les mesures de courant sur un lac ou sur une retenue incluent la mesure de la vitesse et de la direction de l'eau, effectuées en coordination avec les prélèvements d'échantillons d'eau et de sédiments du fond. Des photographies aériennes et des images satellites peuvent être utilisées, dans certains cas, afin de délimiter les zones dans lesquelles se produisent les fortes variations. Lors du choix des points d'échantillonnage, il faut tenir compte d'éventuelles et fortes variations de la qualité de l'eau d'un point à un autre du lac.

Les températures relevées dans les lacs et les retenues sont également des indices très significatifs des variations de la qualité de l'eau. Elles doivent être coordonnées avec les mesures de courant et l'échantillonnage. Les méthodes de mesure de la température sont indiquées dans le paragraphe 4.1.

Dans le cas de retenue, certains dispositifs tels que les orifices de sortie disposés au fond peuvent créer des courants de circulation et de densité artificiels. Il faudra impérativement en tenir compte lors de l'élaboration des programmes de mesure du courant et de l'échantillonnage pour la qualité de l'eau.

Les méthodes impliquées dans le prélèvement des sédiments d'un lac sont les mêmes que dans le cas de cours d'eau (paragraphe 4.1). L'importance du prélèvement de sédiments du fond non perturbés, nécessaire pour la reconstitution historique, doit être souligné une fois encore.

Outre les mesures effectuées dans les lacs et retenues, il faut aussi, pour l'analyse des données de qualité de l'eau, ainsi qu'il est indiqué plus haut dans le paragraphe 3.2, procéder à toute une série de mesures de la masse et du bilan énergétique du lac ou du retenue. Il s'agit essentiellement de mesurer les précipitations, l'évaporation et l'infiltration conformément aux indications figurant dans le guide OMM [1].

4.3 Eaux souterraines

Les informations hydrogéologiques seront largement traitées afin de définir une stratégie de prélèvement au sein d'un système aquifère [3].

Les techniques de mesure du débit à l'intérieur et hors de l'aquifère (qui équivaut au débit à l'exutoire) sont les mêmes que celles décrites dans les paragraphes 4.1. Une des caractéristiques importante est le débit de la source. Les techniques de mesure du débit dans de telles situations sont décrites dans ce paragraphe.

Des renseignements sur le niveau d'eau, les gradients hydrauliques, la vitesse et la direction des écoulements sont nécessaires pour modéliser la qualité de l'eau dans les systèmes aquifères. L'OMM [3] recommande qu'un inventaire des puits, forages et sources alimentées par un aquifère soit effectué et qu'une description détaillée de l'utilisation des terres environnantes soit fournie.

L'échantillonnage d'une eau souterraine se fait à partir de drains, de puits ou de forages. L'eau des puits doit être prélevée après un long pompage afin d'assurer le prélèvement d'une eau représentative du système aquifère [5].

Comme il est indiqué plus haut, la correspondance dans le temps et l'espace des données de qualité de l'eau et des paramètres hydrogéologiques est également indispensable pour la modélisation d'un tel système. L'installation de puits d'observation et les méthodes de mesure du niveau d'eau sont décrites dans le guide OMM [1]. La méthode volumétrique par dérivation de l'écoulement peut être utilisée pour la détermination du débit provenant d'un aquifère. Des informations détaillées sur l'extraction (rendement et durée de pompage) sont également nécessaires afin d'établir l'équilibre hydraulique du système.

Des informations sur la vitesse et la direction de l'écoulement à l'intérieur de l'aquifère peuvent être obtenues par des techniques de coloration ou à partir d'analyses de données provenant d'un puits inventorié. Les analyses de qualité d'eau provenant d'un système aquifère où des techniques de coloration ont été réalisées doivent être entourées d'un maximum de précaution.

Note: Le réseau GEMS/EAU s'occupe uniquement de la qualité des cours d'eau, des lacs et des eaux souterraines. Toutefois, si des stations de jaugeage devaient être installées sur des canaux ou autres passes artificielles, l'écoulement devrait être mesuré selon les méthodes recommandées par EPA, [6], chapitre 7, Mesures de débit.

5.0 METHODES DE CALCUL DU DEBIT CUMULE ET DE L'ANALYSE D'ERREURS

Les analyses de qualité de l'eau effectuées dans le cadre du réseau sont utilisées pour la détermination des valeurs moyennes instantanées et des quantités massiques de substances (débit cumulé entraîné par les eaux et passant par les sections de jaugeage d'un cours d'eau ou par des lacs et retenues au cours d'un laps de temps déterminé). Il sera question dans ce paragraphe du calcul des valeurs instantanées du débit cumulé et des quantités massiques des substances, au cours d'un laps de temps déterminé, sur la base des résultats réels des analyses de la qualité de l'eau et des mesures de débit.

5.1 Débit cumulé

Lorsqu'on évalue le débit et/ou le volume instantané de substances au cours d'un laps de temps défini, trois situations principales peuvent se présenter:

- (a) les mesures dont on dispose concernent un instant donné ou s'étendent sur toute la période considérée; en pareil cas, les calculs peuvent se faire à l'aide de méthodes simples et directes;
- (b) les mesures disponibles ne concernent pas l'instant donné, mais d'autres instants compris dans le laps de temps défini; dans ce cas, l'interpolation dans le temps est nécessaire;
- (c) aucune mesure n'est disponible pour la section intéressante, mais il y en a pour d'autres points de la région; en l'occurrence, une interpolation soit dans l'espace, soit dans le temps et l'espace est nécessaire.

L'interpolation dans le temps et/ou l'espace est un sujet traité dans le paragraphe 5.2.

Le débit de masse ou flux d'une rivière est le produit du débit local (l^3/t) et de la concentration (mg/l). Si les valeurs sont plus ou moins également réparties sur la section transversale, le calcul se fait à partir des valeurs moyennes locales.

Ainsi:

$$Q_M = c Q \quad \mathbf{1}$$

où:

Q_M = débit de masse (flux)
 c = concentration
 Q = débit de l'eau

Attention d'utiliser les bonnes unités!

S'il existe une grande différence entre la répartition de la vitesse et de la concentration au niveau de la section transversale, on procède alors par intégration:

$$Q_M = \int_0^B \int_0^H C_i V_i dy dz = \sum_{i=1}^n c_i Q_i \quad \mathbf{2}$$

où:

B = largeur de la rivière
 H = profondeur de la rivière
 c_i = concentration obtenue sur la verticale i
 v_i = vitesse sur la verticale i
 n = nombre de zones contenues dans la section transversale divisée.

1

L'utilisation d'un facteur empirique K_n permet d'obtenir une approximation:

$$Q_M = K_n c Q \quad \mathbf{3}$$

Le coefficient (K_n) devra être défini à l'avance et basé sur des examens détaillés. Il faut noter également que K_n varie avec la valeur de Q . Le Guide OMM [1] présente des courbes utilisées dans le calcul du charriage de sédiment cumulé et des informations complémentaires concernant le calcul du flux sont disponibles dans le document OMM [4].

En général, les méthodes appliquées pour calculer le débit cumulé dans les lacs et les systèmes aquifères sont approximativement les mêmes que dans le cas de cours d'eau. Le débit cumulé de ces systèmes se détermine, généralement, directement par l'analyse de ceux des cours d'eau qui s'y jettent ou en sortent en accord avec des changements de qualité de l'eau stockée. Les données concernant les entrées ou les sorties d'eau du système contrôlées par l'homme seront nécessaires pour le calcul de l'équilibre de masse et d'énergie. Les modèles de qualité des eaux utilisant la conservation de la masse et les techniques énergétiques pour un lac, un retenue ou un aquifère sont facilement disponibles. Des complications peuvent survenir si les trois systèmes sont combinés, la technique de l'équilibre des masses est alors recommandée dans de telles situations. Les précipitations locales peuvent avoir une grande influence au niveau des grands lacs et doivent par conséquent être incluses dans le calcul.

Afin d'obtenir le flux d'un paramètre de qualité des eaux pendant un temps donné, il est nécessaire d'obtenir les valeurs de la concentration au niveau de chaque intervalles de la section et les données de débit des mêmes intervalles. Dans les cours d'eau naturels, la relation débit - concentration du polluant peut être établie. L'équation (2) peut être utilisée afin de déterminer la masse pour un intervalle de temps requis, par intégration fonction du temps.

5.2 Procédés d'interpolation

Si, pour un site et un temps donné, aucune données n'étaient disponibles, alors elles seraient déterminées par dérivation des données d'un autre site proche et/ou obtenues dans un temps rapproché. Pour cela, on procède par interpolation dans le temps et l'espace, et quelques erreurs sont introduites. Lorsque les opérations de détermination de la qualité de l'eau se font à des intervalles relativement longs (toutes les semaines ou quinzaine ou à des intervalles plus long encore), on calcule généralement le débit cumulé pendant une période définie en postulant que la valeur de la concentration varie de manière linéaire. Cette hypothèse est essentiellement applicable sur les rivières où les variations dans le temps de la concentration d'une substance donnée sont très faibles (ce qui est rarement le cas). Les autres méthodes d'interpolation qui sont employées sont:

- les méthodes fondées sur les procédés de régression simple ou multiple;
- les méthodes fondées sur des modèles conceptuels.

Les méthodes d'interpolation dans l'espace sont applicables lorsqu'il s'agit de déterminer le débit cumulé à partir d'une zone dans laquelle quelques bassins seulement sont jaugés en vue de la détermination de la qualité de l'eau. Les moyens d'interpolation dans l'espace qui peuvent être utilisés à cet effet sont les suivants:

- cartes de la qualité de l'eau;
- analyse par régression multiple (modèles statistiques);
- modèles conceptuels.

L'extrapolation n'est pas recommandée car elle amplifie les erreurs.

5.3 Analyse des erreurs

Les erreurs dans l'estimation des données de flux proviennent respectivement d'erreurs au niveau des données de débit de l'eau et des données de concentration.

L'erreur standard dans l'estimation du flux, Φ_M peut être dérivée de celles de ces deux composants de base, indiqués ci-dessous:

$$\sigma_M = Q_M \sqrt{\left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Q}{Q}\right)^2} \quad 4$$

2

où σ_c et σ_Q sont les erreurs type de l'estimation de la concentration (c) et du débit (Q) respectivement. Toutes peuvent provenir de plusieurs composants, ceci dépendant de la procédure employée pour leur calcul.

6.0 SOUMISSION DES DONNEES

Les données hydrologiques sont nécessaires pour traiter à divers stades les données concernant la qualité de l'eau, les emmagasiner, les publier et les interpréter. Si les données relatives à la qualité de l'eau sont traitées en dehors du service procédant aux mesures hydrologiques, il sera nécessaire de les soumettre plus en détail que dans d'autres cas. Telle est l'hypothèse retenue dans les paragraphes suivants. Dans le cas où les données hydrologiques et les données de qualité de l'eau sont traitées par le même organisme, leur soumission sera adaptée en conséquence. La présentation suggérée pour la soumission des données doit venir à l'appui des données fournies au sujet de la qualité de l'eau et ne sera pas nécessairement englobée dans ces données.

6.1 Données hydrologiques obtenues au moment de l'échantillonnage

Parmi les données hydrologiques nécessaires pour traiter les données relatives à la qualité de l'eau qui sont obtenues au moment de l'échantillonnage, figurent:

- le niveau de l'eau et son évolution;
- la pente et son évolution (pour autant qu'elle soit disponible);
- l'«englacement» et la température de l'eau;
- la transparence de l'eau (pour autant qu'elle puisse être relevée) et les observations de visu de la couleur de l'eau;
- l'écoulement de l'eau et l'erreur estimée;
- si l'échantillonnage se fait en des points multiples, la vitesse de l'eau aux divers points de la section;
- les données concernant les transports solides en suspension, la concentration moyenne, la répartition granulométrique (si elle est disponible);
- les données sur le charriage du fond (pour autant qu'elles soient disponibles);
- les observations sur la végétation et les conditions au fond du cours d'eau.

6.2 Données hydrologiques pour le calcul du bilan des débits cumulés

Ainsi qu'il est indiqué dans le paragraphe 5, les données hydrologiques sont nécessaires pour l'interpolation des données concernant la qualité de l'eau, pour le calcul du bilan des débits cumulés et pour l'interpolation des débits cumulés aux stations sans jaugeage. En conséquence, pour calculer le débit cumulé, il faut les données hydrologiques suivantes:

- écoulements quotidiens relevés aux stations de contrôle de la qualité des eaux et erreurs estimées;
- volumes mesurés (moyens) des écoulements et estimations des erreurs aux stations de jaugeage revêtant de l'intérêt pour le calcul des débits cumulés.

Dans le cas des lacs, des retenues et des eaux souterraines, les données à relever seront fonctions des entrées nécessaires pour le calcul du bilan des débits cumulés.

6.3 Paramètres statistiques pour l'élaboration de rapports sommaires

Ces paramètres doivent être calqués sur les paramètres statistiques retenus pour l'établissement des données sommaires concernant la qualité de l'eau (chapitre IX et X de ce guide). Comme ils doivent être soumis périodiquement (probablement tous les ans), les données hydrologiques statistiques nécessaires sont les suivantes:

- écoulements instantanés moyens, minimaux et maximaux, et dates auxquelles ils se produisent au cours de la période faisant l'objet d'un rapport;
- écoulements instantanés moyens, minimaux et maximaux, et dates auxquelles ils se produisent pendant la période d'enregistrement;
- écoulements saisonniers (mensuels) moyens, minimaux et maximaux, et dates auxquelles ils se produisent au cours de la période faisant l'objet d'un rapport;
- écoulements saisonniers (mensuels) moyens, minimaux et maximaux, et dates auxquelles ils se produisent pendant la période d'enregistrement;
- tendances statistiques significatives et périodicités (sauf dans le cas des tendances annuelles) décelées pendant la période d'enregistrement;
- erreurs estimées (limites de confiance) des données ci-dessus.

7.0 BIBLIOGRAPHIE

- [1] WMO Guide to Hydrological Practices, 2 Volumes, Fourth Edition (1981) Fifth Edition (in Preparation), WMO No. 168, Geneva.
- [2] WMO Manual on Stream Gauging, 2 Volumes, Operational Hydrology Report No. 13, WMO No. 519, Geneva, 1980.
- [3] WMO Manual on Water Quality Monitoring - Planning and Implementation of Sampling and Field Testing, Operational Hydrology Report No. 27, WMO No. 680, Geneva, 1988.
- [4] WMO Manual on Operational Methods for the Measurement of Sediment Transport, Operational Hydrology Report No. 29, WMO No. 686, Geneva, 1989.
- [5] WHO Water Quality Surveys, IHD/WHO Working Group on the Quality of Water, Paris, 1978.
- [6] E.P.A. Handbook for Monitoring Industrial Waste Water, Washington, D.C., 1973.

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE IX: TRAITEMENT DES DONNEES

Révisé par le Centre collaborateur OMS
pour la qualité des eaux superficielles et souterraines

Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
Burlington (Ontario)
Canada

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION.....	1
1.1 Elaboration du système.....	1
1.2 Circulation des données.....	1
1.3 Exactitude des données.....	1
1.4 Accès aux données.....	1
2.0 INTRODUCTION DES DONNEES.....	1
2.1 Formulaire de station.....	2
2.2 Formulaire de données (informations générales).....	6
2.3 Formulaire de données (instructions détaillées).....	7
3.0 SORTIE INFORMATIQUE DES RESULTATS.....	7
3.1 Listes des erreurs de contrôle de qualité.....	10
3.2 Répertoires des stations, des données et des paramètres.....	10
3.2.1 Répertoire des stations.....	10
3.2.2 Répertoire des données.....	10
3.2.3 Répertoire des paramètres.....	10
3.3 Listes détaillées des données.....	10
3.4 Listes des récapitulatifs de données.....	10
3.5 Etats des flux.....	10
3.6 Situation des états de données.....	10
3.7 Résumé annuel des données.....	11
3.8 Résumé annuel des centiles.....	11
3.9 Résumé des centiles par années et par période d'enregistrement.....	11
ANNEXE I - Instructions sur la saisie des données.....	23
ANNEXE II - Centres régionaux et zones géographiques.....	24
ANNEXE III - Codes des pays.....	25
Par ordre numérique.....	25
Par ordre alphabétique.....	31

1.0 INTRODUCTION

Le centre collaborateur de l'O.M.S. pour la qualité des eaux de surface et souterraines (OMS/CC) situé au Centre Canadien des Eaux Intérieures (CCEI), est chargé de traiter et de présenter les données obtenues dans le cadre du projet PNUE/OMS/UNESCO/OMM de surveillance mondiale de la qualité des eaux (GEMS/EAU). A cette fin, le Centre Mondial a élaboré, au CCEI, le Système Mondial de gestion des données sur la qualité des eaux (GLOWDAT), sur son réseau informatique centralisé. Ce chapitre présente ce système de données et décrit les procédures utilisées pour y introduire des données de qualité des eaux et en extraire des informations.

1.1 Elaboration du système

Le système GLOWDAT applique des techniques de mémorisation et de recherche documentaire qui ont fait leurs preuves, tout en les améliorant encore grâce à l'emploi de méthodes modernes de gestion de bases de données. Les principes et formes utilisés dans un certain nombre de systèmes informatisés existants ont été étudiés en fonction des besoins du Système mondial de surveillance continue de l'environnement (GEMS). Un certain nombre de conventions utilisées dans la banque de données NAQUADAT (Banque National de données sur la qualité des eaux (Canada)) ont été adaptées dans le système GLOWDAT. La base de données a été créée à l'aide du SYSTEM 2000, qui depuis a été transformé et porte le nom de système de gestion de base de données Oracle.

