

Rapport de Stage
de Maîtrise Mesure et Contrôle
en Chimie, Biochimie, Biologie, Toxicologie
option : Biologie - Environnement



n° 19553

Titre

**INTERET DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS
POUR LA SURVEILLANCE DE LA QUALITE
DES EAUX SUPERFICIELLES :**

Analyse statistique et critique des corrélations entre le COD et les autres paramètres de la qualité des eaux à partir des données du Réseau National de Bassin Rhin-Meuse.

par Gilles STEMART

encadré par Monsieur BREUZIN ingénieur à l'Agence de l'Eau

SOMMAIRE

INTRODUCTION

GENERALITES

- 1.) Intérêts du paramètre Carbone Organique Dissous (COD) p. 2
- 2.) Méthode de mesure du COD p. 2
- 3.) Mise en forme des données utilisées p. 3
 - 3.1.) Au niveau de chaque station
 - 3.2.) Au niveau des grands réseaux hydrographiques

PREMIERE PARTIE:

RECHERCHE DES CORRELATIONS ENTRE LE COD ET LES AUTRES PARAMETRES MESURES

- 1.) Méthodologie p. 5
- 2.) Outils statistiques et outils informatiques utilisés p. 5
- 3.) Présentation des résultats p. 6
- 4.) Résultats p. 7

DEUXIEME PARTIE:

VARIATIONS DU COD EN FONCTION DU MOIS DE PRELEVEMENT

- 1.) Etude des rapports DBO_5/COD et DCO/COD p. 20
- 2.) Interprétation de ces fluctuations annuelles p. 21

TROISIEME PARTIE:

LA MESURE DU COD, UNPARAMETRE DE DETERMINATION DE LA QUALITE D'UN COURS D'EAU

- 1.) Principe des classes de qualité p. 22
- 2.) Proposition d'une grille de qualité pour le COD p. 23

CONCLUSION p. 25

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les cycles de la matière (Carbone, Azote, Phosphore) ont fait l'objet d'études précises dans le but d'une meilleure régulation du milieu naturel: Lorsque la matière est en excès, les pollutions se manifestent.

Historiquement (étude BCEOM, 1995), les pollutions organiques (d'abord fécales puis globales) furent les premières étudiées. Les paramètres d'appréciation utilisés (O₂, Oxydabilité, DCO, DBO₅, NH₄, Indices Biotiques..), les plus facilement accessibles pour l'époque, présentaient tous la caractéristique d'être synthétiques et uniquement représentatif de l'effet principal (et non de la cause) de cette pollution organique: l'utilisation de l'oxygène pour dégrader la matière.

Dans une seconde étape (pollution par sels dissous, eutrophisation), les scientifiques abordèrent de façon plus méthodique les cycles de l'azote puis du phosphore avec les conséquences que l'on sait sur les objectifs d'assainissement et de rejets actuels.

L'apparition de nouvelles pollutions par micro-polluants organiques mises en lumière par les nouvelles techniques analytiques, puis l'émergence des problèmes d'acidification conduisirent les scientifiques à s'investir plus sérieusement sur le cycle du Carbone, auquel cette étude voudrait apporter sa modeste contribution.

Ainsi, dans divers pays étrangers, les scientifiques fondamentaux dosent, depuis tout au plus 2 décennies, le carbone organique dissous (COD). En France, la mise en oeuvre systématique de la mesure de ce paramètre sur l'ensemble du Réseau National de Bassin (RNB) s'est faite beaucoup plus récemment. Après que divers auteurs en aient montré quelques intérêts de par le monde, l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse a donc décidé de tester ce paramètre COD. L'objectif de cette étude est de voir si cet indicateur peut, à l'avenir, remplacer ou compléter les outils actuels pour la détermination de la qualité des eaux de surface.

Pour cela, il fut nécessaire d'effectuer une analyse statistique et critique à partir des données du Réseau National de Bassin Rhin-Meuse de 1994:

Cette étude a consisté d'une part à établir les corrélations entre COD et les autres paramètres traditionnellement utilisés (DBO, DCO, ..), puis à interpréter ces corrélations selon la période de prélèvement et d'autres facteurs du milieu.

Enfin, nous avons pu apprécier l'intérêt de la mesure du carbone organique pour la connaissance de la qualité des eaux superficielles en appliquant une grille de qualité.

GENERALITES

1.) Intérêts du paramètre Carbone Organique Dissous (COD)

Dans la pratique, on a souvent tenté de remplacer la détermination de la Demande Biologique en Oxygène (DBO_5) longue et fastidieuse par la seule mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) plus rapide.

Cependant, ce dernier paramètre n'est pas toujours adapté aux eaux superficielles (plus de 80% des valeurs enregistrées dans une étude des eaux de surfaces de la région Rhône-Alpes (1987-90) sont hors du domaine de validité de la norme Afnor) (BONNEFILLE, 92).

La DCO, souvent difficile à interpréter et la DBO_5 , dont le seuil de détermination trop élevé dans bien des cas devient pénalisant, présentent des difficultés de mise en oeuvre (Convention d'Etude U.L.P., 1988):

- utilisation de grands volumes de réactif
- utilisation de sels de mercure toxique pour l'environnement
- durée de mise en oeuvre de 5 jours pour la DBO_5
- difficulté de reproductibilité liée au caractère biologique de la méthode.

Ces difficultés ont entraîné le développement de méthodes basées sur l'évaluation directe du carbone, le résultat pouvant être exprimé en Carbone Organique Total (COT) ou en Carbone Organique Dissous (COD) selon que la mesure porte sur l'eau brute ou la seule fraction en solution.

La mesure du carbone organique présente de plus l'avantage d'être applicable à toutes les catégories de composés organiques et donc de permettre d'apprécier de façon plus complète la pollution organique, surtout en présence de composés difficilement oxydables.

D'autre part, l'obtention des résultats est rapide et les dosages sont susceptibles d'être automatisés.

L'objectif poursuivi est donc de tenter de substituer une mesure unique et facile d'obtention (celle du COD) à des mesures plus fastidieuses, plus aléatoires et d'un coût plus élevé pour l'évaluation globale de la pollution d'un cours d'eau.

2.) Méthodes de mesure du COD

Principe énoncé dans la Convention d'Etude U.L.P. (1988):

La mesure est effectuée sur l'échantillon d'eau obtenu après filtration ($0,45\mu$) destinée à éliminer la matière en suspension.

Un aliquote de l'échantillon est ensuite soumis à un traitement acidifiant suivi d'un dégazage à l'azote destiné à éliminer la fraction carbonée de nature minérale (carbonates et bicarbonates).