1.2 Circulation des données

Les échantillons prélevés à la station de surveillance sont essentiellement analysés par le laboratoire local qui envoie les formulaires, contenant les données codées, au Centre National. Celui-ci assemble les formulaires, les vérifie, ajoute au besoin des données hydrométriques codées et transmet le tout au Centre Régional ou directement au Centre Mondial des données du CCEI. Les informations hydrologiques détaillées, requises pour les stations de mesure des flux des cours d'eau, sont à envoyer, par l'intermédiaire de la Banque mondiale de données de débit (GRDC), à l'Institut Fédéral d'Hydrologie de Coblenz, Allemagne. Le GRDC agit sous les auspices de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM). Le principal moyen de transmission des données au OMS/CC est le formulaire réglementaire d'entrée des données. Les pays peuvent présenter les mêmes séries de données sur des bande de lecture (bandes magnétiques, disques) ou sous forme d'envoi électronique à l'aide d'un système informatique. Les instructions sur la notation des données sont fournies par l'annexe I. La présentation des seuls formulaires de données est suffisante pour les besoins et exigences du système.

Les caractéristiques des bandes magnétiques sont: 9 pistes de 1600/6250 PPI, de type EBCDIC étiquetés ou non, en code ASCII, avec un enregistrement logique et physique de 80 caractères. D'autres spécifications peuvent être acceptées par arrangements spéciaux avec l'OMS/CC.

Les fichiers présentés sur disquettes devront être en code ASCII comme il est indiqué dans l'annexe I et sur disquettes à haute densité de 3 1/2" ou 5 1/4".

Les fichiers peuvent être envoyés par courrier électronique au Centre Mondial des Données du CCEI. Cette transmission des fichiers se fait grâce au système internet à l'adresse GEMS@CCIW.CA.

Les données reçues sont traitées par le Centre Mondial des Données qui fournit des rapports complets aux centres régionaux. Des rapports généraux comprenant des résumés de données traités statistiquement sont envoyés régulièrement à l'O.M.S. qui les achemine au Centre des Activités du Programme GEMS du PNUE à Nairobi. Des états récapitulatifs des données sont publiés sur une base triannuelle (1979-81, 82-84, 85-87, etc.).

1.3 Exactitude des données

Le succès d'un système informatique dépend de l'exactitude des données validées et introduites de façon correcte. C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer des contrôles très stricts de validation et de vérification à chaque niveau (local, régional et mondial). Il faut également que les données soient codées de façon uniforme si l'on veut obtenir des résultats significatifs. Il est indispensable que les instructions de codage données dans ce manuel soient suivies à la lettre.

1.4 Accès aux données

Lorsqu'un pays participe au programme GEMS, il autorise le partage des données de qualité de l'eau avec les autres pays participants.

2.0 INTRODUCTION DES DONNEES

Les procédures d'introduction des données dans le système GLOWDAT ont été conçues de façon à être simples et non-répétitives. Chaque analyse doit obligatoirement être accompagnée des informations suivantes:

- (1) le point de prélèvement (lieu et profondeur);
- (2) la date du prélèvement (année, mois et jour);
- (3) le paramètre mesuré (code);
- (4) le résultat de l'analyse et la valeur physique du débit instantané (le cas échéant).

La façon la plus simple d'introduire ces informations dans le système informatique est d'utiliser deux formulaires:

- 1) un formulaire de station, qui donne des précisions sur la station de surveillance. Ce formulaire est rempli une fois pour toutes et soumis à l'O.M.S./CC au CCEI avant que les données correspondantes puissent être traitées. Toutes les données renvoient ensuite aux informations concernant la station d'origine désignée par un numéro.
- 2) un formulaire de données, qui contient les résultats des analyses effectuées sur un échantillon donné. Il faut remplir, pour chaque échantillon d'eau, un formulaire de données comportant l'espace nécessaire pour inscrire les résultats des différentes analyses effectuées sur l'échantillon en question. Ce formulaire de données peut également être utilisé pour changer ou supprimer des données, le cas échéant.

Le formulaire de station et le formulaire de données sont conçus de façon à pouvoir être remplis facilement et permettre la saisie directe des résultats. Les informations entrées sur les formulaires doivent être inscrites soigneusement, à raison d'un caractère par case. Les nombres imprimés en petits caractères sont des instructions d'entrée des données dont il n'y a pas lieu de tenir compte lors de l'inscription des résultats ou des codes sur les formulaires. Les instructions d'entrée des données sur ces formulaires sont fournies par l'annexe I.

Pour coder les décimales, réserver une case au point décimal. Les valeurs des paramètres doivent être exprimées dans les unités indiquées dans l'annexe IV.

2.1 Formulaire de station

Coder un formulaire de station pour chaque station de prélèvement. La figure 1 représente un formulaire type de station et la figure 2, un formulaire de station rempli.

Coder les formulaires de station de la façon suivante: coder les rubriques de données 1-12 et 28-29 pour chaque station; les rubriques 13-17, 18-21 ou 22-27 sont remplies en fonction de la nature respective du plan d'eau. Il est indispensable de coder au moins l'un de ces groupes de rubriques 13-17, 18-21 ou 22-27, ainsi que les rubriques 1-6 et 28-29.

Calculer les valeurs moyennes d'après les valeurs obtenues au cours des cinq dernières années ou au cours de toute la période pour laquelle on dispose de renseignements.

- (1) Numéro de station - Code numérique à 6 chiffres comportant deux sous-zones:
 - (a) Code de pays - les trois premiers chiffres constituent le code du pays. L'annexe III contient les codes des pays classés par ordre des numéros des pays et par ordre alphabétique;
 - (b) Numéro séquentiel - les trois derniers chiffres forment un numéro séquentiel pris dans une série commençant à 001. Ce numéro, différent pour chaque station d'un pays, est attribué par le Centre National.
- (2) Octant - Code numérique à 1 chiffre qui indique l'octant du globe terrestre

Ce code est en accord avec la convention établie par l'OMM. Ce code est donné dans le tableau suivant:

<u>Code de l'octant</u>	<u>Longitude Greenwich</u>			<u>Hémisphère</u>
0	0°	-	90° O	Nord
1	90°	-	180° O	Nord
2	180°	-	90° E	Nord
3	90°	-	0° E	Nord
5	0°	-	90° O	Sud
6	90°	-	180° O	Sud
7	180°	-	90° E	Sud
8	90°	-	0° E	Sud

(3) Latitude - comporte les sous-zones suivantes:

- (a) degrés - zones à 2 chiffres pour les degrés;
- (b) minutes - zones à 2 chiffres pour les minutes;
- (c) secondes - zones à 2 chiffres pour les secondes.

Lorsqu'une localisation précise est impossible, n'indiquer la latitude qu'au degré ou à la minute près en veillant à ce qu'aucune de ces entrées ne tombent en dehors des limites physiques du pays considéré.

(4) Longitude - comporte les sous-zones suivantes:

- (a) degrés - zones à 3 chiffres pour les degrés;
- (b) minutes - zones à 2 chiffres pour les minutes;
- (c) secondes - zones à 2 chiffres pour les secondes.

Lorsqu'une localisation précise est impossible, n'indiquer la longitude qu'au degré ou à la minute près en veillant à ce qu'aucune de ces entrées ne tombent en dehors des limites physiques du pays considéré.

(5) Niveau moyen de la surface de l'eau - inscrire le niveau moyen de la surface de l'eau au-dessus du niveau moyen de la mer, en mètres, avec une précision d'une décimale. Pour les stations de puits, inscrire le niveau statique.

(6) Profondeur moyenne de sondage - inscrire la profondeur moyenne de l'eau à la station, en mètres avec une précision d'une décimale. Pour les stations en rivière, inscrire la profondeur moyenne de la rivière. Pour les stations de puits, inscrire la différence entre le niveau statique et le fond du puits.

(7) Date d'ouverture de la station - inscrire la date à laquelle la station de surveillance GEMS/EAU a été installée. Coder l'année (2 chiffres), le mois (2 chiffres), et le jour (2 chiffres).

(8) Centre régional - inscrire le code du centre régional responsable, s'il est connu (voir annexe II).

(9) Organisme responsable des prélèvements - inscrire le code de l'organisme chargé de collecter les données, s'il est connu.

(10) Code OMM de la station - inscrire le numéro d'identification international de la station d'observation hydrologique attribué par l'OMM (s'il est connu).

(11) Type de station - inscrire le type de station c'est à dire station de référence, de tendance ou de mesure des flux des cours d'eau.

(12) Zone géographique - inscrire le code de la zone géographique du monde en question. La liste des codes est présentée dans l'annexe II.

Uniquement pour les stations de lac et de retenue

(13) Profondeur maximale - inscrire la profondeur maximale du lac ou de la retenue, en mètres, avec une précision d'une décimale.

(14) Superficie - inscrire la superficie du lac ou de la retenue, en km², avec une précision d'une décimale.

(15) Volume - inscrire le volume du lac ou de la retenue, en km³, avec une précision d'une décimale.

(16) Rétention - inscrire la durée de rétention de l'eau dans le lac ou la retenue, en années, avec une précision d'une décimale.

(17) Superficie du bassin hydrographique - inscrire la superficie du bassin hydrographique du lac ou du retenue, en km²

On peut modifier, si nécessaire, l'emplacement du point décimal aux rubriques 13-17 ci-dessus, mais chaque fois que l'on utilise une décimale, le point doit figurer clairement dans une case distincte du formulaire.

Uniquement pour les stations de rivière

(18) Largeur de la rivière - inscrire la largeur de la rivière à l'endroit de la station, dans des conditions moyennes de débit, en mètres, avec une précision d'une décimale.

On peut modifier, si nécessaire, l'emplacement du point décimal à la rubrique 18 ci-dessus, mais chaque fois que l'on utilise une décimale, le point doit figurer clairement dans une case distincte.

Figure 2

PNUE/OMS/UNESCO/OMM

Programme de surveillance et d'évaluation de la qualité de l'eau à l'échelle mondiale

GEMS/Eau - Formulaire de station



Tous les chiffres dans les petites cases ne sont que des instructions pour la saisie des données

Date 92-02-29

1. Numéro de la station (Codes d'identification du pays)	1	0	3	9	0	0	1
2. Octant	7						
3. Latitude (deg, min, sec)	6	7		2	7	3	0
4. Longitude (deg, min, sec)	7	3	3	4	2	0	0
5. Niveau moyen de la surface de la mer (m)			7	5	.	0	
6. Profondeur moyenne de sondage (m)			2	5	.	0	
7. Date d'ouverture de la station aa/mm/jj	6	0	0	6	0	1	
8. Centre régional de l'OMS	AMPA						
9. Organisme responsable des prélèvements	03902						
10. Code de la station de l'OMM							
11. Genre de station (Baseline, Trend, GRF)	BASELINE						
12. Région géographique	NA						

Baseline = référence; Trend = tendance; GRF = mesure des flux

Ne remplir que la section appropriée en inscrivant les conditions moyennes

Ne Remplir que la Section Appropriée

Lac/Réservoir	Rivière	Puits/Source
Numéro du dossier: 2	Numéro du dossier: 3	Numéro du dossier: 4
13. Profondeur maximale (m):	18. Largeur de la rivière (m): 7800.0	22. Superficie de l'aquifère (km²):
14. Superficie (km²):	19. Débit (m³/sec.): 10300	23. Élévation au-dessus du niveau de la mer (m):
15. Volume (km³):	20. Superficie du bassin amont (km²): 1655000	24. Profondeur de revêtement imperméable dans le puits (m):
16. Retenue (yrs):	21. Superficie en amont de la limite des eaux à marée (km²):	25. Zone de production (m):
17. Superficie du bassin hydrographique (km²):		26. Taux moyen de prélèvement (m³/j):
		27. Niveau moyen de prélèvement (m):

Numéro du dossier: 5

28. Pays: CANADA

29. Indicatif de la station: FLEUVE MACKENZIE

Numéro du dossier: 6

30. Description de l'emplacement de la station: LA RIVIERE ARCTIC RED TND 1 2 KM EN AMONT DE STATION 1

Numéro du dossier: 7

30. Description de l'emplacement de la station: STATION MARQUADAT 00NW10LA003 W SC STATION DE DEBIT 10LA003

Ref. WHO-CC/1992

- (19) Débit - inscrire le débit moyen de la rivière à l'endroit de la station, en m³/s, sur la base de données recueillies pendant 3 à 5 ans.
- (20) Superficie du bassin amont - inscrire la superficie du bassin amont en km².
- (21) Superficie en amont de la limite des eaux de marée - inscrire la superficie en amont de la limite des eaux de marée en km². La limite de la marée est la limite de remontée des eaux salées dans des conditions moyennes.

Uniquement pour les stations de puits ou de source

- (22) Superficie de la formation aquifère - inscrire la superficie de la formation aquifère, en km².
- (23) Niveau du sol - inscrire la hauteur du sol au-dessus du niveau moyen de la mer, en mètres, avec une précision d'une décimale.
- (24) Profondeur de revêtement imperméable dans le puits - inscrire la profondeur de revêtement imperméable dans le puits (longueur du cuvelage) depuis la surface du sol, en mètres, avec une précision d'une décimale.
- (25) Zone de production - inscrire l'épaisseur de la couche à travers laquelle l'eau peut entrer dans le puits, en mètres, avec une précision d'une décimale. Il s'agira normalement de la zone entre l'extrémité inférieure du cuvelage et le fond du puits.
- (26) Taux moyen de prélèvement - inscrire le taux moyen de prélèvement de l'eau, en m³/jour, avec une précision d'une décimale.
- (27) Niveau moyen de prélèvement - inscrire le niveau moyen de l'eau au-dessus du niveau de la mer, au cours d'une période normale de prélèvement.

On peut modifier, si nécessaire, l'emplacement du point décimal aux rubriques 23-27 ci-dessus, mais chaque fois que l'on utilise une décimale, le point doit figurer clairement dans une case distincte du formulaire.

Pour toutes les stations

- (28) Nom du pays - inscrire le nom du pays dans lequel est située la station.
- (29) Identification de la station - inscrire le numéro identificateur de la station, par exemple:
- Lac Ontario, station 001
 - Tamise, au pont de Londres
 - Puits a1-2Z3, Rgn 2
- (30) Description de la station - décrire la station de prélèvement ou les conditions spéciales. Pour les stations de puits ou de source, inscrire les caractéristiques géologiques de la formation aquifère. Pour les stations de rivière, faire la description de la station de mesure du débit et donner sa situation par rapport à la station de prélèvement.

2.2 Formulaire de données (informations générales)

Le formulaire de données sert à introduire les résultats de la ou des analyses d'un échantillon dans la base de données. Ce formulaire a été conçu de façon à permettre l'inscription de tous les résultats analytiques requis par le programme GEMS/EAU. La figure 3 montre un formulaire type de données et la figure 4, un formulaire de données rempli.

La partie supérieure du formulaire de données indique la station considérée, l'heure, la profondeur du prélèvement et si l'échantillon a été mélangé (échantillon composé). Elle contient également des zones dans lesquelles le nom et le type de station sont portés à titre de référence administrative. Le reste du formulaire contient des espaces réservés aux résultats des analyses de l'échantillon. Chaque ligne contient:

- (a) le nom abrégé du paramètre à mesurer et l'unité dans laquelle le résultat est exprimé (pour la commodité du technicien, l'unité n'est pas introduite dans le système informatique);
- (b) le code GLOWDAT du paramètre, qui définit la méthode et l'unité utilisées;
- (c) une mention qui peut être utilisée pour qualifier le résultat de l'analyse;
- (d) la valeur effectivement mesurée avec le point décimal à l'emplacement approprié.

Le Centre National peut remplir les colonnes "code" avant de reproduire les formulaires destinés au laboratoire. Les paramètres doivent être sélectionnés à partir de l'annexe IV. On peut obtenir du Centre Mondial des données O.M.S./CC, des codes supplémentaires pour les méthodes qui ne figurent pas dans cette liste. On peut utiliser le formulaire de données non seulement pour ajouter des données nouvelles mais aussi pour changer ou supprimer des données déjà introduites dans le système.

Le technicien de laboratoire peut enregistrer les résultats directement sur le formulaire de données après l'inscription des numéros de code des paramètres. Ces résultats, ainsi que le nom de la station, l'heure et la profondeur indiqués dans la partie supérieure du formulaire, complètent l'information requise pour chaque échantillon.

2.3 Formulaire de données (instructions détaillées)

On trouvera ci-après des instructions détaillées sur le codage des informations requises dans le formulaire de données. Les rubriques de 1 à 6 doivent être complétées pour chaque échantillon:

- (1) Ajouter, changer, supprimer - inscrire A si les données contenues dans le formulaire doivent être ajoutées à la base de données. Inscrire C s'il faut modifier des données déjà entrées dans le système et D s'il faut les supprimer. Lorsqu'on modifie une donnée, la valeur nouvelle remplace l'ancienne pour le paramètre en question. Utiliser un formulaire pour chaque catégorie d'opérations; par exemple, pour changer ou supprimer des données déjà introduites dans le système, il faut utiliser des formulaires distincts de ceux employés pour ajouter des données.
- (2) Numéro de station - inscrire le numéro attribué à la station et vérifier qu'il correspond à celui du formulaire de station.
- (3) Date du prélèvement - inscrire la date à laquelle l'échantillon a été prélevé. Le code de la date comprend l'année (2 chiffres), le mois (2 chiffres) et le jour (2 chiffres).
- (4) Heure du prélèvement - inscrire l'heure (heure locale) à laquelle l'échantillon a été prélevé. Le code de l'heure comprend l'heure (2 chiffres, de 00 à 23) et la minute (2 chiffres, de 00 à 59). Pour un échantillon composé de prélèvements faits à des temps différents, inscrire l'heure du premier prélèvement.
- (5) Profondeur de prélèvement - inscrire la profondeur, calculée à partir de la surface de l'eau, à laquelle l'échantillon a été prélevé (en mètres avec une précision d'une décimale). Pour un échantillon composé verticalement, inscrire la plus grande profondeur de prélèvement.
- (6) Echantillon composé - inscrire V si l'échantillon est composé verticalement, H si l'échantillon est composé horizontalement, T s'il est composé en fonction du temps. Laisser cette case en blanc si l'échantillon est simple.

La partie restante du formulaire est utilisée pour l'inscription des résultats des analyses. Sur les formulaires à l'usage du laboratoire, le nom du paramètre et son unité sont inscrits à l'avance. Le code GLOWDAT du paramètre, qui est un code à cinq chiffres précisant le paramètre et la méthode utilisée, doit être inscrit sur le formulaire. L'annexe IV contient la liste des codes des paramètres. Seuls les codes de paramètres approuvés peuvent être utilisés.

MENTION - On peut utiliser une mention pour qualifier tout résultat d'analyse. La mention consiste en un code à 1 caractère qui indique l'une des situations suivantes:

L - Valeur inférieure à la limite de détection (la valeur introduite est égale à la limite inférieure de détection).

G - Valeur supérieure à la limite mesurable (la valeur introduite est égale à la valeur maximale mesurable).

Inscrire la valeur analytique ou le résultat d'essais analytiques dans les cases correspondant à la description et au code du paramètre. Il est essentiel d'insérer le point décimal dans une case distincte (voir figure 5) et d'utiliser l'unité appropriée.

3.0 SORTIE INFORMATIQUE DES RESULTATS

Une fois que le Centre Mondial de données OMS/CC a reçu et traité les données de qualité des eaux, le système peut produire différents états et statistiques:

- (1) Listes des erreurs de contrôle de qualité
- (2) Répertoires des stations (figure 5), données et paramètres (figure 6)
- (3) Listes détaillées des données (figure 7)
- (4) Listes des récapitulatifs de données (figure 8 et 9)
- (5) Etats des flux ou charges massiques (figure 10)
- (6) Situation des états de données (figure 11)
- (7) Résumé annuel des données (figure 12)
- (8) Résumé annuel des centiles (figure 13)

Figure 3

PNUE/OMS/UNESCO/OMM
Programme de surveillance et d'évaluation de la qualité de l'eau à l'échelle mondiale

GEMS/Eau - Formulaire de données



Nom de la station: _____

Mesure	Numéro de la station	Date de l'échantillonnage	Profondeur de prélèvement de l'échantillon	Échantillon intégré	
A - Ajouter C - Changer D - Supprimer	Codes d'identification	an mois jour h min	mètres		V - Verticalement H - Horizontalement T - Dans le temps
<input type="checkbox"/> 1	<input type="checkbox"/> 2	<input type="checkbox"/> 8	<input type="checkbox"/> 18	<input type="checkbox"/> 24	

Indicateurs généraux de la qualité de l'eau, sels dissous, matières nutritives

Mention: L - Plus petit que
 G - Plus grand que

25 pH 1 0 3 0	37 Débit instantané m ³ /s 9 7 1 6 0	49 Transparence m 0 2 0 7 6	61 Alcalinité mg/l CaCO ₃ 1 0 1 0
Conductivité élect. µS/cm 0 2 0 4 1	Oxygène dissous mg/l 0 8 1 0	Pourcent. saturation en oxygène diss. % 0 8 0 0 1	Température °C 0 2 0 6
Matières solides tot. susp. mg/l 1 0 4 0	Phosphore tot.-part. µg/g P 1 5 9 0	Phosphore tot.-diss. mg/l P 1 5 4 1 7	Phosphore tot.-non filtré mg/l P 1 5 4 0 5
Ammoniac mg/l N 0 7 5	Azote org.-part. µg/g N 0 7 9 1 2	Azote organique-diss. mg/l N 0 7 4 0	Nitrates+Nitrites mg/l N 0 7 1 0 5
Magnésium-diss. mg/l 1 2 1 0	Fluorure-diss. mg/l 0 9 1	Sodium-diss. mg/l 1 1 1 0	Calcium-diss. mg/l 2 0 1 0
Potassium-diss. mg/l 1 9 1 0	Chlorure-diss. mg/l 1 7 2 0	Sulfates mg/l 1 6 3 0	Silice réactive mg/l SiO ₂ 1 4 1 0 1

Équilibre ionique, matière organique, pollution microbienne, contaminants inorganiques

Somme des cations meq/l 0 0 1 2 0	Somme des anions meq/l 0 0 1 2 5	Taux d'adsorpt. du sodium 1 1 2 0 1	Carbone org.-diss. mg/l 0 6 1 0 1
Carbone org.-part. µg/g C 0 6 0 7	Dem. bioch. en oxygène mg/l O ₂ 0 8 2 0 1	Dem. chim. en oxygène mg/l 0 8 3 0 1	Chlorophylle a mg/l 0 6 7 1 1
Coliformes totaux no./100 ml 3 6 0 0	Coliformes fécaux no./100 ml 3 6 0 1	Aluminium-diss. mg/l 1 3 1 0	Aluminium-tot. mg/l 1 3 0 0
Arsenic-diss. mg/l 3 3 1 0	Arsenic-tot. mg/l 3 3 0 0	Bore-diss. mg/l 0 5 1 0	Bore-tot. mg/l 0 5 0 0
Cadmium-diss. mg/l 4 8 1 0	Cadmium-tot. mg/l 4 8 0 0	Chrome-diss. mg/l 2 4 0 5 2	Chrome-tot. mg/l 2 4 0 0 2
Cuivre-diss. mg/l 2 9 1 0	Cuivre-tot. mg/l 2 9 0 0	Fer-diss. mg/l 2 6 1 0	Fer-tot. mg/l 2 6 0 0
Plomb-diss. mg/l 8 2 1 0	Plomb-tot. mg/l 8 2 0 0	Manganèse-diss. mg/l 2 5 1 0	Manganèse-tot. mg/l 2 5 0 0
Mercuré-diss. µg/l 8 0 1 1 1	Mercuré-tot. µg/l 8 0 0 1	Nickel-diss. mg/l 2 8 1 0	Nickel-tot. mg/l 2 8 0 0
Sélénium-diss. mg/l 3 4 1 0 2	Sélénium-tot. mg/l 3 4 0 0 2	Zinc-diss. mg/l 3 0 1 0	Zinc-tot. mg/l 3 0 0 0

Matières particulaires, contaminants organiques

Aluminium-part. µg/g 1 3	Mercuré-part. µg/g 8 0	Plomb-part. µg/g 8 2	Cuivre-part. µg/g 2 9
Arsenic-part. µg/g 3 3	Cadmium-part. µg/g 4 8	Chrome-part. µg/g 2 4	Zinc-part. µg/g 3 0
Fer-part. µg/g 2 6	Manganèse-part. µg/g 2 5	Sélénium-part. µg/g 3 4	DDT µg/l 1 8 0 0 2
Phénols µg/l 9 5 0 1 1	Benzène µg/l 9 5 1 0 0	Aldrine µg/l 1 8 1 3 0	Hydrocarb. polyarom.-tot. µg/l 0 6 5 0 5
Hydrocarbures chlorés-tot. µg/l 0 6 5 6 9	Dieldrine µg/l 1 8 1 5 0	Hydrocarbures-tot. µg/l 0 6 5 7 0	Lindane µg/l 1 8 0 7 0
Atrazine µg/l 1 8 4 1 5	BPC µg/l 1 8 1 6 5	2,4-D µg/l 1 8 5 0 3	Aldicarbe µg/l 1 8 4 4 4

Vérfifié:
Date:

Remarques:

Figure 4

PNUE/OMS/UNESCO/OMM

Programme de surveillance et d'évaluation de la qualité de l'eau à l'échelle mondiale

GEMS/Eau - Formulaire de données



Nom de la station: SASKATCHEWAN RIVER

Mesure: A - Ajouter, C - Changer, D - Supprimer

Numéro de la station: 039004

Date de l'échantillonnage: 8201261515

Profondeur de prélèvement de l'échantillon: 0.0 mètres

Échantillon intégré:

V - Verticalement, H - Horizontalement, T - Dans le temps

Indicateurs généraux de la qualité de l'eau, sels dissous, matières nutritives

25	37	49	61
pH: <u>10307</u>	Débit instantané m ³ /s: <u>97160</u>	Transparence m: <u>02076</u>	Alcalinité mg/l CaCO ₃ : <u>10107</u>
Conductivité élect. µS/cm: <u>02041</u>	Oxygène dissous mg/l: <u>08107</u>	Pourcent. saturation en oxygène diss. %: <u>08001</u>	Température °C: <u>02067</u>
Matières solides tot. susp. mg/l: <u>10407</u>	Phosphore tot.-part. µg/g P: <u>1590</u>	Phosphore tot.-diss. mg/l P: <u>15417</u>	Phosphore tot.-non filtré mg/l P: <u>15405</u>
Ammoniac mg/l N: <u>07506</u>	Azote org.-part. µg/g N: <u>07912</u>	Azote organique-diss. mg/l N: <u>0740</u>	Nitrates-Nitrites mg/l N: <u>07105</u>
Magnésium-diss. mg/l: <u>12102</u>	Fluorure-diss. mg/l: <u>09103</u>	Sodium-diss. mg/l: <u>11103</u>	Calcium-diss. mg/l: <u>20103</u>
Potassium-diss. mg/l: <u>19103</u>	Chlorure-diss. mg/l: <u>17203</u>	Sulfates mg/l: <u>16306</u>	Silice réactive mg/l SiO ₂ : <u>14101</u>

Équilibre ionique, matière organique, pollution microbienne, contaminants inorganiques

Somme des cations meq/l: <u>00120</u>	Somme des anions meq/l: <u>00125</u>	Taux d'adsorpt. du sodium: <u>11201</u>	Carbone org.-diss. mg/l: <u>06101</u>
Carbone org.-part. µg/g C: <u>0607</u>	Dem. bioch. en oxygène mg/l O ₂ : <u>08201</u>	Dem. chim. en oxygène mg/l: <u>08301</u>	Chlorophylle a mg/l: <u>06711</u>
Coliformes totaux no./100 ml: <u>3600</u>	Coliformes fécaux no./100 ml: <u>3601</u>	Aluminium-diss. mg/l: <u>1310</u>	Aluminium-tot. mg/l: <u>1300</u>
Arsenic-diss. mg/l: <u>33104</u>	Arsenic-tot. mg/l: <u>3300</u>	Bore-diss. mg/l: <u>0510</u>	Bore-tot. mg/l: <u>0500</u>
Cadmium-diss. mg/l: <u>4810</u>	Cadmium-tot. mg/l: <u>4800</u>	Chrome-diss. mg/l: <u>24052</u>	Chrome-tot. mg/l: <u>24002</u>
Cuivre-diss. mg/l: <u>2910</u>	Cuivre-tot. mg/l: <u>2900</u>	Fer-diss. mg/l: <u>26104</u>	Fer-tot. mg/l: <u>2600</u>
Plomb-diss. mg/l: <u>8210</u>	Plomb-tot. mg/l: <u>8200</u>	Manganèse-diss. mg/l: <u>25104</u>	Manganèse-tot. mg/l: <u>2500</u>
Mercure-diss. µg/l: <u>80111</u>	Mercure-tot. µg/l: <u>80017</u>	Nickel-diss. mg/l: <u>2810</u>	Nickel-tot. mg/l: <u>2800</u>
Sélénium-diss. mg/l: <u>34102</u>	Sélénium-tot. mg/l: <u>34002</u>	Zinc-diss. mg/l: <u>3010</u>	Zinc-tot. mg/l: <u>3000</u>

Matières particulaires, contaminants organiques

Aluminium-part. µg/g: <u>13</u>	Mercure-part. µg/g: <u>80</u>	Plomb-part. µg/g: <u>82</u>	Cuivre-part. µg/g: <u>29</u>
Arsenic-part. µg/g: <u>33</u>	Cadmium-part. µg/g: <u>48</u>	Chrome-part. µg/g: <u>24</u>	Zinc-part. µg/g: <u>30</u>
Fer-part. µg/g: <u>26</u>	Manganèse-part. µg/g: <u>25</u>	Sélénium-part. µg/g: <u>34</u>	DDT µg/l: <u>18002</u>
Phénols µg/l: <u>95011</u>	Benzène µg/l: <u>95100</u>	Aldrine µg/l: <u>18130</u>	Hydrocarb. polyarom.-tot. µg/l: <u>06505</u>
Hydrocarbures chlorés-tot. µg/l: <u>06569</u>	Dieldrine µg/l: <u>18150</u>	Hydrocarbures-tot. µg/l: <u>06570</u>	Lindane µg/l: <u>18070</u>
Atrazine µg/l: <u>18415</u>	BPC µg/l: <u>18165</u>	2,4-D µg/l: <u>18503</u>	Aldicarbe µg/l: <u>18444</u>

Vérfié: John Doe

Date: 82-03-30

Remarques:

- (9) Résumé des centiles par année et par période d'enregistrement (figure 14)
- (10) Autres états, avec l'accord du Centre Mondial de données (voir également chapitre X).

Ces états qui sont normalement tous fournis peuvent porter sur des sujets sélectifs choisis par l'utilisateur. Le répertoire des stations, par exemple, peut comporter toutes les stations de surveillance introduites ou celles d'un pays seulement.

3.1 Listes des erreurs de contrôle de qualité

L'une des étapes du processus de vérification consiste à se demander si le résultat de chaque analyse soumise à GLOWDAT se situe dans les limites prévues. Il sera également effectué une série de vérifications logiques. Ces tests informatiques servent surtout à déceler les erreurs grossières de traduction de données et ne dispensent pas les centres locaux, nationaux et régionaux de valider les données avant de les soumettre au système informatique.

Les listes des erreurs de contrôle de qualité seront établies chaque fois que des erreurs seront décelées par le système logique de contrôle de qualité au cours de l'introduction des données dans le système informatique. Dans la mesure du possible, le Centre mondial corrigera les erreurs mineures, telles que les erreurs d'introduction, en utilisant les formulaires de données obligatoires pour la source qui doivent être expédiés dans un envoi distinct des supports informatiques qui seront lus par ordinateur. Les erreurs majeures sont renvoyées aux centres régionaux ou nationaux pour correction immédiate.

3.2 Répertoires des stations, des données et des paramètres

3.2.1 Répertoire des stations - Liste qui peut contenir la liste complète des informations relatives à une, à plusieurs ou à toutes les stations de surveillance du réseau mondial. Cette liste contient tous les renseignements indicatifs et descriptifs concernant chaque station de surveillance mémorisée dans GLOWDAT. Ces renseignements, initialement fournis par les formulaires de station, constituent un répertoire à jour des stations du réseau. Une liste type est donnée à la figure 5.

3.2.2 Répertoire des données - Liste informatisée qui peut donner le nombre et le type des paramètres mesurés, par station, par pays, par région ou pour tout le réseau. Un exemple est donné dans la figure 6.

3.2.3 Répertoire des paramètres - Liste complète de tous les paramètres avec une description des codes GLOWDAT qui correspondent à des méthodes d'analyse déterminées, à des unités appropriées et à des références relatives à chaque méthode (annexe IV).

3.3 Listes détaillées des données

La liste détaillée des données contient, par ordre chronologique, les données de surveillance d'une station pendant une période de temps déterminée. Chaque état contient normalement tous les paramètres depuis le début de l'année civile.

Sur demande, on peut préciser les périodes de temps, sélectionner certains paramètres, les classer sur la page, et obtenir des états pour certaines catégories de stations (par exemple, toutes les stations de rivière d'un pays). La figure 7 donne un exemple de liste détaillée de donnée.

3.4 Listes des récapitulatifs de données

(A) La liste des récapitulatifs de données contient un aperçu statistique des données recueillies à une station donnée au cours d'une période de temps donnée. Elle contient, pour chaque paramètre mesuré, le nom abrégé, le code, les unités, le nombre des valeurs "inférieures à la limite de détection" (valeur L), le nombre des valeurs "supérieures à la limite mesurable" (valeur G) et le nombre des valeurs non signalées par une mention. L'information statistique normalement fournie est basée sur les valeurs non signalées par une mention et les valeurs L et G. La valeur utilisée pour les valeurs G et L marquées par une mention est celle qui est inscrite sur la feuille de données. La figure 8 présente un exemple de liste de récapitulatifs de données.

(B) Un récapitulatif statistique supplémentaire par paramètre est présenté à la figure 9.

3.5 Etats des flux

Les valeurs indiquées sur l'état des flux sont calculées en multipliant la valeur de la concentration instantanée par la valeur du débit instantané et en exprimant le résultat en kg/s. La présentation est la même que pour la liste détaillée des données. Cet état n'est établi que pour les stations de rivière. Un rapport type est reproduit à la figure 10.

3.6 Situation des états de données

Cet état indique la situation des données entrées dans la base de données. Pour chaque station, il indique les dates d'échantillonnage des valeurs minimum et maximum pour un certain nombre de paramètres. Se référer à l'exemple de la figure 11.

3.7 Résumé annuel des données

Ce état présente, pour chaque année, la moyenne et un certain nombre d'observations concernant les paramètres et les stations demandées. Un exemple est donné à la figure 12.

3.8 Résumé annuel des centiles

Ce rapport fournit les 1^{er}, 10^{ème}, 25^{ème}, 50^{ème}, 90^{ème} et 99^{ème} centiles par année et par station. Un échantillon de ce rapport est présenté à la figure 13.

3.9 Résumé des centiles par années et par période d'enregistrement

Ce rapport indique le nombre d'observations, les valeurs minimum et maximum, les médianes, les valeurs des 25^{ème} et 75^{ème} centiles à la fois pour l'année demandée et pour la période totale d'enregistrement de données. La figure 14 propose un exemple de ce rapport.

On s'attend à ce que d'autres formulaires de sorties puissent être souhaitées au cours du programme de surveillance. Le programme GLOWDAT est assez souple pour permettre leur élaboration. Pour obtenir des variantes d'états de données, s'adresser au Centre Mondial des données OMS/CC au CCEI.

Figure 5

GLOWDAT PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - REPERTOIRE DES STATIONS

NOM DE LA STATION - MACKENZIE RIVER
 PAYS - CANADA
 DATE D'OUVERTURE - 60-06-01
 CENTRE REGIONAL - AMRA
 ORG. RESP. PRELEVEMENTS - 03902
 CODE DE STATION DE L'OMM - BASELINE
 GENRE DE STATION - RIVIERE

NUMERO DE LA STATION - 039001
 OCTANT - 1
 LATITUDE - 67/27/30
 LONGITUDE - 133/42/00
 NIVEAU DE L'EAU (M) - 15.0
 PROFONDEUR MOYENNE (M) - 25.0
 TYPE D'EAU - RIVIERE

SUPERFICIE DU BASSIN AMONT (KM**2) - 1655000
 SUPERFICIE EN AMONT DE LA LIMITE
 DES EAUX A MAREE (KM**2) -

LARGEUR DE LA RIVIERE (M) - 1800.0
 DEBIT (M**3/SEC) - 10300.0

DESCRIPTION

DANS LA RIVIERE ARCTIC RED, T.N.O., 1.2 KM EN AMONT DE LA STATION I.H.D.
 STATION NAQUADAT 00NW10LA0003. STATION DE DEBIT RHC 10LA003.