Le prélèvement est ensuite soumis à une oxydation physico-chimique combinant l'action d'un peracide (acide **persulfurique**) à l'action du rayonnement ultraviolet. Dans ces conditions, le carbone présent est totalement oxydé en CO_2 . Ce gaz est entraîné dans une cellule de mesure utilisant les propriétés absorbantes du CO_2 sur le rayonnement infrarouge. L'appareillage permettant cette mesure porte la dénomination commerciale de DOHRMANN DC 80.

3.) Mise en forme des données utilisées

Les données de bases sont issues de l'ensemble des mesures disponibles du Réseau National de Bassin Rhin-Meuse de 1994 (RNB94); elles portent sur près de 3000 prélèvements issus de 223 stations du RNB (cf Annexe 1) dont 202 points pour lesquels les prélèvements sont mensuels et 21 points bimensuels.

3.1.) Au niveau de chaque station

Il fallut dans un premier temps, pour chaque échantillon, analyser la distribution des différents paramètres (COD, MeST, DBO₅, DCO, Mox, Débit Q, Q/Qm); ainsi, il fut possible d'apprécier la structure de ces populations et les valeurs incohérentes ont pu être mises en évidence.

Au niveau de chaque station et pour chaque paramètre, nous avons pour cela calculé les fonctions suivantes:

- le nombre de valeurs
- le minimum
- le maximum
- la moyenne
- l'écart-type
- **la variance**
- le rapport moyenne / écart-type

Comme l'indique le bureau d'étude BCEOM (1995), nous pouvons conclure à une distribution hétérogène (non-normale) lorsque la valeur de ce dernier paramètre (moyenne/écart-type) est inférieure à 1,5. Cependant, une valeur élevée ne permet en aucun cas de conclure à la normalité de l'échantillon qui importe d'ailleurs peu.

De plus compte tenu de l'existence de mesures "incertaines", certaines des données ont dû subir les manipulations suivantes:

* pour la DBO₅: Des valeurs très faibles sont parfois fournies par certains laboratoires, d'autres indiquant une valeur inférieure au seuil de sensibilité, valeur transcrite par un chiffre négatif (BCEOM, 1995).

Il a donc fallu dans un premier temps systématiquement affecter, à toutes les mesures inférieures à 2 mg/l, cette valeur seuil de 2 mg/l (seuil fixé par l'Agence de l'Eau) (cf. Annexes 5, 7, et 8).

Dans un second temps, seules ont été retenues les données possédant une valeur déterminée (c'est à dire exclusion de toutes les valeurs négatives) (cf Annexes 7 et 8).

* pour la DCO: idem, avec une valeur seuil fixée à 5 mg/l.

* pour les MeST: idem, avec un seuil de 3 mg/l

* pour NH₄: idem, avec un seuil de 0,01 mg/l

* pour les MOx: elles furent calculées à partir des valeurs de DBO₅ et de DCO calées sur leur seuil (Annexe 3) ou effectivement déterminées (Annexe 7).

* pour les autres paramètres (COD, NK_j, débit, pH), ils n'ont pas subi de manipulation particulière.

Remarque: Dans toute l'étude, les unités sont le mg/l pour les concentrations et le m³/s pour les débits.

3.2.) Au niveau des Grands Réseaux Hydrographiques

Les résultats de ces 223 stations ont également été regroupés par grand bassin versant, en faisant la distinction entre les **affluents** et les grandes rivières.

Dans chacune des analyses menées, les résultats globaux sont indiqués pour chacun des 6 grands bassins versants de la région (Meurthe, Moselle, Sarre, Ill, Rhin, Meuse) et pour l'ensemble du bassin Rhin-Meuse complet.

Il en a été de même pour chacun des 9 lots du RNB. Ces lots, qui se partagent les 223 stations permanentes, se différencient par (BCEOM, 95):

- Le laboratoire qui effectue prélèvements et analyses-(6 labos).
- L'organisme qui gère les données_____ (4 organismes).
- Les réseaux hydrographiques inventoriés_____ (6 grands bassins)
- Le nombre de stations traitées_____ (12 à 36 par lots)

Tableau1: Totalité du Bassin Rhin-Meuse

nombre de valeurs	mini	maxi	moyenne	écart-type	variance	moy/écart-type	nombre de valeurs	mini	maxi	moyenne	écart-type	variance	moy/écart-type
COD							DBO5						
2932	0,2	37,7	3,99	2,58	6,64	1,55	2932	2,0	87,0	3,66	3,69	13,58	0,99
MOX							DCO						
2932	3,0	117,7	7,27	5,54	30,66	1,31	2932	5,0	179,0	14,47	10,56	111,51	1,37
NKJ							MeST						
2932	0,02	27,9	1,20	0,75	3,07	0,68	2932	3,0	1195,0	19,45	40,63	1650,72	0,48
Débit: Q							Q/Qm						
2907	0,002	2300,0	47,86	16,73	31234,3	0,27	2907	4,2E-5	48,1	1,00	3,69	13,64	0,27

PREMIERE PARTIE
RECHERCHE DES CORRELATIONS ENTRE LE COD ET LES AUTRES
PARAMETRES MESURES :

1.) Méthodologie:

Pour cette recherche des corrélations, le protocole analytique suivi est comparable à celui réalisé par le bureau d'étude BCEOM (1995) pour le compte de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse et à partir des données du RNB de 1993.

Cette recherche vise à évaluer les corrélations éventuelles entre le COD et les paramètres suivants:

- DBO ₅	- DCO	- NKj
- MeST	- MOx	- Q/Qm*
- DBO ₅ /DCO	- PH	- Norganique**

*Q étant le débit et Qm le débit moyen sur l'année, pour la station

**Norganique étant calculé ainsi: Norg. = NKj - NH₄.

Cette étude a consisté à effectuer:

- d'une part des régressions simples puis logarithmiques entre le COD et chacun de ces paramètres (Annexes 5, 9, et 10);
- d'autre part des régressions multiples, linéaires (Annexe 5) puis logarithmiques (Annexe 6) entre le COD et l'ensemble des paramètres (DBO, DCO, NKj, MeST, Q/Qm) ou entre le COD et les paramètres explicatifs uniquement (Annexe 9).

2.) Outils statistiques et outils informatiques utilisés

La crédibilité des corrélations recherchées sera évaluée par plusieurs tests statistiques.

- Un test de corrélation "r":

Le coefficient de corrélation "r" calculé est comparé au coefficient "r" critique (dépendant du nombre de degrés de liberté): si "r" calculé est supérieur au "r" critique, la corrélation est acceptée (au seuil de tolérance de 5 %).

La valeur de "r" calculé s'obtient selon le cas avec la fonction "DROITEREG" ou "LOGREG" du logiciel Excel4.