NOM DE LA STATION - NELSON RIVER
 PAYS - CANADA
 DATE D'OUVERTURE - 72-07-06
 CENTRE REGIONAL - AMRA
 ORG. RESP. PRELEVEMENTS - 03902
 CODE DE STATION DE L'OMM -
 GENRE DE STATION - RIVIERE

NUMERO DE LA STATION - 039002
 OCTANT - 1
 LATITUDE - 56/22/59
 LONGITUDE - 94/34/59
 NIVEAU DE L'EAU (M) - 9999.9
 PROFONDEUR MOYENNE (M) - 9999.9
 TYPE D'EAU - RIVIERE

SUPERFICIE DU BASSIN AMONT (KM**2) - 1010000
 SUPERFICIE EN AMONT DE LA LIMITE
 DES EAUX A MAREE (KM**2) - 892300.0

LARGEUR DE LA RIVIERE (M) - 2280.0
 DEBIT (M**3/SEC) -

DESCRIPTION

RIVIERE NELSON A KETTE CROSSING, MANITOBA
 STATION NAQUADAT 00MA05UF0002

NOM DE LA STATION - ST. LAWRENCE RIVER
 PAYS - CANADA
 DATE D'OUVERTURE - 79-03-19
 CENTRE REGIONAL - AMRA
 ORG. RESP. PRELEVEMENTS - 03902
 CODE DE STATION DE L'OMM - IMPACT
 GENRE DE STATION - RIVIERE

NUMERO DE LA STATION - 039003
 OCTANT - 0
 LATITUDE - 45/24/00
 LONGITUDE - 73/38/00
 NIVEAU DE L'EAU (M) - 15.0
 PROFONDEUR MOYENNE (M) - 5.0
 TYPE D'EAU - RIVIERE

SUPERFICIE DU BASSIN AMONT (KM**2) - 1026000
 SUPERFICIE EN AMONT DE LA LIMITE
 DES EAUX A MAREE (KM**2) -

LARGEUR DE LA RIVIERE (M) - 1200.0
 DEBIT (M**3/SEC) - 8240.0

DESCRIPTION

EN AVAL DES RAPIDES DE LACHINE A LA PRISE D'EAU MUNICIPALE DE MONTREAL
 STATION NAQUADAT 00QU02OA9028. STATION DE DEBIT RHC 02OA016.

Figure 6

GLOWDAT		PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - REPERTOIRE DES DONNEES				PROFONDEUR (M)	5.0
STATION - SASKATCHEWAN RIVER		STATION NO. 039004				ELEVATION(M)	258.0
PAYS - CANADA						TYPE D'EAU	RIVIERE
EMPLACEMENT - OCT. 1		LAT. 53/50/30 LONG. 101/20/06					
CENTRE REGIONAL - AMRA							
CODE	VARIABLE	1979	1980	1981	1982		
		JFWMJJASOND	JFWMJJASOND	JFWMJJASOND	JFWMJJASOND		
02041	COND ELEC	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
02061	TEMP	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
05105	B DISS	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
06510	HAP	1...1.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
06532	PHENOLS	111.1.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
06606	CN	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
06711	CLORA A	111...111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
07105	NO3NO2	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
07506	NH3	111.11111111	111111111111	111.111...11		
08101	O2 DISS	111.....	111.11111111	111111111111	111.111...11		
08201	D.B.O.	111.....	111.11111111	111111111111	111.111...11		
09105	F DISS	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
10101	ALC TOT	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
10301	PH	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
10401	SOL SUSP - 105	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
11103	NA DISS	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
12102	MG DISS	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
14101	SI REAC	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
15103	P DISS	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
15255	ORTHOPHOS DISS	111.11111111	111111111111	111.111...11		
15405	P TOTAL	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
15901	P SUSP	111.11111111	111111111111	111.111...11		
16306	SULFATE	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
17203	CL DISS	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18000	P,P-DPT	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18005	O,P-DPT	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18010	P,P-DDD	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18020	P,P-DDE	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18075	ALPHA-BHC	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18125	MIREX	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18130	ALDRIN	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18140	ENDRIN	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
18150	DIELDRIN	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
19103	K DISS	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
20103	CA DISS	11111.111111	111.11111111	111111111111	111.111...11		
25104	MN DISS1.....	111.11111111	111111111111	111.111...11		
26104	FE DISS1.....	111.11111111	111111111111	111.111...11		

Figure 7

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - LISTE DE DONNEES												
GLOWDAT												
STATION - SASKATCHEWAN RIVER STATION NO. 039004 PROFONDEUR (M) 5.0												
PAYS - CANADA ELEVATION(M) 258.0												
EMPLACEMENT - OCT. 1 LAT. 53/50/30 LONG. 101/20/06 TYPE D'EAU RIVIERE												
CENTRE REGIONAL - AMRA												
DATE	HEURE	PROFOND.	COND ELEC	TEMP	B DISS	HAP	PHENOLS	CN	NO3NO2	NH3	O2 DIS	F DISS
AA-MM-JJ		METRES	USIE/CM	°C	MG/L B	UG/L	MG/L	MG/L CN	MG/L N	MG/L N	MG/L O2	MG/L F
			02041	02061	05105	06510	06532	06606	07105	07506	08101	09105
82-01-26	1515	.0	476.	.0	.1	1.000L	.001	.003	.23	.10L	12.9	.2
82-02-23	1430	.0	437.	.0	.1	1.000L	.002	.001	.35	.13	11.8	.2
82-03-23	1330	.0	425.	.0	.1	1.000L	.001L	.004	.37	.20	14.2	.2
82-05-26	1420	.0	288.	17.0	.0	1.000L	.002	.001	.11	.10L	11.4	.1
82-06-15	1615	.0	283.	17.5	.1	1.000L	.002	.002	.11	.10L	9.2	.1
82-07-13	1500	.0	385.	20.0	.1	1.000L	.001	.003	.09	.10L	7.2	.1
82-11-23	1430	.0	395.	.0	.1	--	.002	.002	.02	.10L	13.8	.2
82-12-08	1500	.0	379.	.5	.1	--	.001	.001L	.03	.10	13.0	.1
83-01-25	1430	.0	448.	.0	.1	--	.002	.002	.21	.20	10.6	.1
83-03-02	1820	.0	414.	.0	.1	--	.005	.002	.33	.10L	9.4	.2
83-03-30	1445	.0	403.	1.0	.1	--	.002	.004	.31	.10L	10.3	.1
83-05-26	1441	.0	301.	8.0	.1	--	.004	.003	.01	.10L	10.2	.1
83-06-14	1400	.0	340.	15.0	.1	--	.007	.002	.01L	.10L	7.5	.1
83-07-19	1450	.0	360.	22.0	.1	--	.007	.003	.04	.10L	7.5	.1
83-08-23	1620	.0	313.	17.0	.1	--	.006	.005	.05	.10L	8.4	.2
83-09-20	1837	.0	338.	7.0	.1	--	.003	.004	.06	.10L	10.6	.1
83-10-18	1534	.0	345.	4.0	.1	--	.002	.003	.08	.10L	12.0	.1
83-12-06	1350	.0	360.	.2	.1	--	--	.002	.06	.10L	13.5	.1
ADTE	HEURE	PROFOND.	PH	SOL SUSP	NA DISS	MG DISS	SI REAC	P DISS	ORTHOPH	P TOTAL	P SUSP	SULFATE
AA-MM-JJ		METRES	UNIT. PH	10401	11103	12102	MG/L	MG/L P	DISS	MG/L P	MG/L P	MG/L SO
			10301	MG/L	MG/L NA	MG/L MG			15255	15405	15901	16306
				105 °C					MG/L P	MG/L P	MG/L P	MG/L SO
82-01-26	1515	.0	8.0	16.	22.	19.	--	.016	.010	.043	--	60
82-02-23	1430	.0	8.1	12.	15.	17.	3.60	.005	.003L	.010	--	58
82-03-23	1330	.0	7.8	10.	18.	13.	3.80	.015	.014	.030	--	56
82-05-26	1420	.0	8.4	50.	12.	12.	.40	.009	.003L	.060	--	34
82-06-15	1615	.0	8.1	66.	13.	11.	1.20	.014	.003L	.070	--	36
82-07-13	1500	.0	7.8	175.	16.	13.	2.00	.010	.003L	.130	.120	48
82-11-23	1430	.0	8.1	11.	17.	16.	.80	.010	.003L	.023	.013	59
82-12-08	1500	.0	8.0	11.	17.	17.	.80	.009	.003L	.026	.017	52
83-01-25	1430	.0	8.1	21.	20.	18.	2.50	.013	.006	.031	.018	56
83-03-02	1820	.0	8.0	16.	16.	17.	3.20	.018	.009	.040	.022	52
83-03-30	1445	.0	8.0	5.	16.	16.	3.20	--	--	.025	--	46

Figure 8

GLOWDAT PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - RESUME STATISTIQUE PAR STATION

STATION - SASKATCHEWAN RIVER STATION NO. 039004 PROFONDEUR (M) 5.0
 PAYS - CANADA ELEVATION (M) 258.0
 EMPLACEMENT - OCT. 1 LAT. 53/50/30 LONG. 101/20/06 TYPE D'EAU RIVIERE
 CENTRE REGIONAL - AMRA

PERIODE DEMANDEE - DU 79-01-01 AU 89-12-31
 PERIODE DU RELEVÉ - DU 79-01-17 AU 88-03-16

LES STATISTIQUES INCLUENT TOUTES LES DONNEES AVEC MENTION TELLES QUE RAPPORTEES

COND ELEC	TEMP	B DISS	HAP	PHENOLS	CN	CLORO A	NO3NO2	NH3
USIE/CM	°C	MG/L B	UG/L	MG/L	MG/L CN	MG/L	MG/L N	MG/L N
02041	02061	05105	06510	06532	06606	06711	07105	07506
0	0	0	37	9	2	2	7	39
0	0	0	0	0	0	0	0	0
90	91	92	0	51	61	10	56	17
374.	11.5	.1	1.000	.002	.003	.0043	.12	.10
240.	.0	.0	1.000	.001	.001	.0010	.01	.05
79-04-25	81-12-15	80-05-07	81-07-29	80-02-13	81-10-21	79-01-17	83-06-14	86-06-17
301.	.0	.0	1.000	.001	.001	.0010	.01	.05
370.	10.4	.1	1.000	.002	.003	.0040	.06	.10
448.	25.0	.1	1.000	.005	.005	.0074	.32	.11
498.	25.0	.1	1.000	.007	.009	.0110	.41	.20
88-02-16	88-03-16	80-02-13	80-11-26	81-06-16	81-07-29	80-03-26	84-03-20	84-03-20
56.	10.5	.0	.000	.002	.002	.0033	.12	.03

F DISS	F DISS	ALC TOT	PH	SOL SUSP	SOL SUSP	NA DISS	MG DISS	AL DISS
MG/L F	MG/L F	MG/L	UNID. PH	105 °C	FIXES	MG/L NA	MG/L MG	MG/L AL
09105	09106	10101	10301	10401	10501	11103	12102	13102
0	0	0	0	1	0	0	0	36
0	0	0	0	0	0	0	0	0
52	14	63	91	91	24	89	91	0
.1	.1	133.09	7.9	45.	41.	16.	15.	.100
.1	.1	7.50	7.1	1.	5.	10.	10.	.100
83-03-30	85-08-19	84-08-15	80-02-13	79-02-21	84-11-21	85-05-14	84-05-08	85-06-18
.1	.1	110.00	7.5	7.	8.	12.	12.	.100
.1	.1	130.00	7.9	24.	33.	16.	14.	.100
.2	.2	164.00	8.2	108.	69.	20.	18.	.100
.2	.2	176.00	8.4	175.	190.	23.	20.	.100
79-09-20	86-02-25	79-01-17	82-05-26	82-07-13	85-04-24	80-01-24	79-01-17	86-02-25
.0	.0	25.72	.3	43.	39.	3.	2.	.000

Figure 9

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - RESUME STATISTIQUE PAR PARAMETRES

VARIABLE 02041 COND ELEC USIE/CM

POUR STATIONS EN RIVIERE PERIODE DEMANDEE DU 80-01-01 AU 90-12-31

CENTRE REGIONAL - AMRA

LES STATISTIQUES INCLUENT TOUTES LES DONNEES AVEC MENTION, Y COMPRIS CELLES RAPPORTEES COMME ETANT INFERIEURES A LA LIMITE DE DETECTION

NOM DU PAYS	NOM DE LA STATION	TOTAL	VALEURS SANS MENTION	MOY.	MINIMUM	10EME CENTILE	MEDIANE	90EME CENTILE	MAXIMUM	ECART TYPE
ARGENTINE	RIO DE LA PLATA BUENOS AIRES	125	125	181.	18.	127.	178.	251.	307.	49.
	RIO PARAGUAY Y PUERTO HERMEJO	27	27	104.	10.	13.	95.	183.	401.	85.
	RIO PARANA CORRIENTES	75	75	33.	3.	4.	31.	58.	77.	22.
	RIO PARANA PUERTO LIBERTAD	30	30	48.	22.	25.	51.	70.	78.	16.
	RIO PARANA ROSARIO	14	14	147.	114.	116.	144.	174.	220.	29.
	RIB. SERRA ASUL-FAZ SOBRADINHO	40	40	32.	21.	25.	30.	41.	56.	7.
	RIO CAPIBARIBE	38	38	702.	111.	147.	708.	1154.	1350.	326.
	RIO GUANDU-TOMADA D'AGUA	87	87	70.	31.	52.	63.	78.	514.	50.
	RIO JACUL,JA 042	20	20	45.	32.	34.	42.	60.	90.	13.
	RIO PARAIBA DO SUL-APARECIDA	59	59	55.	25.	45.	55.	65.	75.	9.
BRASIL	RIO PARAIBA DO SUL-BARRA MANSA	94	94	61.	42.	46.	57.	70.	270.	25.
	RIO SAO FRANCISCO-PETROLANDIA	47	47	77.	11.	18.	64.	97.	650.	89.
	RIO VELHAS - HONORIO BICALHO	48	48	42.	19.	30.	42.	56.	63.	10.
	CHURCHILL RIVER	50	50	84.	57.	60.	77.	111.	139.	22.
	FRASER RIVER	69	69	126.	5.	79.	124.	160.	258.	36.
	GREAT BEAR RIVER	29	29	157.	90.	109.	158.	180.	206.	25.
	MACKENZIE RIVER	65	65	264.	160.	217.	256.	310.	352.	39.
	NELSON RIVER	15	15	271.	168.	179.	248.	341.	401.	66.
	ROSEAU RIVER	59	59	468.	250.	310.	410.	664.	990.	164.
	SAINTE JOHN RIVER	33	33	63.	38.	41.	64.	81.	90.	14.
CANADA	SASKATCHEWAN RIVER	79	79	376.	274.	313.	369.	448.	498.	54.
	SKEENA RIVER	20	20	96.	58.	59.	91.	130.	136.	28.
	SLAVE RIVER	30	30	205.	160.	166.	200.	236.	263.	26.
	ST. LAWRENCE RIVER	27	27	291.	176.	248.	301.	315.	320.	32.
	STIKINE RIVER	15	15	115.	94.	94.	113.	134.	151.	17.
	RIO MAIPO EN EL MANZANO	114	114	1003.	585.	709.	1003.	1318.	1461.	215.
	RIO MAPOCHO EN LOS ALMENDROS	117	117	247.	137.	166.	232.	327.	676.	75.
	RIO CAUCA JUANCHITO	39	39	105.	73.	80.	104.	127.	181.	21.
	RIO MEDELLIN MACHADO	12	12	129.	0.	0.	95.	293.	338.	140.
	RIO DAULE	10	10	53.	13.	13.	17.	131.	145.	56.
COLOMBIE	RIO SAN PEDRO	42	42	99.	29.	33.	47.	333.	539.	129.
	RIO LOS PLATANOS	6	6	363.	150.	150.	385.	510.	510.	128.
	RIO PIXCAYA	13	13	149.	130.	132.	145.	166.	175.	13.
EQUATEUR	RIO TZEPELA	3	3	68.	40.	40.	85.	85.	85.	13.

Figure 10

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - VALEUR INSTANTANEE DES FLUX												
GLOWDAT		STATION NO. 028001		PROFONDEUR (M)		ELEVATION (M)		TYPE D'EAU				
- MISSISSIPPI RIVER				14.0		21.0		RIVIERE				
- ETATS-UNIS												
EMPLACEMENT - OCT. 1		LAT. 32/18/45		LONG. 90/54/25								
CENTRE REGIONAL - AMRA												
NOTA - 1) LE FLUX DE CONTAMINANTS EST CALCULE EN MULTIPLIANT LA CONCENTRATION INSTANTANEE PAR LE DEBIT INSTANTANEE 2) DANS LES CALCULS LES VALEURS AVEC MENTION L CORRESPONDENT A ZERO ET LES VALEURS AVEC MENTION G SONT UTILISEES TELLES QUE RAPPORTEES												
DATE	HEURE	PROFOND.	LI	COT	N	KJEL	NO3NO2	O2 DISS	F DISS	MG DISS	CL DISS	ALDRIN
AA-MM-JJ		METRES	03101	KG/SEC	KG/SEC	KG/SEC	KG/SEC	KG/SEC	KG/SEC	KG/SEC	KG/SEC	KG/SEC
79-01-03	1500	.0	--	--	3.56E+01	2.61E+01	2.71E+02	2.38E+00	1.90E+02	3.33E+02	--	--
79-02-07	1230	.0	--	7.81E+01	1.82E+01	2.60E+01	3.44E+02	2.60E+00	1.82E+02	3.38E+02	--	--
79-03-06	1300	.0	--	2.32E+02	3.64E+01	3.31E+01	3.98E+02	3.31E+00	2.32E+02	4.64E+02	0.00E+00	0.00E+00
79-04-03	1230	.0	--	--	2.78E+01	7.53E+01	3.65E+02	3.96E+00	3.57E+02	7.53E+02	0.00E+00	0.00E+00
79-05-01	1200	.0	--	5.64E+02	3.29E+01	8.93E+01	3.76E+02	4.70E+00	4.23E+02	6.11E+02	0.00E+00	0.00E+00
79-06-05	1300	.0	--	1.58E+02	1.58E+01	3.69E+01	1.74E+02	5.27E+00	2.90E+02	5.00E+02	0.00E+00	0.00E+00
79-07-03	1130	.0	--	--	1.23E+01	2.64E+01	1.14E+02	3.52E+00	2.29E+02	3.87E+02	--	--
79-08-07	1200	.0	--	1.69E+02	1.48E+01	2.75E+01	1.27E+02	4.23E+00	1.90E+02	4.02E+02	--	--
79-09-25	1330	.0	--	--	1.23E+01	2.00E+01	1.51E+02	4.08E+00	1.84E+02	2.25E+02	--	--
79-10-02	1100	.0	--	3.25E+01	4.33E+00	1.02E+01	8.87E+01	2.16E+00	1.51E+02	1.95E+02	--	--
79-11-06	1330	.0	--	1.54E+02	1.79E+01	3.33E+01	2.82E+02	5.13E+00	2.56E+02	5.89E+02	--	--
79-12-11	1200	.0	--	--	2.43E+01	3.09E+01	2.56E+02	4.42E+00	2.43E+02	3.09E+02	--	--
80-01-08	1130	.0	--	1.31E+02	1.64E+01	2.29E+01	2.11E+02	3.27E+00	1.80E+02	2.46E+02	--	--
80-02-05	1100	.0	--	--	1.44E+01	5.04E+01	3.42E+02	7.19E+00	3.24E+02	6.11E+02	--	--
80-04-04	1300	.0	--	1.69E+02	2.36E+01	5.06E+01	2.59E+02	6.74E+00	3.37E+02	5.39E+02	--	--
80-04-28	1300	.0	--	3.51E+01	7.02E+00	1.76E+01	1.47E+02	3.51E+00	1.58E+02	3.69E+02	--	--
80-06-27	1100	.0	--	--	1.64E+01	4.43E+01	1.33E+02	4.93E+00	2.14E+02	4.60E+02	--	--
80-07-29	1300	.0	--	6.44E+01	5.52E+00	1.29E+01	6.17E+01	1.84E+00	1.20E+02	1.66E+02	--	--
80-08-26	1300	.0	--	5.98E+01	2.39E+00	1.11E+01	9.20E+01	3.59E+00	1.55E+02	2.39E+02	--	--
80-10-08	1100	.0	--	--	4.28E+00	1.03E+01	6.76E+01	2.57E+00	1.28E+02	1.54E+02	--	--
80-11-03	1300	.0	--	4.13E+01	4.13E+00	6.61E+00	7.02E+01	1.38E+00	1.03E+02	1.24E+02	--	--
80-12-01	1330	.0	--	4.50E+01	5.40E+00	8.20E+00	1.13E+02	1.80E+00	1.17E+02	1.98E+02	--	--
81-01-13	1200	.0	--	--	2.49E+00	6.98E+00	6.73E+01	9.97E-01	8.97E+01	1.20E+02	--	--
81-02-03	1400	.0	--	2.73E+01	4.35E+00	5.44E+00	6.52E+01	1.63E+00	5.98E+01	1.20E+02	--	--
81-02-25	1500	.0	--	4.45E+01	7.79E+00	1.11E+01	1.14E+02	2.23E+00	1.11E+02	2.56E+02	--	--
81-03-25	1100	.0	--	--	6.62E+00	1.80E+01	8.99E+01	1.89E+00	1.14E+02	1.89E+02	--	--
81-04-28	1200	.0	--	1.58E+02	2.42E+01	3.69E+01	1.28E+02	3.52E+00	2.46E+02	3.17E+02	--	--
81-05-28	1200	.0	--	0.00E+00	2.41E+01	5.06E+01	1.64E+02	4.81E+00	2.65E+02	3.37E+02	--	--
81-06-24	1200	.0	--	--	1.49E+01	3.47E+01	1.54E+02	4.96E+00	2.23E+02	3.23E+02	--	--
81-07-29	1100	.0	--	1.03E+02	8.84E+00	2.65E+01	9.42E+01	2.95E+00	1.91E+02	2.21E+02	--	--
81-09-22	1200	.0	--	3.65E+01	4.56E+00	1.28E+01	7.30E+01	2.74E+00	1.37E+02	1.82E+02	--	--

Figure 11

CENTRE REGIONAL TOUS

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - SITUATION DES ETATS DE DONNEES

NOM DES PAYS	STATION	NOM DE LA STATION	DATE DU PREMIER PRELEVEMENT	DATE DU DERNIER PRELEVEMENT	NOMBRE TOTAL DE DONNEES
ARGENTINE	001001	RIO PARANA PUERTO LIBERTAD	1979-09-18	1982-04-13	464
	001002	RIO PARANA CORRIENTES	1979-09-17	1988-10-26	1758
	001003	RIO PARAGUAY Y PUERTO BERMEJO	1980-02-04	1983-03-17	306
	001004	RIO PARANA ROSARIO	1979-09-25	1986-01-20	425
	001005	RIO DE LA PLATA BUENOS AIRES	1979-09-17	1986-12-29	2014
	001006	RIO URUGUAY CONCEPCION DEL UR.	1979-09-20	1981-04-11	62
	001007	EMBALSE SALTO GRANDE	1979-09-18	1982-04-20	44
	001008	EMBALSE SAN ROQUE	1986-03-05	1986-12-17	219
	001009	SALTA DFO. ANTA-TOLLOCHE	1979-09-18	1986-07-29	196
	AUSTRALIE	033001	LA TROBE RIVER	1979-01-17	1987-12-02
033002		NITTA MITTA RIVER	1979-01-10	1987-12-15	1036
033003		YARRA RIVER	1979-01-16	1987-12-01	1031
033004		MURRAY RIVER	1979-01-03	1987-12-29	4008
033005		RIVER MURRAY, MANNUM	1979-01-05	1987-12-28	5075
033006		MOUNT BOLD RESERVOIR	1979-01-02	1987-12-29	2810
033007		409025 MURRAY AT YARRAWONGA	1979-01-02	1981-12-29	1281
033008		410008 MURUMBIDGEE - BURRINTUCK	1979-01-31	1981-09-07	158
033009		425007 DARLING AT BURTUNDY	1979-01-02	1981-12-14	1276
033011		LAKE BURRAGORANG	1979-07-03	1987-09-15	813
BANGLADESH	136001	KAFTAI LAKE	1979-03-22	1984-11-24	353
	136002	LOWER GANGES RIVER (PADHA)	1979-03-22	1984-10-25	325
	136003	BRAHMAPUTRA RIVER	1979-11-23	1983-12-20	419
	136004	MEGHNA RIVER	1980-01-29	1984-12-27	640
	136005	SURMA RIVER	1979-11-30	1984-12-30	291
	136006	KARNAPHULI RIVER	1979-11-14	1984-12-20	509
	136007	GROUND WATER (TUBE WELL WATER)	1979-11-26	1984-12-08	168
	136008	GROUND WATER FROM MULADI	1980-03-15	1984-12-08	203
	136009	TUBE WELL WATER	1979-11-15	1984-12-12	210
	BELGIQUE	051001	ESCAUT RIVER AT BLEHARIES	1978-01-19	1989-12-07
051002		MEUSE RIVER AT VISE			0
051003		MEUSE RIVER AT HASTIERE			0
051004		NICRAMOUT RESERVOIR			0
051006		WATERLOO			0
051007		WARNETON - LYS RIVER	1978-01-18	1989-12-07	2792
051008		LEERS/NORD - ESPIERRE RIVER	1978-02-14	1989-12-06	2398
051009		DOEL - SCHELDT RIVER	1978-02-08	1989-12-18	4688
051010		BLEHARIES - SCHELDT RIVER	1979-02-01	1980-11-05	152
051011		ERQUELINNES - SAMBRE RIVER	1978-01-19	1989-12-07	2690
051012		HEER/AGIMONT - MEUSE RIVER	1978-01-25	1989-12-14	2508
051013		LANAYE/TERNAIEN - MEUSE RIVER	1978-01-04	1989-12-12	4977

Figure 12

GLOWDAT PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - MOYENNES PAR STATION ET PAR ANNEE

NOM DE LA STATION	NUMERO DE LA STATION	1979		1980		1981	
		NOMBRE	MOY.	NOMBRE	MOY.	NOMBRE	MOY.
MACKENZIE RIVER	039001	2	12.8	9	8.0	10	4.8
NELSON RIVER	039002	-	-	-	-	-	-
ST. LAWRENCE RIVER	039003	-	-	-	-	3	12.7
SASKATCHEWAN RIVER	039004	11	5.6	11	6.3	12	7.8
SLAVE RIVER	039005	4	15.0	7	13.1	5	10.6
ROSEAU RIVER	039006	12	7.1	12	6.8	12	8.9
FRASER RIVER	039007	5	9.5	11	9.3	4	4.0
LAKE HURON	039008	-	-	-	-	-	-
GREAT BEAR RIVER	039009	3	5.2	8	3.1	5	2.7
LAKE ONTARIO MID LAKE	039010	54	6.0	22	3.7	456	7.1
SUPERIOR MID LAKE	039011	-	-	-	-	-	-
SAINT JOHN RIVER	039012	1	18.0	5	9.1	-	-

LES STATISTIQUES INCLUENT TOUTES LES DONNEES AVEC MENTION TELLES QUE RAPPORTEES

Figure 13

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - RESUME STATISTIQUE PAR STATION

GLOWDAT

STATION - FRASER RIVER STATION NO. 039007 PROFONDEUR (M) 10.0
 PAYS - CANADA ELEVATION(M) 45.0
 EMPLACEMENT - OCT. 1 LAT. 49/23/15 LONG. 121/27/00 RIVIERE
 CENTRE REGIONAL - AMRA TYPE D'EAU

LES STATISTIQUES INCLUENT TOUTES LES DONNEES AVEC MENTION TELLES QUE RAPPORTEES

ANNEE 1985

PARAMETRE	UNITES	CODE	OBSERVATIONS	1%	10%	25%	50%	75%	90%	99%
COND ELEC	USIE/CM	02041	19	20.	106.	152.	155.	162.	165.	54.
TEMP	°C	02061	19	-1	.0	.5	2.0	7.0	11.0	3.6
NO3NO2	MG/L N	07105	19	.01	.07	.10	.11	.12	.13	.03
F DISS	MG/L F	09105	19	.0	.0	.0	.1	.1	.1	.0
ALC TOT	MG/L	10101	19	8.62	43.50	59.60	60.70	63.20	64.30	13.69
PH	UNID. PH	10301	19	1.4	7.3	7.7	7.8	7.9	8.0	1.7
SOL SUSP - 105	MG/L	10401	12	2.	14.	20.	35.	69.	83.	12.
SOL SUSP FIXES	MG/L	10501	12	1.	11.	17.	29.	63.	71.	10.
NA DISS	MG/L NA	11103	19	0.	2.	4.	5.	5.	6.	1.
SI REAC	MG/L P	14101	19	.80	4.60	6.40	6.50	6.70	6.90	1.49
P TOTAL	MG/L P	15405	19	.002	.013	.014	.025	.058	.096	.021
SULFATE	M/L SO4	16306	19	1.	8.	10.	11.	12.	12.	3.
CL DISS	MG/L CL	17203	19	0.	2.	3.	4.	5.	5.	1.
K DISS	MG/L K	19103	19	.1	.6	.8	.8	.9	1.0	.2
CA DISS	MG/L CA	20101	19	3.040	15.600	19.800	20.600	21.600	21.900	4.599
MN TOTAL	MG/L MN	25004	18	.00	.01	.01	.02	.05	.08	.02
FE TOTAL	MG/L FE	26004	18	.00	.16	.27	.78	2.16	3.32	.71
CU TOTAL	MG/L CU	29005	18	.000	.002	.002	.004	.005	.008	.002
ZN TOTAL	MG/L ZN	30005	18	.000	.002	.002	.005	.011	.015	.004
CD TOTAL	MG/L CD	48002	18	.000	.001	.001	.001	.001	.001	.000
HG TOTAL	UG/L HG	80011	12	.003	.020	.020	.020	.041	.041	.007
PB TOTAL	MG/L PB	82002	18	.000	.001	.001	.001	.001	.001	.002
TEMP-AIR	°C	97060	18	-.6	1.5	5.0	7.0	10.0	14.9	4.8

Figure 14

GLOWDAT PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DES EAUX - RESUME STATISTIQUE PAR STATION

STATION - FRASER RIVER STATION NO. 039007 PROFONDEUR (M) 10.0
 PAYS - CANADA ELEVATION(M) 45.0
 EMPLACEMENT - OCT. 1 LAT. 49/23/15 LONG. 121/27/00 TYPE D'EAU RIVIERE
 CENTRE REGIONAL - AMRA

LES STATISTIQUES INCLUENT TOUTES LES DONNEES AVEC MENTION TELLES QUE RAPPORTEES

PARAMETRE	UNITES	CODE	OBSERV.	MIN	MAX	ANNEE 1985					OBSERV.	MIN	MAX	MEDIANE	25%	75%	POUR LA PERIODE DU 79-07-17 AU 85-10-28		
						25%	MEDIANE	75%	OBSERV.	MIN							MAX	MEDIANE	25%
COND ELEC	USIE/CM	02041	19	102.	258.	155.	152.	162.	74	5.	258.	125.	106.	152.					
TEMP	°C	02061	19	-.5	17.0	2.0	.5	7.0	87	-.5	21.9	7.5	3.0	12.5					
CN	MG/L CN	06606	0	---	---	---	---	---	1	.001	.001	---	---	---					
NO3NO2	MG/L N	07105	19	.04	.13	.11	.10	.12	87	.00	.21	.09	.05	.12					
F DISS	MG/L F	09105	19	.0	.1	.1	.0	.1	62	.0	.2	.1	.0	.1					
F DISS	MG/L F	09106	0	---	---	---	---	---	25	.0	.1	.1	.1	.1					
ALC TOT	MG/L	10101	19	43.10	65.20	61.60	59.60	63.20	87	24.00	65.20	51.30	45.20	58.40					
PH	UNID. PH	10301	19	7.1	8.2	7.9	7.7	7.9	74	7.0	8.2	7.8	7.7	7.9					
SOL SUSP 105	MG/L	10401	12	12.	85.	35.	20.	69.	70	2.	475.	37.	18.	75.					
SOL SUSP FIXES	MG/L	10501	12	9.	72.	29.	17.	63.	47	2.	287.	32.	17.	67.					
NA DISS	MG/L NA	11103	19	2.	6.	5.	4.	5.	87	1.	6.	3.	2.	4.					
SI REAC	MG/L P	14101	19	4.00	7.10	6.50	6.40	6.70	87	3.90	7.30	5.80	4.80	6.50					
P TOTAL	MG/L P	15405	19	.011	.100	.028	.014	.058	61	.011	.502	.052	.020	.096					
SULFATE	MG/L SO4	16306	19	6.	13.	11.	10.	12.	87	4.	13.	8.	6.	10.					
CL DISS	MG/L CL	17203	19	1.	5.	4.	3.	5.	87	1.	5.	2.	1.	3.					
K DISS	MG/L K	19103	19	.6	1.0	.8	.8	.9	87	.4	1.0	.7	.6	.8					
CA DISS	MG/L CA	20101	19	15.200	21.900	21.000	19.800	21.600	87	9.800	22.200	17.700	15.600	19.400					
MN TOTAL	MG/L MN	25004	18	.01	.08	.02	.01	.05	59	.01	.30	.04	.02	.08					
FE TOTAL	MG/L FE	26004	18	.02	3.54	.78	.27	2.16	59	.02	13.00	1.35	.61	3.25					
CU TOTAL	MG/L CU	29005	18	.001	.008	.004	.002	.005	59	.001	.020	.004	.003	.007					
ZN TOTAL	MG/L ZN	30005	18	.001	.021	.005	.002	.011	59	.001	.033	.005	.002	.010					
CD TOTAL	MG/L CD	48002	18	.001	.001	.001	.001	.001	59	.001	.001	.001	.001	.001					
HG TOTAL	UG/L HG	80011	12	.020	.050	.020	.020	.020	48	.020	.050	.020	.020	.020					
PB TOTAL	MG/L PB	82002	18	.001	.009	.001	.001	.001	59	.001	.009	.001	.001	.002					
TEMP-AIR	°C	97060	18	-3.0	24.0	7.0	5.0	10.0	61	-3.0	25.0	10.0	6.5	16.0					
DEBIT INST.	M3/S	97160	0	---	---	---	---	---	36	538.0	8610.0	2095.0	1217.5	4392.5					

ANNEXE I - Instructions sur la saisie des données

Instructions générales

1. L'information inscrite sur chaque formulaire nécessite l'utilisation de plus d'une ligne.
2. Les petites cases indiquent des numéros de colonnes d'enregistrement pour la saisie des données
3. Entrer les décimales comme il est indiqué sur les formulaires.
4. Commencer la notation dans la colonne d'enregistrement désignée, utiliser une colonne par case. Par exemple, le niveau d'eau moyen à noter sur le formulaire de station:

22			1	0	.	2
----	--	--	---	---	---	---

sera inscrit de la manière suivante: 'blanc blanc 1 0 . 2' en commençant dans la colonne 22 et en terminant dans la colonne 27.