La valeur du coefficient "r" critique fut, soit extrapolée de la représentation graphique en fin d'Annexe 3, soit obtenue dans l'étude BCEOM (1995).

- Un test de Fisher-Snédecor (test de F):

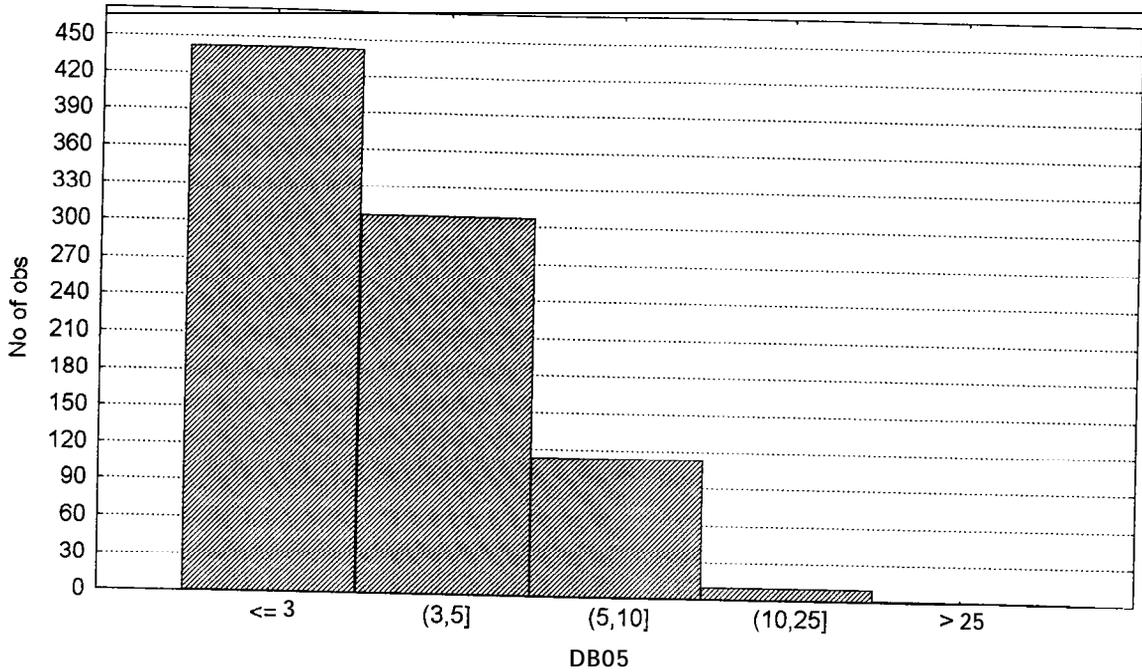
Ce test permet de déterminer si la relation étroite des résultats qu'implique une valeur élevée de r^2 est le fruit du hasard. La valeur de F calculé est comparée à sa valeur F critique au seuil de 5 %.

On évalue ainsi la part du hasard qui aurait conduit à traiter des variables en réalité indépendantes mais en fait semblant liées (BCEOM, 1995).

Si F calculé est inférieur à F critique, alors la corrélation est rejetée même si elle était validée par le test de "r".

F calculé s'obtient en appliquant la fonction "DROITEREG" ou "LOGREG" d'Excel 4.

Histogramme de la répartition de la DBO par classe de qualité pour le bassin du Rhin (+ III)



DBO5	Classe
≤ 3 mg/l	1A
3 à 5 mg/l	1B
5 à 10 mg/l	2
10 à 25 mg/l	3
> 25 mg/l	HC

F critique est lu dans la table de Fisher-Snédecors avec les nombres de degrés de liberté suivants: $\mu_1 = k - 1$ où $k =$ nombre de paramètres comparés
 $\mu_2 = n - k$ et $n =$ effectif de l'échantillon.

- Un test de Student (test de "t"):

Ce test "t" est utilisé dans les régressions multiples (Annexe 5 et 6): Une valeur de "t" calculé pour chaque paramètre est comparée à la valeur "t" critique qui dépend du nombre de degrés de liberté. Si "t" calculé est inférieur à "t" critique, alors il y a rejet du paramètre comme étant non explicatif.

Ainsi cette statistique t permet d'évaluer si chaque paramètre est indispensable dans la régression multiple pour expliquer les fluctuations du COD: ce test déterminera si chaque coefficient de pente est utile dans l'estimation de la valeur du COD.

"t" calculé s'obtient pour chaque paramètre en divisant le coefficient de pente relatif au paramètre considéré par l'erreur-type estimé des coefficients; ces 2 valeurs provenant également de la fonction "DROITEREG"; Il en est de même avec la fonction "LOGREG", mais en utilisant le logarithme du coefficient de pente de chaque paramètre.

La valeur de "t" critique s'obtient dans une table de Student.

Le traitement d'une telle masse de données a nécessité la réalisation de plusieurs macros afin d'automatiser un peu l'exploitation des nombreuses fonctions mathématiques et statistiques utilisées du logiciel Excel4.

3.) Présentation des résultats

- L'annexe 3 présente, par station, par bassin versant, par lot RNB, les résultats des régressions simples linéaires et logarithmiques. Ces corrélations ont été calculées à partir de l'ensemble des données (les valeurs inférieures aux seuils proposés par l'Agence de l'Eau (cf 1.3.1.) étant fixées à ce seuil.

- L'annexe 4 nous indique la distribution des valeurs des coefficients des droites et courbes de régression pour chaque grand réseau hydrographique et pour l'ensemble du bassin Rhin-Meuse

- L'annexe 5: Les résultats des régressions multiples linéaires y sont présentés avec indication des paramètres statistiquement explicatifs (d'après test de "t"). Comme dans l'annexe 3, une valeur seuil décidé par l'Agence (cf 1.3.1.) a systématiquement été affectée aux mesures inférieurs à ce seuil.