9	0	5	1	5	2	0
---	---	---	---	---	---	---

En ce qui concerne la latitude:

Elle sera notée de la façon suivante: '0 5 1 5 2 0' en commençant dans la colonne 9 et en terminant dans la colonne 14.

Formulaire de station

1. Un enregistrement est fourni pour chaque ligne d'entrée. Le numéro de l'enregistrement sera entré dans la colonne 1 de la ligne appropriée.
2. Seuls les enregistrements avec données codées doivent être entrés. Par exemple, il ne faut entrer qu'un des enregistrements numérotés 2, 3 et 4. De même, les articles 5, 6 et 7 peuvent ne pas être tous nécessaires.
3. Recopier les colonnes 2 à 7 de l'enregistrement nE1 dans chacune des lignes suivantes préparées à partir du formulaire de station.

Formulaire de données

1. Répéter les renseignements indicatifs des colonnes 1 à 24 sur chacune des lignes préparées à partir d'un formulaire de données.
2. La colonne 1 doit toujours contenir un caractère alphabétique (A, C ou D).
3. Recopier les colonnes de 1 à 24 de l'enregistrement numéro 1 dans chacune des lignes préparées à partir du formulaire de données.
4. Il n'y a pas d'ordre imposé pour l'inscription des données sur le fichier.

ANNEXE II - Centres régionaux et zones géographiques

Codes des centres régionaux

AFRA Afrique

AMRA Ameriques

EMRA Est - Méditerranée

EURA Europe

SEAA Asie du Sud-Est

WPRA Pacifique - Ouest

Centres OMS régionaux

AFRO/WHO
 P.O. Box No. 6
Brazzaville
 Congo
 Attention: PM2

PAHO/WHO
 525 Twenty-third Street, NW
 Washington, DC 20037
 U.S.A.
 Attention: Environmental Health Program

EMRO/WHO
 P.O. Box 1517
Alexandria - 21511
 Egypt
 Attention: Chief, Environmental Health

WHO/EURO
 8 Scherfigsvei
DK - 2100 Copenhagen
 Denmark
 Attention: Director, Promotion of Environmental Health

SEARO/WHO
 World Health House
 Indraprastha Estate
 Mahatma Gandhi Road
New Delhi - 110002
 India
 Attention: Chief, Environmental Health

PEPAS
 c/o The WHO Programme Coordinator
 P.O. Box 12550
50782 Kuala Lumpur
 Malaysia
 Attention: Director

Codes des zones géographiques

AFRI Afrique
 MIDD Moyen-Orient
 ASIA Asie
 OCEA Océanie

EURO Europe
 NA Amérique du Nord
 CASA Amérique Centrale et Amérique du Sud
 CARI Caraïbes

ANNEXE III - Codes des pays

Par ordre numérique

<u>CODE DU PAYS</u>	<u>DATE D'ADMISSION</u>	<u>NOM DU PAYS</u>
001	24 OCTOBRE 1945	ARGENTINE
002	24 OCTOBRE 1945	BRESIL
003	24 OCTOBRE 1945	REPUBLIQUE SOCIALISTE SOVIETIQUE BYELORUSSE
004	24 OCTOBRE 1945	CHILI
005	24 OCTOBRE 1945	CHINE
006	24 OCTOBRE 1945	CUBA
007	24 OCTOBRE 1945	REPUBLIQUE FEDERALE TCHEQUE ET SLOVAQUE
008	24 OCTOBRE 1945	DANEMARK
009	24 OCTOBRE 1945	REPUBLIQUE DOMINICAINE
010	24 OCTOBRE 1945	EGYPTE
011	24 OCTOBRE 1945	EL SALVADOR
012	24 OCTOBRE 1945	FRANCE
013	24 OCTOBRE 1945	HAITI
014	24 OCTOBRE 1945	REPUBLIQUE ISLAMIQUE D'IRAN
015	24 OCTOBRE 1945	LIBAN
016	24 OCTOBRE 1945	LUXEMBOURG
017	24 OCTOBRE 1945	NOUVELLE-ZELANDE
018	24 OCTOBRE 1945	NICARAGUA
019	24 OCTOBRE 1945	PARAGUAY
020	24 OCTOBRE 1945	PHILIPPINES
021	24 OCTOBRE 1945	POLOGNE
022	24 OCTOBRE 1945	ARABIE SAOUDITE
023	24 OCTOBRE 1945	REPUBLIQUE ARABE SYRIENNE
024	24 OCTOBRE 1945	TURQUIE
025	24 OCTOBRE 1945	REPUBLIQUE SOCIALISTE SOVIETIQUE UKRAINIENNE
026	24 OCTOBRE 1945	UNION DES REPUBLIQUES SOCIALISTES SOVIETIQUES
027	24 OCTOBRE 1945	ROYAUME-UNI DE GRANDE-BRETAGNE ET D'IRLANDE DU NORD
028	24 OCTOBRE 1945	ETATS-UNIS D'AMERIQUE

029	24 OCTOBRE 1945	YUGOSLAVIE
030	25 OCTOBRE 1945	GRECE
031	30 OCTOBRE 1945	INDE
032	31 OCTOBRE 1945	PEROU
033	1 NOVEMBRE 1945	AUSTRALIE
034	2 NOVEMBRE 1945	COSTA RICA
035	2 NOVEMBRE 1945	LIBERIA
036	5 NOVEMBRE 1945	COLOMBIE
037	7 NOVEMBRE 1945	MEXIQUE
038	7 NOVEMBRE 1945	AFRIQUE DU SUD
039	9 NOVEMBRE 1945	CANADA
040	13 NOVEMBRE 1945	ETHIOPIE
041	13 NOVEMBRE 1945	PANAMA
042	14 NOVEMBRE 1945	BOLIVIE
043	15 NOVEMBRE 1945	VENEZUELA
044	21 NOVEMBRE 1945	GUATEMALA
045	27 NOVEMBRE 1945	NORVEGE
046	10 DECEMBRE 1945	PAYS-BAS
047	17 DECEMBRE 1945	HONDURAS
048	18 DECEMBRE 1945	URUGUAY
049	21 DECEMBRE 1945	EQUATEUR
050	21 DECEMBRE 1945	IRAQ
051	27 DECEMBRE 1945	BELGIQUE
052	19 NOVEMBRE 1946	AFGHANISTAN
053	19 NOVEMBRE 1946	SUEDE
054	16 DECEMBRE 1946	THAILANDE
055	19 DECEMBRE 1946	ISLANDE
056	30 SEPTEMBRE 1947	PAKISTAN
057	30 SEPTEMBRE 1947	YEMEN
058	19 AVRIL 1948	MYANMAR
059	11 MAI 1949	ISRAEL
060	28 SEPTEMBRE 1950	INDONESIE
061	14 DECEMBRE 1955	ALBANIE
062	14 DECEMBRE 1955	AUTRICHE
063	14 DECEMBRE 1955	BULGARIE

064	14 DECEMBRE 1955	CAMBODGE
065	14 DECEMBRE 1955	FINLANDE
066	14 DECEMBRE 1955	HONGRIE
067	14 DECEMBRE 1955	IRLANDE
068	14 DECEMBRE 1955	ITALIE
069	14 DECEMBRE 1955	JORDANIE
070	14 DECEMBRE 1955	REPUBLIQUE DEMOCRATIQUE POPULAIRE LAO
071	14 DECEMBRE 1955	JAMAHIRIYA ARABE LIBYENNE
072	14 DECEMBRE 1955	NEPAL
073	14 DECEMBRE 1955	PORTUGAL
074	14 DECEMBRE 1955	ROUMANIE
075	14 DECEMBRE 1955	ESPAGNE
076	14 DECEMBRE 1955	SRI LANKA
077	12 NOVEMBRE 1956	MAROC
078	12 NOVEMBRE 1956	SOUDAN
079	12 NOVEMBRE 1956	TUNISIE
080	18 DECEMBRE 1956	JAPON
081	8 MARS 1957	GHANA
082	17 SEPTEMBRE 1957	MALAISIE
083	12 DECEMBRE 1958	GUINEE
084	7 OCTOBRE 1960	NIGERIA
085	20 SEPTEMBRE 1960	BENIN
086	20 SEPTEMBRE 1960	REPUBLIQUE CENTRAFRICAINE
087	20 SEPTEMBRE 1960	TCHAD
088	20 SEPTEMBRE 1960	CONGO
089	20 SEPTEMBRE 1960	CHYPRE
090	20 SEPTEMBRE 1960	GABON
091	20 SEPTEMBRE 1960	COTE D'IVOIRE
092	20 SEPTEMBRE 1960	MADAGASCAR
093	20 SEPTEMBRE 1960	NIGER
094	20 SEPTEMBRE 1960	SOMALIE
095	20 SEPTEMBRE 1960	TOGO
096	20 SEPTEMBRE 1960	CAMEROUN
097	20 SEPTEMBRE 1960	BURKINA FASO

098	20 SEPTEMBRE 1960	ZAIRE
099	28 SEPTEMBRE 1960	MALI
100	28 SEPTEMBRE 1960	SENEGAL
101	27 SEPTEMBRE 1961	SIERRA LEONE
102	27 OCTOBRE 1961	MAURITANIE
103	27 OCTOBRE 1961	MONGOLIE
104	14 DECEMBRE 1961	REPUBLIQUE-UNIE DE TANZANIE
105	18 SEPTEMBRE 1962	BURUNDI
106	18 SEPTEMBRE 1962	JAMAIQUE
107	18 SEPTEMBRE 1962	RWANDA
108	18 SEPTEMBRE 1962	TRINITE-ET-TOBAGO
109	8 OCTOBRE 1962	ALGERIE
110	25 OCTOBRE 1962	OUGANDA
111	14 MAI 1963	KOWEIT
112	16 DECEMBRE 1963	KENYA
113	1 DECEMBRE 1964	MALAWI
114	1 DECEMBRE 1964	MALTE
115	1 DECEMBRE 1964	ZAMBIE
116	21 SEPTEMBRE 1965	GAMBIE
117	21 SEPTEMBRE 1965	MALDIVES
118	21 SEPTEMBRE 1965	SINGAPOUR
119	20 SEPTEMBRE 1965	GUYANA
120	17 OCTOBRE 1966	BOTSWANA
121	17 OCTOBRE 1966	LESOTHO
122	9 DECEMBRE 1966	BARBADE
123	14 DECEMBRE 1967	YEMEN DEMOCRATIQUE
124	24 AVRIL 1968	MAURICE
125	24 SEPTEMBRE 1968	SWAZILAND
126	12 NOVEMBRE 1968	GUINEE EQUATORIALE
127	13 OCTOBRE 1970	FIDJI
128	21 SEPTEMBRE 1971	BAHREIN
129	21 SEPTEMBRE 1971	BHOUTAN
130	21 SEPTEMBRE 1971	QATAR
131	7 OCTOBRE 1971	OMAN
132	9 DECEMBRE 1971	EMIRATS ARABES UNIS

133	18 SEPTEMBRE 1973	BAHAMAS
134	18 SEPTEMBRE 1973	REPUBLIQUE DEMOCRATIQUE ALLEMANDE
135	18 SEPTEMBRE 1973	REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE
136	17 SEPTEMBRE 1974	BANGLADESH
137	17 SEPTEMBRE 1974	GRENADE
138	17 SEPTEMBRE 1974	GUINEE-BISSAU
139	16 SEPTEMBRE 1975	CAP-VERT
140	16 SEPTEMBRE 1975	MOZAMBIQUE
141	16 SEPTEMBRE 1975	SAO TOME-ET-PRINCIPE
142	10 OCTOBRE 1975	PAPOUASIE-NOUVELLE-GUINEE
143	12 NOVEMBRE 1975	COMORES
144	4 DECEMBRE 1975	SURINAME
145	21 SEPTEMBRE 1976	SEYCHELLES
146	1 DECEMBRE 1976	ANGOLA
147	15 DECEMBRE 1976	SAMOA
148	20 SEPTEMBRE 1977	DJIBOUTI
149	20 SEPTEMBRE 1977	VIET NAM
150		REPUBLIQUE DE COREE
151		MONACO
152		HONG KONG
153		GUAM
154	19 SEPTEMBRE 1978	ILES SALOMON
155	18 DECEMBRE 1978	DOMINIQUE
156	18 SEPTEMBRE 1979	SAINTE-LUCIE
157	25 AOUT 1980	ZIMBABWE
158	16 SEPTEMBRE 1980	SAINT-VICENT-ET-LES-GRENADINES
159	15 SEPTEMBRE 1981	VANUATU
160	25 SEPTEMBRE 1981	BELIZE
161	1 NOVEMBRE 1981	ANTIGUA-ET-BARBUDA
162	23 SEPTEMBRE 1983	SAINT-KITTS-ET-NEVIS
163	21 SEPTEMBRE 1984	BRUNEI DARUSSALAM

ANNEXE III - Codes des pays

Par ordre alphabétique

<u>CODE DU PAYS</u>	<u>NOM DU PAYS</u>
052	AFGHANISTAN
038	AFRIQUE DU SUD
061	ALBANIE
109	ALGERIE
134	REPUBLIQUE DEMOCRATIQUE ALLEMANDE
135	REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE
146	ANGOLA
161	ANTIGUA-ET-BARBUDA
022	ARABIE SAOUDITE
001	ARGENTINE
033	AUSTRALIE
062	AUTRICHE
133	BAHAMAS
128	BAHREIN
136	BANGLADESH
122	BARBADE
051	BELGIQUE
160	BELIZE
085	BENIN
129	BHOUTAN
042	BOLIVIE
120	BOTSWANA
002	BRESIL
163	BRUNEI DARUSSALAM
063	BULGARIE
097	BURKINA FASO
105	BURUNDI
003	REPUBLIQUE SOCIALISTE SOVIETIQUE BYELORUSSE
064	CAMBODGE
096	CAMEROUN
039	CANADA

139	CAP-VERT
086	REPUBLIQUE CENTRAFRICAINE
004	CHILI
005	CHINE
089	CHYPRE
036	COLOMBIE
143	COMORES
088	CONGO
150	REPUBLIQUE DE COREE
034	COSTA RICA
091	COTE D'IVOIRE
006	CUBA
008	DANEMARK
148	DJIBOUTI
009	REPUBLIQUE DOMINICAINE
155	DOMINIQUE
010	EGYPTE
011	EL SALVADOR
132	EMIRATS ARABES UNIS
049	EQUATEUR
075	ESPAGNE
028	ETATS-UNIS D'AMERIQUE
040	ETHIOPIE
127	FIDJI
065	FINLANDE
012	FRANCE
090	GABON
116	GAMBIE
081	GHANA
030	GRECE
137	GRENADE
153	GUAM
044	GUATEMALA
083	GUINEE
138	GUINEE-BISSAU

126	GUINEE EQUATORIALE
119	GUYANA
013	HAITI
047	HONDURAS
152	HONG KONG
066	HONGRIE
154	ILES SALOMON
031	INDE
060	INDONESIE
014	REPUBLIQUE ISLAMIQUE D'IRAN
050	IRAQ
067	IRLANDE
055	ISLANDE
059	ISRAEL
068	ITALIE
106	JAMAIQUE
080	JAPON
069	JORDANIE
112	KENYA
111	KOWEIT
070	REPUBLIQUE DEMOCRATIQUE POPULAIRE LAO
121	LESOTHO
015	LIBAN
035	LIBERIA
071	JAMAHIRIYA ARABE LIBYENNE
016	LUXEMBOURG
092	MADAGASCAR
082	MALAISIE
113	MALAWI
117	MALDIVES
099	MALI
114	MALTE
077	MAROC
124	MAURICE

102	MAURITANIE
037	MEXIQUE
151	MONACO
103	MONGOLIE
140	MOZAMBIQUE
058	MYANMAR
072	NEPAL
018	NICARAGUA
093	NIGER
084	NIGERIA
045	NORVEGE
017	NOUVELLE-ZELANDE
131	OMAN
110	OUGANDA
056	PAKISTAN
041	PANAMA
142	PAPOUASIE-NOUVELLE-GUINEE
019	PARAGUAY
046	PAYS-BAS
032	PEROU
020	PHILIPPINES
021	POLOGNE
073	PORTUGAL
130	QATAR
027	ROYAUME-UNI DE GRANDE-BRETAGNE ET D'IRLANDE DU NORD
074	ROUMANIE
107	RWANDA
162	SAINT-KITTS-ET-NEVIS
156	SAINTE-LUCIE
158	SAINT-VICENT-ET-LES-GRENADINES
147	SAMOA
141	SAO TOME-ET-PRINCIPE
100	SENEGAL
145	SEYCHELLES
101	SIERRA LEONE

118	SINGAPOUR
094	SOMALIE
078	SOUDAN
076	SRI LANKA
053	SUEDE
144	SURINAME
125	SWAZILAND
023	REPUBLIQUE ARABE SYRIENNE
104	REPUBLIQUE-UNIE DE TANZANIE
087	TCHAD
007	REPUBLIQUE FEDERALE TCHEQUE ET SLOVAQUE
054	THAILANDE
095	TOGO
108	TRINITE-ET-TOBAGO
079	TUNISIE
024	TURQUIE
025	REPUBLIQUE SOCIALISTE SOVIETIQUE UKRAINIENNE
026	UNION DES REPUBLIQUES SOCIALISTES SOVIETIQUES
048	URUGUAY
159	VANUATU
043	VENEZUELA
149	VIET NAM
057	YEMEN
123	YEMEN DEMOCRATIQUE
029	YOUGOSLAVIE
098	ZAIRE
115	ZAMBIE
157	ZIMBABWE

PROGRAMME MONDIAL DE SURVEILLANCE ET D'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX
PNUE/OMS/UNESCO/OMM

GUIDE PRATIQUE GEMS/EAU

CHAPITRE X: ANALYSES DES DONNEES ET PRESENTATION

Préparé par:
A. S. Fraser

Institut national de recherche sur les eaux
Centre canadien des eaux intérieures
Burlington (Ontario)
Canada

SOMMAIRE

1.0 INTRODUCTION.....	1
2.0 UN LOGICIEL INFORMATIQUE POUR L'ANALYSE DES DONNEES GEMS/EAU	1
2.1 Description du logiciel RAISON	1
2.2 Application du logiciel RAISON/GEMS.....	2
3.0 ANALYSES DES DONNEES ET PRESENTATION	2
3.1 Présentation des sites de prélèvement.....	2
3.2 Evaluation des normes des données à l'échelle régionale et mondiale.....	3
- Diagramme en boîtes	3
- Distribution des fréquences	4
3.3 Interprétation des données et présentation à l'échelle locale.....	4
- Courbes XY et nuage de points	4
- Séries chronologiques	5
3.4 Présentation des données de débit.....	5
3.5 Tableaux récapitulatifs des données	6

1.0 INTRODUCTION

Dès la mise en oeuvre de la Phase Deux du programme GEMS/EAU, des annuaires des données GEMS/EAU seront publiés. Ces annuaires ou rapports récapitulatifs annuels contiendront des résumés statistiques standardisés de tous les résultats de surveillance de toutes les stations d'un pays et ce pendant une année de référence. Après l'examen habituel des données, les résultats de la surveillance seront examinés afin d'évaluer les variations significatives ou les erreurs insolites et ceci par comparaison avec les données antérieures.