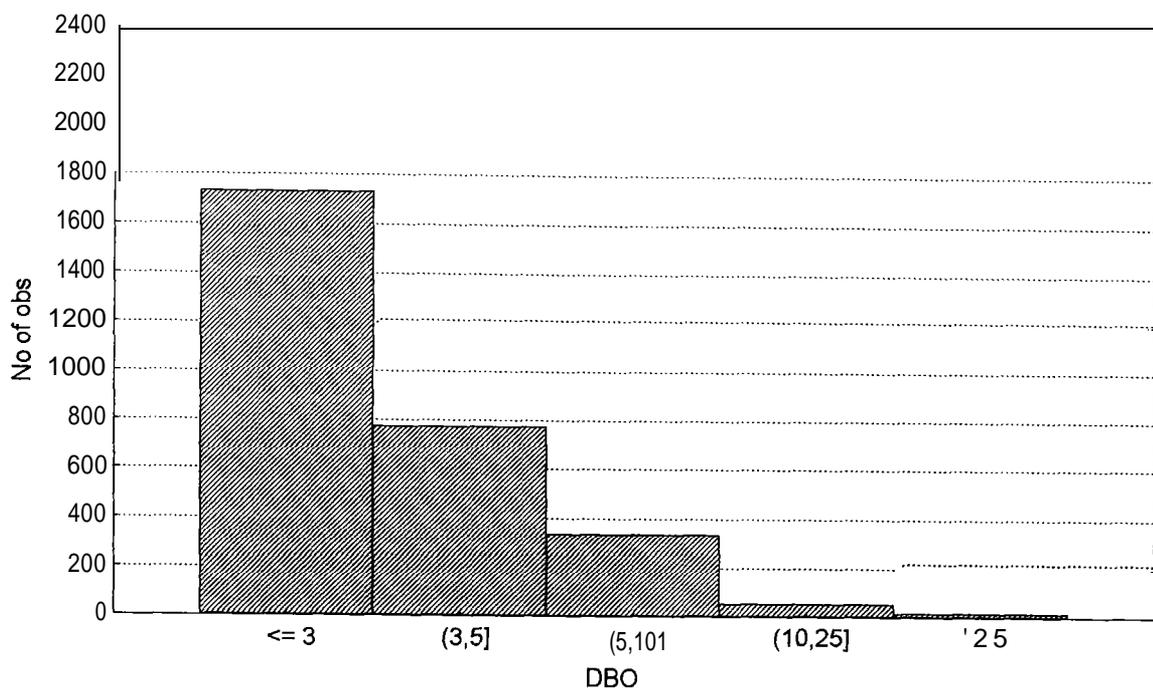
- L'annexe 6: idem à l'annexe 5 mais pour les relations logarithmiques

Dans le but de tenter d'affiner ces résultats, il fut nécessaire de réaliser 3 séries d'ajustement supplémentaire (Annexes 7, 8, et 9):

- Annexe 7: Les régressions simples sont calculées à partir des données "discrètes", c'est à dire après élimination des résultats transcrits par un nombre négatif (mesures inférieures au seuil de détection analytique des différents laboratoires). Ceci permet de tester l'influence de la fixation systématique de valeurs seuils sur les régressions comme c'est le cas dans l'annexe 3.

Histogramme de la répartition de la DBO5 par classe de qualité pour l'ensemble du bassin Rhin-Meuse

(N = 2908)



DBO5	Classe
<= 3 mg/l	1A
3 à 5 mg/l	1B
5 à 10 mg/l	2
10 à 25 mg/l	3
> 25 mg/l	HC

Annexe 8: Les corrélations entre le **COD** et chaque paramètre sont calculées lorsque la valeur du COD est inférieure ou égale à 4 **mg/l** et sur les échantillons amputés de toutes les mesures transcrites par un nombre négatif. Ainsi l'influence des valeurs fortes (échantillons pollués) peut être testée en comparaison des annexes 3 et 7.

Remarque: Le seuil maximal de 4 **mg/l** pour le COD utilisé ici correspond à la moyenne de toutes les valeurs de COD.

Annexe 9: elle présente les régressions multiples recalculées pour chacun des 6 bassins versants en retenant uniquement les paramètres explicatifs.

4.) Résultats et discussion

4.1.) Caractéristiques des échantillons

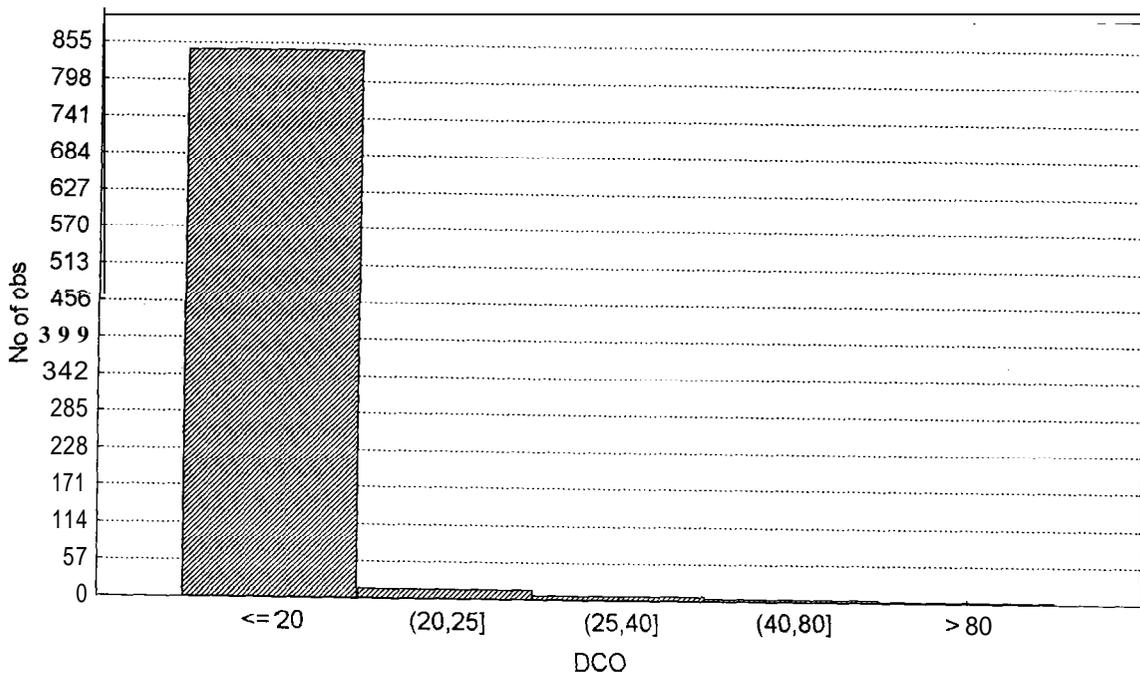
Les résultats de l'analyse critique des données sont présentés de façon détaillée en Annexe 2; le bilan qui en ressort par bassin versant est le suivant:

a) Bassin versant de la Meurthe:

23 stations, 288 mesures (Annexe 2.1)

paramètre	distribution du paramètre	observations
COD	Bonne homogénéité (aucune station ne présente de valeurs anormales).	C'est au niveau de la rivière principale que les variances sont globalement les plus faibles.
DBO ₅	Homogénéité moins bonne. mais seul 13% des stations présentent une distribution hétérogène.	Bonne qualité du cours d'eau en classe 1A pour ce paramètre.
DCO	Homogénéité correcte, pas de valeurs anormale.	un écart-type global de 8,3 pour une moyenne de 15,0 mg/l .
MOx	idem	Image intermédiaire entre DBO₅ et DCO .
NKj	Homogénéité correcte au cas par cas. mais la distribution globale sur le bassin est hétérogène.	
MeST	Forte hétérogénéité générale surtout sur la rivière principale.	67% de cas anormaux pour la Meurthe et 43% " " " " les affluents .
Débit	Forte hétérogénéité aussi bien sur la rivière principale que sur les affluents.	96% des stations présentent une distribution hétérogène.

Histogramme de la répartition de la DCO par classe de qualité pour le bassin du Rhin (+ III).



DCO	Classe
<= 20 mg/l	1A
20 à 25 mg/l	1B
25 à 40 mg/l	2
40 à 80 mg/l	3
> 80 mg/l	HC

b) Bassin de la Moselle. avec la Meurthe et sans la Sarre:

82 stations, 1075 mesures (Annexe 2.2)

paramètre	distribution du paramètre	observations
COD	Bonne homogénéité; c'est encore au niveau de la rivière principale que les variances sont globalement les plus faibles	Comme l'avait déjà fait remarquer le BCEOM(95) , on observe toujours des valeurs exceptionnellement fortes sur la Fensch, l' Alzette et l' Yron ce qui affecte la distribution de l'échantillon.
DB05	Homogénéité correcte sur la Moselle mais nettement plus hétérogène sur les affluents .	La forte dispersion des valeurs sur les affluents s'explique encore par les moyennes particulièrement élevées trouvées pour notamment l' Yron , la Fensch, l' Alzette .
DCO	Homogénéité meilleure que ci-dessus: moins de cas anormaux sur les affluents que pour la DBO₅ .	Toujours des maxima et moyennes alarmantes pour certains affluents mais seulement 5,3% de cas anormaux pour les affluents (sans la Meurthe).
MOx	image intermédiaire entre DBO et DCO , la distribution semblant toutefois mieux suivre celle de la DCO .	Proportions de cas anormaux pour ces trois paramètres sur les affluents (sans la Meurthe): 5.3% (DCO) < 7,9 % (Mox) < 2 1% (DB05)
NKj	Homogénéité correcte mais globalement médiocre pour les affluents .	
MeST	Forte hétérogénéité générale	68% de cas anormaux pour l'ensemble de la Moselle (sans la Meurthe)
Débit	Forte hétérogénéité aussi bien sur la rivière principale que sur les affluents	100% des stations présentent une distribution non normale.

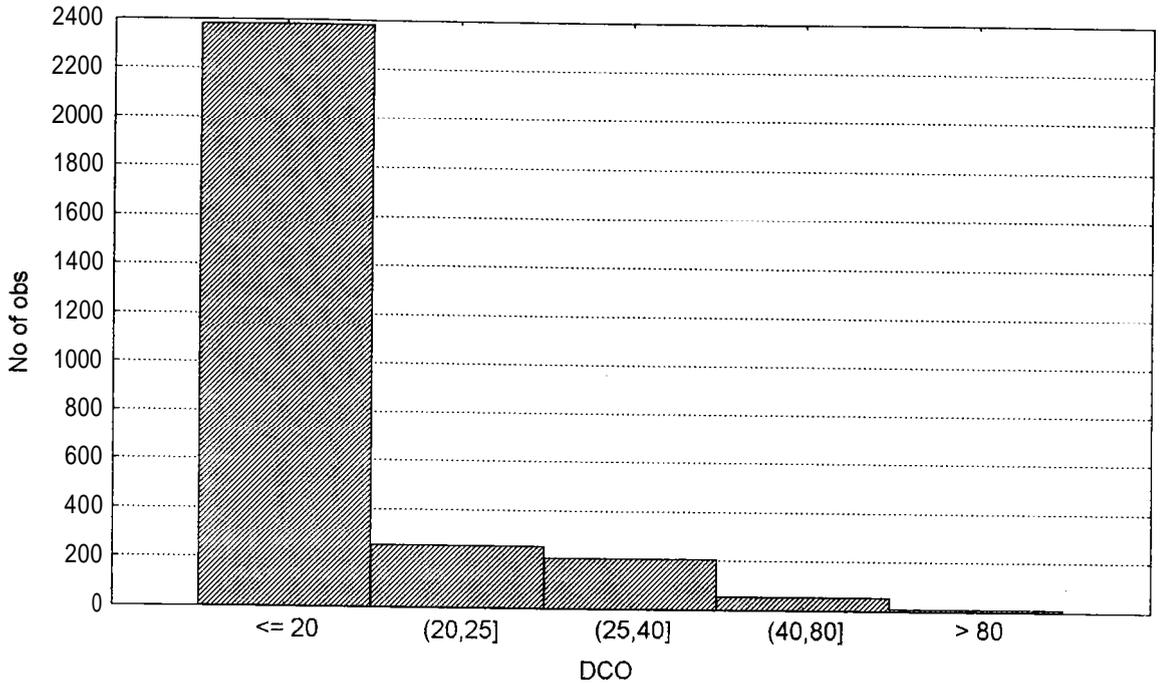
c) Bassin de la Sarre:

16 stations, 276 mesures (Annexe 2.3)

paramètre	distribution du paramètre	observations
COD	Bonne homogénéité.	Les variances sont un peu plus élevées au niveau des affluents: l'écart-type global pour les affluents est de 2.2 pour une moyenne de 4,8 mg/l .
DB05	Homogénéité correcte toujours. aussi bien sur la rivière principale que sur les affluents.	Un affluent présente des maxima exceptionnellement élevés: la Rosselle
DCO	Bonne homogénéité sur la Sarre. mais une dispersion plus grande sur les affluents.	
MOx	Homogénéité acceptable pour toutes les stations.	Image intermédiaire toujours.
NKj	Dispersion des valeurs un peu plus grande, surtout au niveau des affluents.	Distribution hétérogène pour 2 stations affluentes .
MeST	Forte hétérogénéité (87.5 % des stations présentent une distribution anormale).	Ces fortes dispersions s'observent aussi bien sur les affluents que sur la Sarre.
Débit	Forte hétérogénéité (69% des cas).	idem.