Les annuaires contiendront des cartes, des graphiques et des tableaux permettant la comparaison des résultats de la qualité de l'eau avec son utilisation - normes de qualité des eaux correspondantes. La charge polluante sera donnée par les stations de mesure des flux des cours d'eau mondiaux. Toute la documentation à inclure dans l'annuaire sera élaborée par le logiciel RAISON créé par l'Institut national de recherche sur l'eau et l'environnement du Canada à Burlington, Ontario.

Le chapitre suivant décrit brièvement les possibilités des logiciels RAISON et RAISON/GEMS, l'application du logiciel, l'évaluation quantitative, numérique et statistique de la base de données GEMS/EAU. Des exemples de représentations graphiques typiques, effectuées par RAISON, publiés dans les annuaires sont également présentés dans ce chapitre.

2.0 UN LOGICIEL INFORMATIQUE POUR L'ANALYSE DES DONNEES GEMS/EAU

2.1 Description du logiciel RAISON

Le sigle RAISON signifie "Regional Analysis by Intelligent Systems ON a micro computer". RAISON est un logiciel d'analyses numériques quantitatives munis du système graphique GIS (Geographical Information System) et des potentiels d'un système expert. Ce logiciel peut également être utilisé pour le développement et l'application de simulations environnementales et fournir des modèles de prévision. RAISON est configuré pour les micro-ordinateurs environnementaux possédant un affichage graphique de type VGA. Ce système opère sur tous les IBM compatibles ayant un microprocesseur à vitesse d'exécution suffisante (386 minimum) et un disque dur de 40 Mo au minimum. Ce logiciel a été conçu spécialement pour répondre aux besoins d'évaluations et de recherches dans un large domaine de problèmes environnementaux. Ce système contient une base de donnée, un tableur et permet aussi d'effectuer analyses et graphiques. Chacun de ces éléments est entièrement intégré au système total permettant des déplacements transparents et un transfert d'information entre tous les modules.

La base de donnée est un système schématique qui permet à l'utilisateur d'élaborer l'interface de la base de donnée en fonction des besoins individuels. La mise en page établie par l'utilisateur peut contenir toutes les informations sous forme de chiffres et de caractères. Par conséquent, les bases de données très souples permettent ainsi la combinaison de différents types de données sur une même structure. Les possibilités d'importer et d'exporter des données sont compatibles avec les autres logiciels de bases de données disponibles dans le commerce. Les données peuvent être révisées et éditées directement dans les fichiers de base de données. La recherche ou la récupération de données est possible directement à partir du tableur et du système de cartographie ainsi qu'à partir de la base de données elle-même.

Les tableurs sont actuellement très employés, dans de nombreux domaines, pour l'évaluation des données. RAISON contient un tableur, entièrement fonctionnel, intégré au système de telle sorte que les fonctions et relations élaborées sur le tableur peuvent être facilement transférées dans le système graphique GIS (Geographical Information System) pour le traitement et l'élaboration de la représentation graphique. Le menu principal contient les commandes qui permettent d'accéder directement au système graphique et à la base de données. Pour le traitement des données, un système de graphisme scientifique contenant de multiples possibilités d'édition est à la disposition de l'utilisateur. Le tableur s'appuie également sur une suite de librairie de fonctions pour la manipulation des données. Les fonctions élaborées par l'utilisateur peuvent s'appliquer sur les cellules du tableur permettant une analyse numérique rapide et efficace.

En plus des fonctions définies par l'utilisateur, RAISON dispose des fonctions statistiques standard. Les calculs des fréquences de distribution, les boîtes avec centiles, les analyses de régression et de corrélation ainsi que les statistiques descriptives standards peuvent être appelés à partir du menu principal. Toutes les analyses effectuées au sein du logiciel environnement peuvent être transférées dans les systèmes graphiques pour un affichage et une visualisation sur écran. L'utilisateur a la possibilité de construire des écrans à composantes multiples qui combinent des données numériques, des graphiques et des cartes.

RAISON contient également un éditeur graphique très complet et une "boîte à outils" pour le traitement et le contrôle de l'image. Ces fonctions comportent: couper-coller, contrôle de la couleur sur pixel, un traitement de texte pour les titres et annotations ainsi qu'un assortiment d'outils de dessin. L'éditeur graphique permet de manipuler une grande variété de formats graphiques incluant un lecteur d'images par scannérisation.

Le système cartographique du logiciel RAISON et le composant GIS permettent la réalisation de cartes, à partir de paramètres sélectionnés dans les multiples bases de données à caractéristiques différentes. Les stations individuelles ou regroupées par région sont accessibles. Une fois analysés, les résultats numériques ou les informations propres à l'élaboration d'une cartes peuvent être transférés directement dans le système cartographique. Les structures logiques de l'information particulière à la carte peuvent également être réalisées et présentées à l'intérieur du système. La résolution d'une carte dépend essentiellement de l'échelle cartographique utilisée lors de l'introduction des données. Le logiciel permet un zoom rapide et parfait entre les différentes cartes et l'accès à tous les ensembles de données et ce à n'importe quelle échelle cartographique. Les symboles graphiques permettent la sélection des cartes et des stations lors d'une évaluation. Les données peuvent être extraites, via le système cartographique, soit par station de surveillance soit par groupe de stations, sélectionnées par encerclement du groupe dans un polygone. Toutes les stations de ce groupe seront accessibles en même temps à l'intérieur d'un même fichier de travail.

Le langage macro RPL (RAISON Programming Language) donne accès à toutes les fonctions du logiciel RAISON en mode de traitement par lots (mode batch) et permet aux utilisateurs d'élaborer des procédures pour travailler sur des fichiers multiples. En utilisant cette fonction, par exemple, une procédure particulière pourrait être mise en route station par station, fondée sur des résultats compilés par pays, incluant les cartes et les graphiques requis pour l'interprétation et l'édition.

L'ensemble du système RAISON fournit une base souple pour entreprendre une grande variété d'évaluations environnementales et divers thèmes de recherche. Les fonctions intégrées de RAISON augmentent les capacités de rapidité et d'efficacité analytique des utilisateurs. Elles permettent également d'évaluer les données de surveillance et de fournir une représentation graphique des résultats de grande qualité, ceci pour aider l'interprétation.

2.2 Application du logiciel RAISON/GEMS

Le logiciel RAISON/GEMS est le système d'application actuellement utilisé pour les évaluations quantitatives numériques et statistiques de la base de données GEMS/EAU. Le système est basé de façon géographique ceci permettant une évaluation interactive et une visualisation de tous les paramètres existant sur les fichiers des archives du GEMS/EAU au sein d'une structure géographique. Les applications du logiciel RAISON/GEMS ont été développées afin de faciliter l'interprétation des données GEMS/EAU. En intégrant des méthodes statistiques et numériques dans les fonctions analytiques de la base de données, du tableur, des graphiques et du système d'information géographique, le logiciel RAISON/GEMS est un outil puissant pour l'interprétation et la détermination de l'impact des résultats sur l'environnement aquatique à l'échelle locale, régionale et mondiale. La structure de la base de données permet l'utilisation de formats de présentation très variés. Cette flexibilité simplifie les opérations d'études multidisciplinaires intégrées.

Bien que le logiciel RAISON ait les potentiels d'un système expert, les applications du RAISON/GEMS ne peuvent supporter ses composantes. La segmentation des potentialités de RAISON est assignée pour permettre un développement progressif dans l'usage du logiciel. Les applications du GEMS/EAU sont entièrement fonctionnelles pour les besoins courants de traitement de la base de données, des analyses et de la représentation. Comme les demandes d'interprétation de GEMS/EAU augmentent, ce type de prestation pourra être inclus.

Etant admis qu'il existe différentes approches de l'analyse, de la présentation et de l'interprétation des données sur l'eau au niveau quantitatif et qualitatif, ce chapitre va tenter de fournir les procédures les plus fondamentales qui devront simplifier et rendre plus consistante l'approche des données GEMS/EAU. Une présentation claire et efficace peut augmenter sensiblement la facilité d'interprétation. Par l'utilisation d'une suite de procédures analytiques standardisées, la présentation des résultats traités statistiquement peut effectivement aider dans l'identification des résultats inquiétants et des tendances existantes au niveau de la qualité de l'eau et des quantités de certains paramètres. L'apparition de tendance constatée à l'échelle régionale et mondiale, dans le secteur de l'eau aide à une première identification, à court et à long terme, de changements s'effectuant dans de larges secteurs de la population mondiale.

3.0 ANALYSES DES DONNEES ET PRESENTATION

3.1 Présentation des sites de prélèvement

Les activités de surveillance à l'intérieur du programme GEMS/EAU sont assurées par des stations. Il est donc souhaitable d'avoir une vue d'ensemble de la distribution des stations à l'échelle mondiale et régionale et finir par les examiner individuellement. La figure 1 donne un aperçu de la localisation de toutes les stations de surveillance existantes pour lesquelles des données sont disponibles dans les archives de GEMS/EAU, et qui concernent la Phase Un du programme. Les cartes de ce type sont très utiles pour les évaluations mondiales et pour l'identification des distributions mondiales de paramètres.

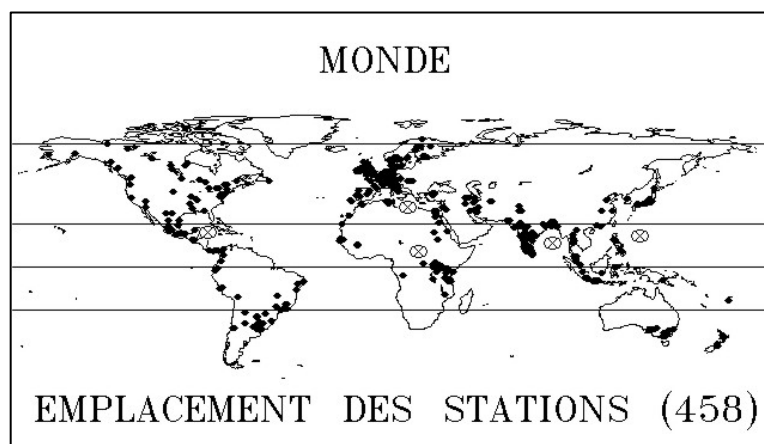


Figure 1. Répartition des stations de surveillance GEMS/EAU pendant la Phase I de ce programme (1979-1990).

3.2 Evaluation des normes des données à l'échelle régionale et mondiale

Les investigations réalisées au niveau national peuvent être visualisées avec clarté et permettent l'utilisation d'une résolution croissante. La figure 2 donne un aperçu des stations de surveillance implantées en Inde pendant la Phase Un du GEMS/EAU. De telles cartes peuvent également être utilisées par le logiciel RAISON/GEMS pour un accès direct aux bases de données grâce à des critères d'informations sélectifs. On peut également procéder à ce niveau à des analyses numériques et statistiques à partir des résultats employés pour la réalisation de la carte.

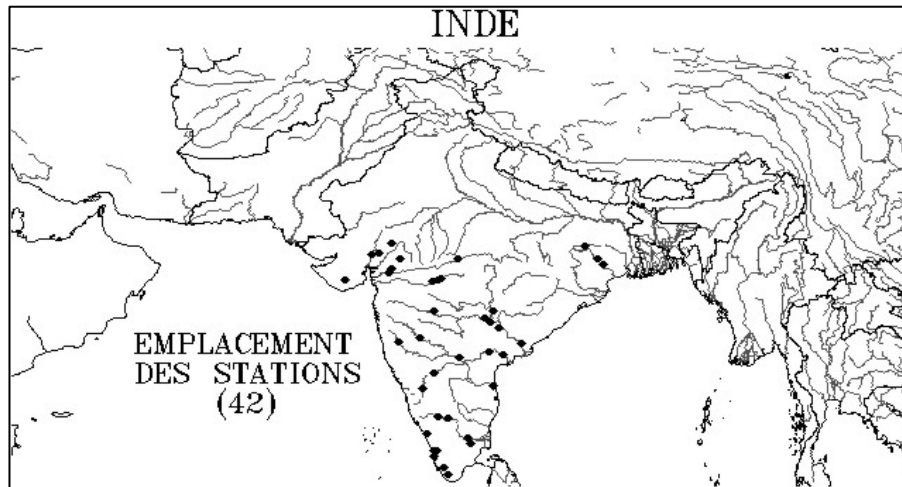


Figure 2. Sites de surveillance du GEMS/EAU en Inde durant la Phase I du programme.

Pour débiter une évaluation standard des données, les représentations graphiques des centiles seront réalisées pour chaque station ou accumulées à différents niveaux de fusion (par exemple en fusionnant des stations de même type au niveau mondial, national ou régional). La figure 3 est un exemple de représentation des centiles pour la conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$) mesurée dans toutes les stations du GEMS/EAU et présentés par découpage géographique du GEMS/EAU qui compte six zones dans le monde. Les classes statistiques employées sont le centile 10 à la base de la ligne prolongeant la partie inférieure de la boîte hachurée, le centile 25 à la base de la boîte, le centile 50 au trait horizontal du milieu de la boîte, le centile 75 qui est la délimitation supérieure de la boîte et le centile 90 à l'extrémité de la ligne prolongeant la limite supérieure de la boîte. Les chiffres présentés dans la zone supérieure de l'encadré correspondent au nombre d'échantillons utilisés pour le calcul.

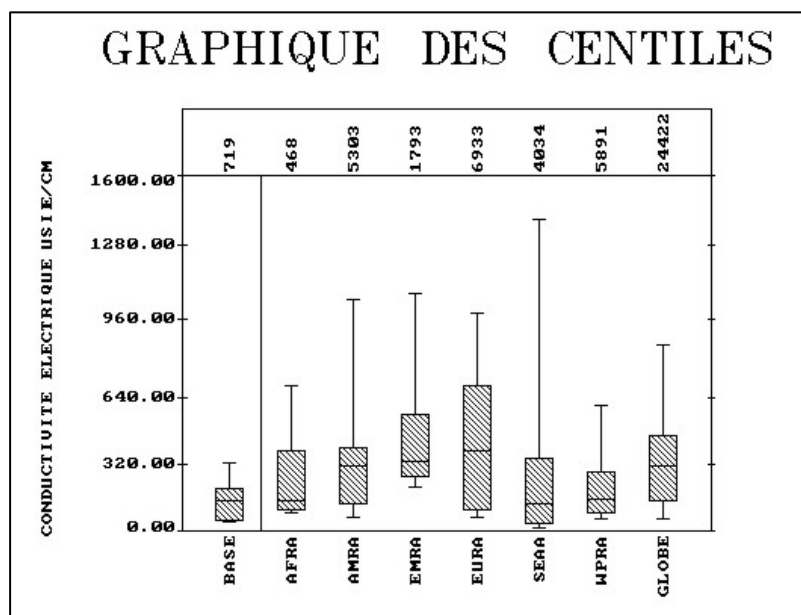


Figure 3. Conductivité électrique exprimée en centiles (voir le texte correspondant pour plus de détail).

Les données présentées sont issues de cinq zones géographiques établies par l'O.M.S, qui sont l'Afrique (AFRA), l'Amérique (AMRA), l'Est méditerranéen (EMRA), L'Europe (EURA), le Sud-est asiatique (SEAA) et l'Ouest pacifique (WPRA). Ces données sont comparées à celles issues de stations de référence (BASE) et celles issues de toutes les stations GEMS/EAU existantes (GLOBE).

Par le traitement des distributions des fréquences, il est possible d'évaluer et d'identifier les tendances dans les données contenant des excentrées. La figure 4 présente un histogramme simple des pH pour chaque région de GEMS/EAU. La désignation (3) dans la figure permet d'identifier la méthode de détermination du pH utilisée lors de l'analyse. A des fins de comparaison, il est également inclus dans la figure, les distributions pour les stations de référence et les stations en totalité. Il faut noter que l'échelle des ordonnées pour la case GLOBE diffère des autres.

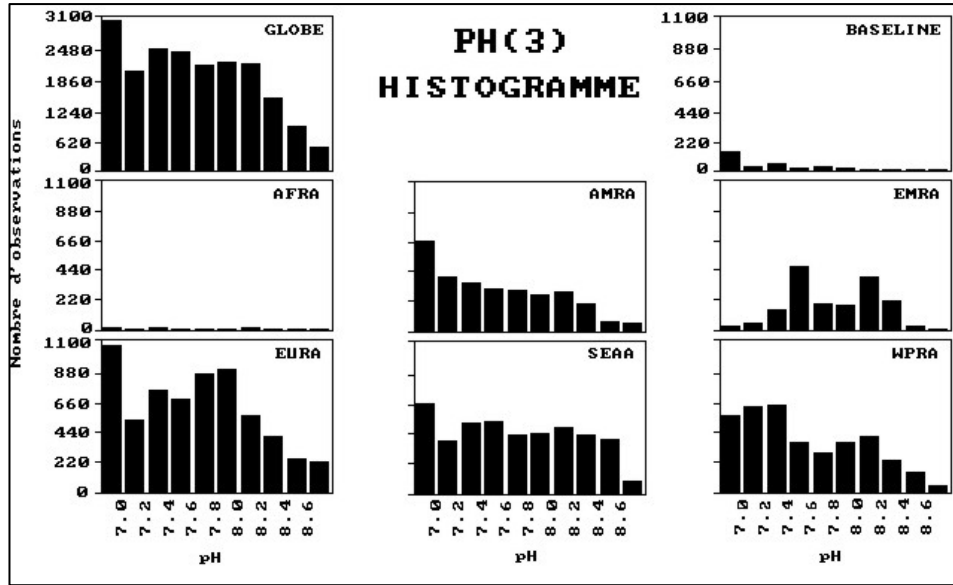


Figure 4. Histogramme des fréquences du pH dans les régions de GEMS/EAU.