Histogramme de la répartition de la DCO par classe de qualité pour l'ensemble du bassin Rhin-Meuse

(N = 2908)



DCO	Classe
<= 20 mg/l	1A
20 à 25 mg/l	1B
25 à 40 mg/l	2
40 à 80 mg/l	3
> 80 mg/l	HC

d) Bassin versant de l'ILL:

39 stations, 525 mesures (Annexe 2.)

paramètre	distribution du paramètre	observations
COD	Bonne homogénéité sur la rivière principale et au niveau de chaque affluent.	Des valeurs importantes sur le Muhlbachde-Turckheim (point 19500).
DBO ₅	Homogène pour chaque station excepté la 37500.	Une mesure très importante sur la station 37500 explique son hétérogénéité.
DCO	idem	Des valeurs très élevées au niveau de 2 affluents (station 19500 et 37500).
MO _x	idem	Image intermédiaire entre DBO ₅ et DCO.
NK _j	Bonne homogénéité au niveau de chaque station mais hétérogénéité importante entre les différents affluents.	Concentration en NK _j globalement normale en Rivière mais certains affluents présentent une pollution notable à importante en NK _j (stations 17000, 18000. 36000).
MeST	Hétérogénéité pour 69 % des stations.	Des maxima importants sur l'ILL amont et au niveau des points 3 100. 37500.
Débit	Forte hétérogénéité (82 % des stations ont une distribution non normale).	Les distributions "homogènes" n'existent qu'au niveau de stations aval.

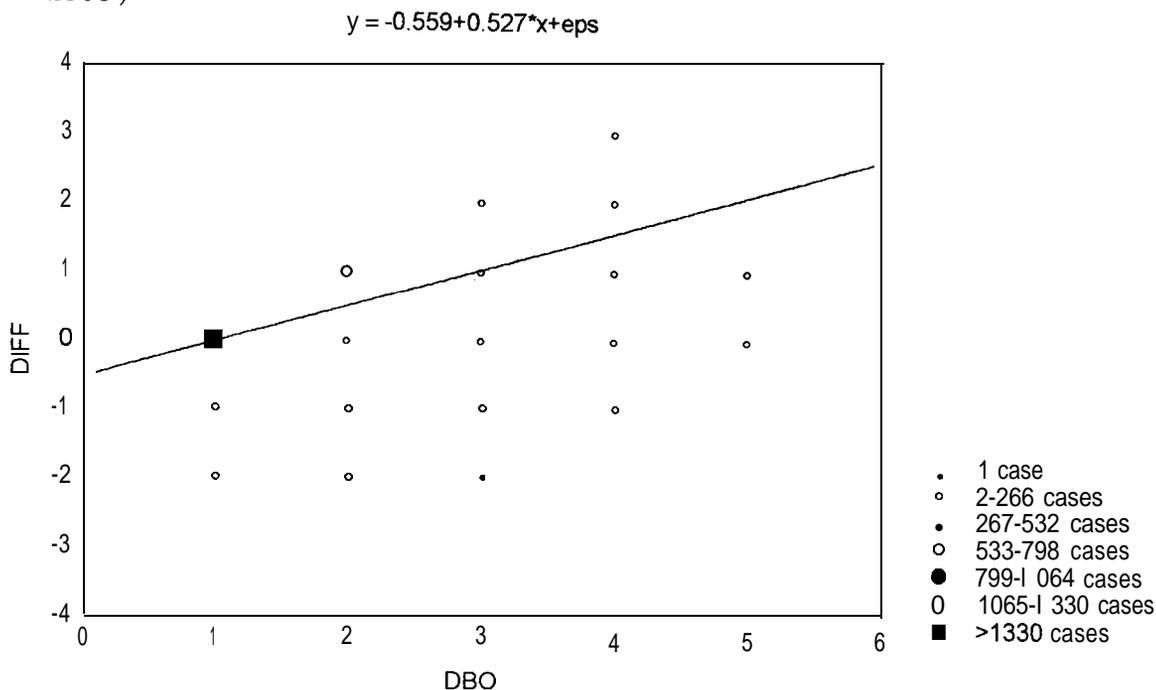
e) Bassin versant du RHIN. sans l'ILL:

26 stations, 348 mesures (Annexe 2.)

paramètre	distribution du paramètre	observations
COD	Grande homogénéité	C'est l'111 qui présente la moins bonne homogénéité parmi les affluents du Rhin.
DBO ₅	Bonne homogénéité. seul une station présente une distribution hétérogène.	Les stations ayant les plus fortes DBO ont également de fortes valeurs de COD.
DCO	Homogénéité acceptée pour 100 % des stations.	C'est encore l'ill qui perturbe l'homogénéité globale du Bassin du Rhin.
MO _x	idem	Image intermédiaire entre DBO ₅ et DCO.
NK _j	Bonne homogénéité pour toutes les stations.	La répartition des mesures (min, max, moy.) est assez proche de celle de la DBO. DCO, et du COD. Les mesures sur le Rhin sont globalement plus faibles que sur les affluents.
MeST	Hétérogénéité générale moins marquée que sur l'ill (hétérogène pour 46 % des stations).	
Débit	Bonne homogénéité sur le Rhin (acceptable pour 100% des stations), mais moins bonne sur les affluents (distribution non normale pour 33% des points).	Même si la distribution est relativement bien homogène au niveau de chaque station (ill mise à part), il n'en est pas de même sur l'ensemble du bassin du Rhin où le débit reste un paramètre très hétérogène.

Fréquence des écarts de classe entre DBO et DCO

(N = 2908)



En ordonnée, la différence des indices : $I(\text{DBO}) - I(\text{DCO})$
 En abscisse, l'indice DBO.

Correspondance des indices avec les classes de qualité:

I=1	1A
I=2	1B
I=3	2
I=4	3
I=5	HC

f) Bassin versant de la Meuse:

54 stations, 708 mesures (Annexe 2.6)

paramètre	distribution du paramètre	observations
COD	Homogénéité moins bonne que pour les autres bassins (15% des distributions sont non normales)	Les distributions sur la Meuse et ses affluents sont tout à fait comparables.
DBO ₅	Bonne homogénéité pour l'ensemble.	Quelques affluents ont une distribution hétérogène due à des maxima importants, notamment la Chiers
DCO	Homogénéité correcte, mais un peu plus de dispersions sur certains affluents.	Les cas d'hétérogénéité sont plus prononcés que ci-dessus; la cause en est toujours l'impact notable de la pollution de la Chiers, du Mouzon, du Vaire, de la Saonnelle...
MOx	Homogénéité correcte.	Image intermédiaire.
NKj	Homogénéité passable sur la Meuse. mais plus hétérogène au niveau des affluents où nous observons 20% de distributions non-normales.	Un écart-type de 2.06 tout de même pour une moyenne de 1.28 mg/l sur l'ensemble du bassin.
MeST	Forte hétérogénéité générale (70% des distributions sont non-normales)	
Débit	Très forte hétérogénéité	100% des stations présentent une distribution anormale

Conclusion:

Ces résultats indiquent déjà que le COD sera **difficilement** corrélé au paramètre **MeST** et au débit (Q/Qm); En effet la distribution des valeurs de COD est bien homogène au niveau de chaque station alors que celles des **MeST** et du débit sont nettement hétérogènes.