3.3 Interprétation des données et présentation à l'échelle locale

La réalisation et la présentation des graphiques peut s'effectuer de plusieurs façons, en fonction des analyses en cours. Habituellement, les courbes, les nuages de points, les séries chronologiques et les droites de régression sont souhaitables pour la présentation des données afin d'identifier les conditions préliminaires de qualité des eaux.

Dans le logiciel RAISON, les représentations graphiques peuvent être incluses sous forme d'encadré à l'intérieur d'un format carte comme il est montré dans la figure 5. Ce type de présentation est très utile dans la réalisation de rapports à thème environnemental. L'exemple de la figure 5 concerne la rivière THIKA (Kenya) et permet de visualiser les données d'alcalinité, de calcium, de sulfate et de pH issues d'une seule station. En groupant les stations d'un même bassin versant, on peut former des nations ou des régions par récupération et regroupement des données.

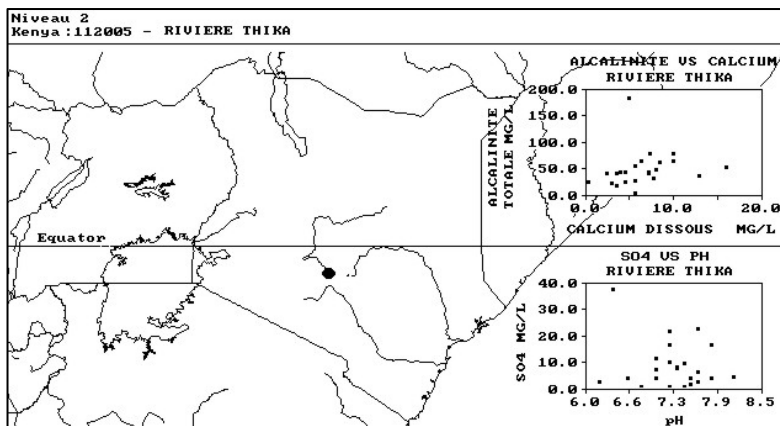


Figure 5. Corrélation alcalinité/calcium et sulfate/pH pour la rivière Thika, Kenya.

Des tests statistiques à partir d'analyses de régression peuvent être employés pour vérifier la qualité des données et pour l'identification des tendances. La figure 6 présente une droite de régression obtenue à partir des données de la rivière Fraser, Canada.

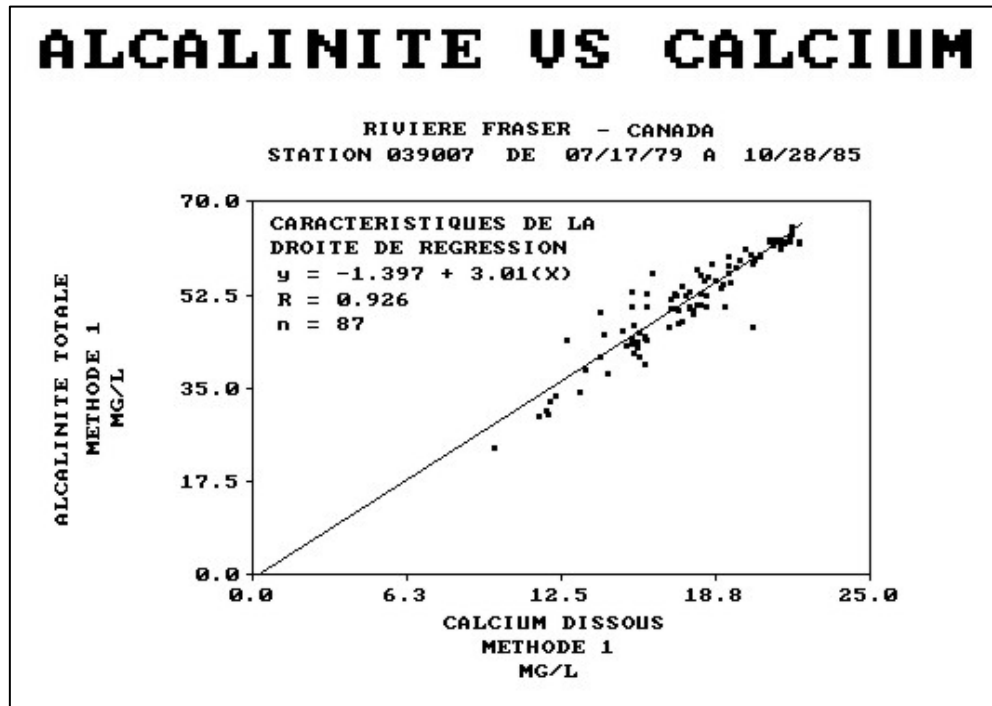


Figure 6. Droite de régression montrant la corrélation alcalinité/calcium pour la rivière Fraser, Canada.

Séries chronologiques

Les normes et les critères de qualité des eaux, établis pour les eaux potables, les eaux d'irrigation et les eaux d'usage industriel peuvent être confrontés à des séries de données de stations prises individuellement ou collectivement sur un bassin versant de référence. La rivière Huang He, Chine est un exemple de ce type d'analyse (Figure 7).

Les changements à long terme, relatifs à des critères spécifiques, peuvent fournir des indications sur l'apparition d'effets sur l'environnement qui peuvent être décelés avant même que des difficultés importantes d'utilisation de l'eau n'apparaissent. Par l'examen des variations à long terme de la qualité de l'eau de rivière, les études chronologiques combinant les débits instantanés et un ou plusieurs paramètres spécifiques peuvent aisément permettre de déceler la présence ou l'absence de relations.

Un exemple est fourni par la figure 8, où la concentration des sédiments en suspension et les débits instantanés, de la rivière Huang He en Chine, sont présentés en même temps dans une série chronologique. Cette figure montre l'existence d'un rapport entre la concentration des matières en suspension et le débit. Après avoir été identifiée, une relation entre deux éléments comme c'est le cas ici peut constituer la base de modèles de traitement déterministes ou stochastiques. Cela pourrait permettre d'envisager le développement, si nécessaire, d'une gestion politique pour remédier au problème.

3.4 Présentation des données de débit

De nombreux processus d'un système fluvial sont dominés par les mécanismes de navigation qui régulent le régime d'écoulement de l'eau. Par le calcul du débit moyen mensuel sur une longue période, on s'aperçoit d'une variation saisonnière distincte du débit qui peut alors être utilisée pour l'interprétation des résultats de qualité et de quantité des eaux. La figure 9 est un exemple de ce type d'analyse effectuée à partir de données recueillies sur une station située à proximité de l'embouchure de la rivière Fraser, Canada.

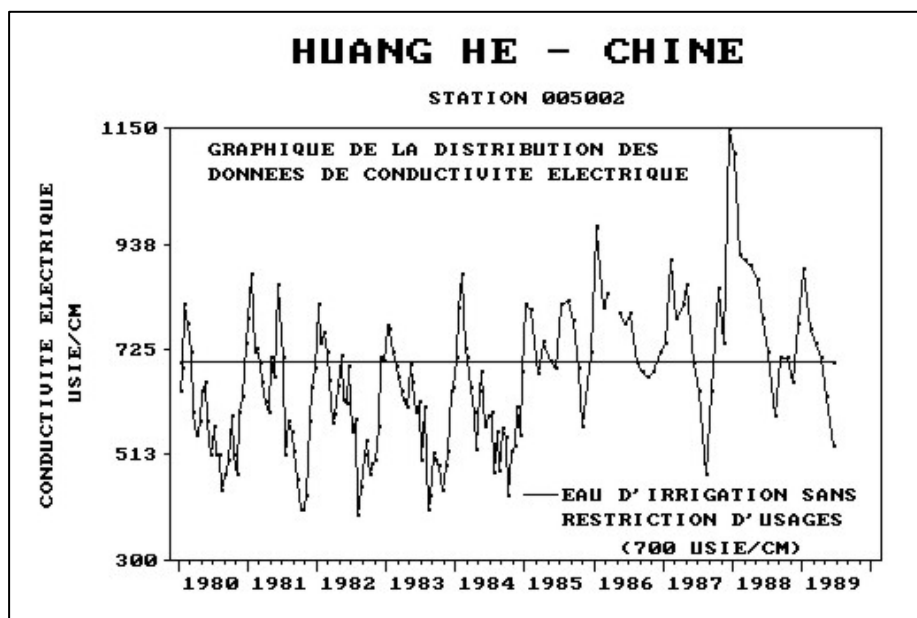


Figure 7. Variabilité de la qualité de l'eau de la rivière Huang He (Chine) par rapport aux normes d'irrigation.

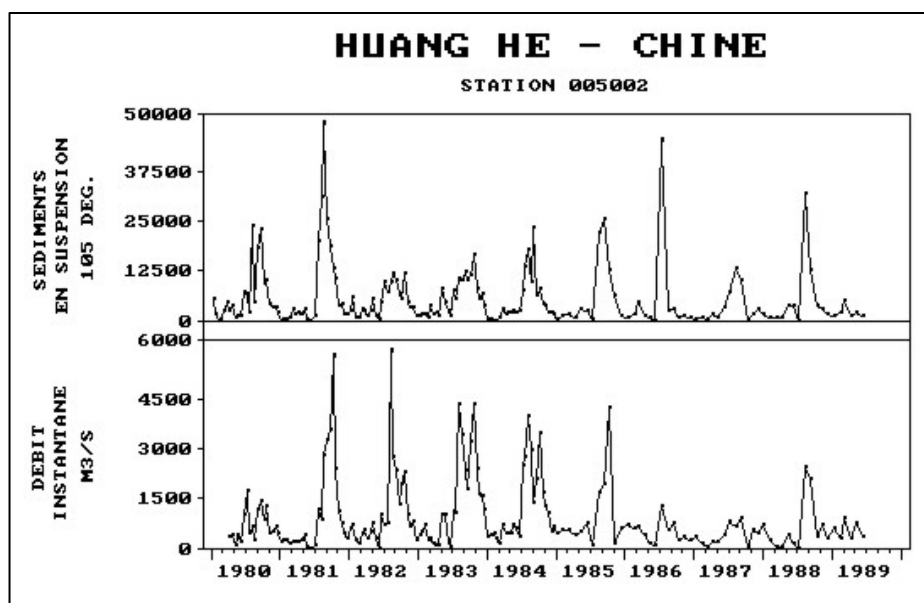


Figure 8. Courbe présentant l'évolution chronologique simultanée des sédiments en suspension et du débit dans la rivière Huang He, Chine.

3.5 Tableaux récapitulatifs des données

Une récapitulation des données sous forme de tableaux statistiques peut fournir des informations nécessaires sur de nombreux composants des évaluations environnementales. La figure 10 présente le tableau des médianes de paramètres sélectionnés pour représenter tous les rapports et les tendances d'une station du Huang He, Chine. Ce type de tableau peut être construit de différentes façons. Une des variables statistiques les plus utiles à fournir dans un tableau est représentée par la médiane car ce paramètre constitue un solide indicateur de la distribution des données. Pour aider dans l'identification des variations des paramètres, année par année, les médianes annuelles peuvent être calculées station par station et ce fonction de temps. Les paramètres doivent être regroupés à l'intérieur d'un domaine de fonction pour faciliter la comparaison dans le cas de l'évaluation de problèmes particuliers. Les variations des valeurs peuvent être facilement décelées ce qui peut permettre de diriger convenablement les investigations futures.

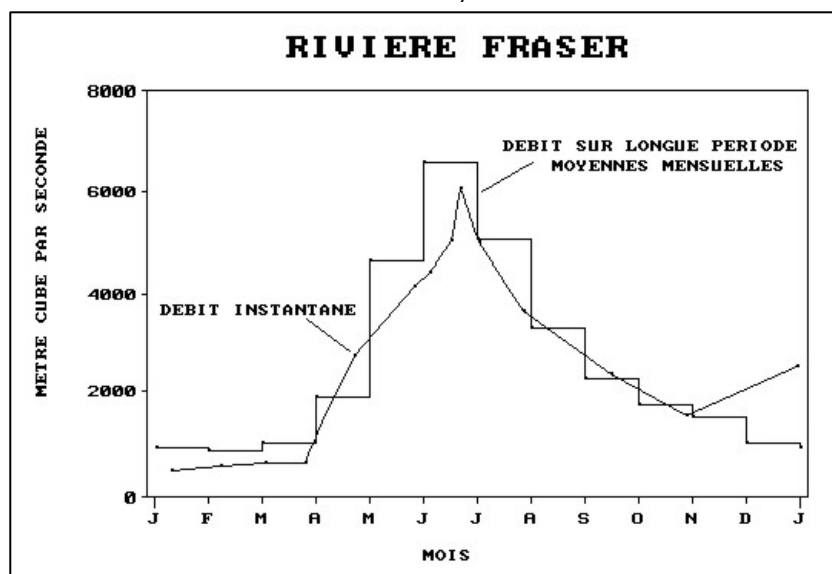


Figure 9. Débit moyen instantané et calculé à long terme pour la rivière Fraser, Canada.

TABLEAU D'ENSEMBLE ET TENDANCE 1982 - 1988							
MEDIANES ANNUELLES : HUANG HE - CHINE 005002							
NOM	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
COND E (uSie)	604	615	595	732	720	765	785
TEMP (Deg C)	15.4	15.2	14.8	15.3	17.1	16.4	15.5
NO2NO3 (mg/L)	1.85	1.95	2.15	2.35	2.34	2.36	2.79
ALC TOT (meq/L)	3.25	3.15	3.30	2.80	3.30	171.0	169.5
pH	8.1	8.1	8.2	7.9	8.3	8.2	8.0
SS (105) (mg/L)	4222	5272	2573	2420	1370	1825	2567
P ORTHO (mg/L)	0.009	0.020	0.020	0.020	0.009	0.010	0.005
CI DISS (mg/L)	62	59	54	68	64	73	74
p p DDT (ug/L)	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.040	0.040
COL FEC #/100	635	592	2917	667	920	730	1025
Hg DISS (ug/L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200

NOTA: DEPUIS 1987 UNITES D'ALC = (mg/L) : DDT, TENEURS TOTALES

Figure 10. Valeurs médianes annuelles de certains paramètres (1982-1988), rivière Huang He, Chine.

Dans toutes les évaluations de la qualité des eaux fluviales, toutes les variations annuelles et enregistrées pendant une période d'étude doivent être examinées. La distribution des centiles, calculée à partir de données annuelles, comparée à la distribution des fréquences sur une longue période peut aider dans l'identification des perturbations sévissant sur le système entier. Quand on rencontre de telles variations, on doit aussitôt rechercher leurs causes (par exemple: dérivation des eaux, changement dans la charge polluante, dans les activités urbaines, industrielles et agricoles à proximité). La figure 11 est un exemple de ce type de traitement, présenté sous forme de tableau, et établi à partir de paramètres issus de la rivière Fraser, Canada.

RESUME STATISTIQUE												
039007 : AMRA : R. FRASER CANADA												
NOM	N	----- ANNEE 1985 -----					----- PERIODE D'ETUDE -----					
		MIN	25	50	75	MAX	N	MIN	25	50	75	MAX
COND E (uSie)	19	102	152	155	162	258	74	5	106	125	152	258
TEMP C	19	-0.5	0.5	2.0	7.0	17.0	87	-0.5	3.0	7.5	12.5	21.9
NO3NO2 (mg/L)	19	0.04	0.10	0.11	0.12	0.13	87	0.00	0.05	0.09	0.12	0.21
ALC TOT (mg/L)	19	43.1	59.6	61.6	63.2	65.2	87	24.0	45.2	51.3	58.4	65.2
pH	19	7.1	7.7	7.9	7.9	8.2	74	7.0	7.7	7.8	7.9	8.2
SS 105 (mg/L)	12	12	20	35	69	85	70	2	18	37	75	475
Na DISS (mg/L)	19	2	4	5	5	6	87	1	2	3	4	6
Si REAC (mg/L)	19	4.0	6.4	6.5	6.7	7.1	87	3.9	4.8	5.8	6.5	7.3
P TOTAL (mg/L)	19	.001	.014	.028	.058	0.10	61	.011	.020	.052	.096	.502
SO4 (mg/L)	19	6	10	11	12	13	87	4	6	8	10	13
Ca DISS (mg/L)	19	15.2	19.8	21.0	21.6	21.9	87	9.8	15.6	17.7	19.4	22.2

Figure 11. Tableau de comparaison de la distribution des fréquences pour différents paramètres, station sur la rivière Fraser, Canada.

En combinant les informations descriptives permettant d'identifier le numéro de la station GEMS/EAU avec la localisation (latitude/longitude), le pays, la désignation du bassin versant et la surface de drainage, les exemples précédents de traitements statistiques de la station, d'évaluations à l'échelle régionale et de révisions des données mondiales peuvent être traités et constituer une publication dans l'annuaire.

Les exemples précédents sont représentatifs de types de traitement et de présentation fondamentaux des données qui seront utilisés dans l'analyse préliminaire des données GEMS/EAU. Les besoins et résultats spécifiques dicteront les types de traitement des données, les analyses et présentations à employer pour guider l'interprétation. Des types supplémentaires d'analyses non décrits ici, peuvent également s'incorporer dans l'annuaire. En effet, ils seront utilisés dans des cas particuliers où des analyses supplémentaires détaillées sont requises afin de souligner les résultats marquants ou ceux ayant un grand impact sur l'environnement.