Par contre, nous pouvons observer des analogies de répartition pour les paramètres COD, DBO, DCO, **MOx**, Nkj. (voir les histogrammes de répartition des mesures de COD, DBO₅ en annexe 11, et ci-contre les histogrammes de la **DBO** et de la **DCO** par classe de qualité pour le bassin du Rhin.)

* Le COD:

Sur l'ensemble du bassin Rhin-Meuse, nous constatons que le COD est le seul paramètre dont la distribution reste homogène, alors que toutes les autres données forment, globalement, des échantillons hétérogènes, ceci étant dû à la diversité des situations (cf. tableau 1).

Le paramètre COD se caractérise donc nettement des autres échantillons par sa moindre dispersion. On note également que plus le cours d'eau est important, plus l'homogénéité des valeurs semble forte et la moyenne faible, les affluents ayant les valeurs les plus dispersées. Cette caractéristique pourrait s'expliquer (**BCEOM,95**) par la nature labile d'une partie du COD disparu par autoépuration sur les longues rivières, et d'une partie réfractaire que l'on retrouve avec plus ou moins de constance. C'est également cette quantité non négligeable de COD réfractaire, relativement constante qui pourrait expliquer la structuration homogène de cet échantillon.

Cette distribution particulière du COD comparée à celle des autres paramètres à conduit le BCEOM (1995) à prévoir 2 hypothèses dont la validité sera étudiée par la suite:

- Ou bien le COD est l'indice de phénomènes "physico-éco-bio-chimiques" sensiblement différents des autres paramètres (ce qui serait démontré par l'étude des régressions simples, si aucune relation suffisamment nette n'était mise en évidence).

Tableau 2:
Proportion de relations acceptables suivant les réseaux hydrographiques
entre COD et les divers paramètres

RESEAU	RIVIERE	NOMBRE DE STATIONS	DB06		DCO		MOx		NKj		MeST		Q/Qm		DBO/DCO		NKj-NH4	
			reg lin	reg log														
MOSELLE	Moselle	21	5%	5%	33%	29%	14%	19%	5%	5%	29%	19%	19%	14%	0%	5%	14%	10%
	Affluents (sans Meurthe)	38	21%	16%	45%	39%	45%	39%	13%	16%	29%	26%	11%	11%	16%	18%	5%	5%
	Meurthe	9	11%	11%	11%	11%	11%	11%	0%	0%	44%	44%	22%	22%	0%	0%	11%	0%
	Affluents	14	21%	14%	29%	21%	14%	29%	21%	21%	57%	57%	29%	29%	0%	0%	21%	21%
TOTAL MOSELLE		82	15%	11%	27%	23%	24%	24%	10%	11%	28%	27%	12%	12%	7%	9%	7%	6%
SARRE	Sarre	4	50%	50%	100%	100%	100%	100%	0%	0%	50%	50%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Affluents	18	50%	50%	94%	94%	83%	83%	33%	33%	61%	61%	17%	17%	22%	28%	28%	28%
TOTAL SARRE		22	50%	60%	95%	95%	86%	86%	27%	27%	59%	59%	14%	14%	18%	23%	23%	23%
RHIN	Rhin	5	0%	0%	80%	80%	40%	40%	0%	0%	20%	20%	0%	0%	20%	20%	0%	0%
	Affluents (sans l'111)	21	33%	38%	95%	95%	86%	86%	29%	24%	62%	62%	24%	19%	29%	33%	29%	29%
	Ill	11	45%	36%	100%	100%	100%	100%	9%	9%	64%	64%	9%	0%	18%	18%	0%	0%
	Affluents	28	39%	36%	96%	96%	82%	71%	39%	43%	21%	18%	32%	29%	25%	29%	36%	32%
TOTAL RHIN		65	35%	34%	95%	95%	83%	79%	28%	28%	42%	40%	23%	18%	25%	28%	25%	23%
MEUSE	Meuse	20	75%	75%	75%	75%	75%	75%	15%	15%	25%	15%	0%	0%	60%	65%	10%	15%
	Affluents	34	62%	62%	65%	62%	65%	68%	38%	35%	29%	26%	9%	9%	15%	24%	38%	41%
TOTAL MEUSE		54	67%	67%	69%	67%	69%	70%	30%	28%	28%	22%	6%	6%	31%	39%	28%	31%
TOTAL RNB		223	37%	35%	64%	62%	68%	67%	22%	22%	36%	33%	14%	13%	19%	23%	19%	19%

- Ou alors, au contraire, le **COD** représente un indicateur de phénomènes que les autres paramètres n'appréhendent que de façon plus limitée et de façon différente pour chacun d'eux (ce qui reste à démontrer par l'analyse des régressions multiples).

* Les paramètres **DBO₅**, **DCO** et **Mox**:

Ces indicateurs de consommation en oxygène présentent une homogénéité moins grande; La **DCO** reste le plus homogène des trois, puis viennent les **Mox** et seulement la **DBO₅**.

Pour la **DBO₅**, 58% des mesures sont inférieures ou égales à 3 mg/l (classe de qualité **1A**) et 27,5 % sont en classe de qualité **1B** (3 à 5 mg/l) (cf Histogramme de répartition de la **DBO₅**, face à p.6-7). La moyenne des données est de 3,66 mgO₂/l avec un écart-type de 3,69.

Pour la **DCO**, 82% des mesures sont inférieures ou égales à 20 mg/l (classe de qualité **1A**) et seulement 7,4% sont en classe de qualité **1B** (20 à 25 mg/l) (cf. histogramme de répartition de la **DCO** face à p.8-9). La moyenne des données est de 14,5 mgO₂/l avec un écart-type de 10,6.

Nous avons calculé pour chaque prélèvement l'écart de classe obtenu selon la grille **DBO₅** et la grille **DCO**. L'étude de la fréquence de ces écarts de classe (cf graphe face à p.10) montre que plus la valeur de **DBO₅** est élevée, plus la **DBO₅** devient **déclassante** par rapport au classement de la **DCO**. C'est pourquoi environ 20 % des prélèvements sont classés en qualité **1A** pour le paramètre **DCO** mais déjà en qualité **1B** pour la **DBO₅**.

Pour les **Matières Oxydables (Mox)** les résultats observés sont logiquement intermédiaires à la **DBO₅** et la **DCO**, puisque la valeur des **Mox** est calculée ainsi:

$$\text{Mox} = (2 \times \text{DBO} + \text{DCO}) / 3$$

* Pour l'azote Kieldhal:

L'hétérogénéité est assez comparable à celle de la **DBO** et de la **DCO** car une station présentant une pollution exceptionnelle en **Nkj** donnera bien souvent des valeurs élevées en **DCO** et en **DBO**. La moyenne en **Nkj** pour l'ensemble des prélèvements est de 1,20 mgN/l avec un écart-type de 1,75

* Pour les matières en suspension:

L'hétérogénéité est toujours importante puisque la quantité de **MeST** est déjà très variable sur un même cours d'eau selon la saison, le débit et le degré d'artificialisation du cours d'eau. La moyenne est de 19,5 mg/l pour l'ensemble des 2932 données, mais l'écart-type est de 40,6.

* Pour le débit:

L'hétérogénéité est maximale puisque pour une moyenne générale de 48 m³/s, l'écart-type est de 177 m³/s. Ce paramètre avait initialement été choisi par l'Agence pour caractériser l'hydraulicité de la rivière le jour des prélèvements. Mais comme l'a déjà indiqué le **BCEOM(95)**, le débit s'avère, en l'état, inutilisable compte tenu des caractéristiques trop différentes des bassins versant amont à chaque station. C'est pour ces raisons que nous utiliserons par la suite le rapport **Q/Qm** peut-être plus représentatif de l'hydraulicité du jour (**Qm** étant le débit moyen de la station, ou du bassin selon le cas).

Tableau 2 (bis)

**Proportion de relations acceptables entre COD et les divers paramètres,
sur échantillons amputés des valeurs inférieures aux seuils**

RESEAU	RIVIERE	NOMBRE DE STATIONS	DBO5 %		DCO %		MOx %		MeST %	
			reg lin	reg log						
MOSELLE	Moselle	21	14%	10%	24%	24%	5%	5%	24%	19%
	Affluents (sans Meurthe)	38	16%	13%	42%	39%	26%	24%	29%	26%
	Meurthe	9	0%	0%	11%	11%	11%	11%	44%	44%
	Affluents	14	7%	7%	29%	21%	14%	14%	57%	64%
TOTAL MOSELLE		82	9%	7%	26%	23%	16%	15%	28%	28%
SARRE	Sarre	4	50%	50%	100%	100%	100%	100%	50%	50%
	Affluents	18	50%	50%	94%	94%	83%	83%	61%	61%
TOTAL SARRE		22	50%	50%	95%	95%	86%	86%	59%	59%
RHIN	Rhin	5	0%	0%	100%	100%	20%	40%	20%	20%
	Affluents (sans l'III)	21	29%	33%	95%	95%	86%	86%	62%	62%
	III	11	36%	36%	100%	100%	100%	100%	64%	64%
	Affluents	28	39%	32%	96%	96%	86%	79%	21%	18%
TOTAL RHIN		65	32%	31%	97%	97%	83%	82%	42%	40%
MEUSE	Meuse	20	75%	75%	75%	75%	75%	75%	25%	15%
	Affluents	34	62%	62%	65%	62%	65%	65%	32%	26%
TOTAL MEUSE		54	67%	67%	69%	67%	69%	69%	30%	22%
TOTAL RNB		223	34%	33%	64%	62%	55%	54%	35%	33%

4.2.) Résultats des régressions simples

Les régressions simples sont présentées en annexe 3, puis annexes 7 et 8. L'analyse de ces résultats a **confirmé** l'existence de corrélations entre le COD et d'autres paramètres traditionnels.

4.2.1.) Interprétation au niveau des stations

Les proportions de stations pour lesquelles ces relations sont statistiquement acceptables sont indiquées dans le tableau 2.

* Nous constatons qu'il existe une corrélation entre COD et **DBO₅** dans 35 % des cas seulement pour la globalité du réseau, mais que dans le bassin de la Sarre cette corrélation est statistiquement acceptable pour la moitié des stations.

* Par contre, les relations liant le COD à **la DCO** sont significatives dans plus de 60 % des cas. Cette corrélation est statistiquement acceptable pour 95 % des stations sur le bassin de la Sarre et du Rhin mais beaucoup moins évidente sur le bassin de la Moselle où elle n'est acceptée que pour environ 25% des stations.

* Les **MO_x** présentent toujours une situation un peu intermédiaire entre **DBO** et **DCO**, mais la relation entre COD et **MO_x** reste bien meilleur que pour la **DBO** puisqu'elle est acceptée dans 58% des cas. Les **MO_x** mettent donc en lumière presque autant de liaisons que la **DCO**. Le BCEOM(95) en a donc conclu que la **DBO₅** dont le poids est double dans le calcul des **Mox** "n'apporte presque rien", ce que nous confirmera la régression multiple pas à pas.

* Les relations entre COD et **Nkj** sont moins évidentes; elles ne sont acceptées que pour 22% des stations. Nous remarquons que c'est toujours sur le bassin de la Moselle qu'apparaît le moins de relations.

* **Les matières en suspension** sont aussi bien corrélées au COD que la **DBO₅** (35% des cas). Le bassin de la Sarre met encore en évidence beaucoup de relations (60% des stations).

* En ce qui concerne le débit, nous pouvons constater que le rapport **Q/Qm** est très peu corrélé au COD (14% de relations acceptables). On aurait pu espérer qu'en divisant le débit par le débit moyen, ce paramètre soit un peu mieux corrélé puisque l'amplitude des valeurs se trouve ainsi réduite, mais ce ne fut pas le cas. Le BCEOM(95) avait observé une légère amélioration de ces relations en passant aux régressions logarithmiques mais ceci n'a pas apparue ici.

* Enfin, sachant qu'il existait bien des relations entre le COD et les tests de dégradation organique, il semblait bien approprié d'étudier les corrélations éventuelles avec le rapport **DBO/DCO** et avec **l'azote organique (=NKj-NH4)**.

Les résultats indiquent toutefois qu'il existe peu de relation avec l'azote organique (corrélation acceptée pour 19 % des stations seulement). Cependant, nous venons de voir que la corrélation entre COD et **NKj** n'apparaît elle-même que pour 23 % des stations; nous en déduisons donc que cette corrélation entre COD et **NKj** est essentiellement due à l'azote organique (pour "86,4 %") alors que l'azote ammoniacal n'apporte que "13,6 %" d'amélioration à cette relation).

Tableau 3.1

Tableau 3

Résultats par bassin versant des régressions simples sur échantillons exhaustifs

Ensemble du Bassin Rhin-Meuse	nombre de couples de mesures	r critique	F critique	Coefficient		r constaté	jugement sur r	F constaté	jugement sur F	jugement global de la corrélation linéaire	Coefficient		r constaté	jugement sur r	F constaté	jugement sur F	jugement global de la corrélation logarithmique
				"A"	"B"						"L"	"K"					
		relations COD = f(DBO5)			COD = A x DBO5 + B						COD = K x L ^{DBO5}						
Bassin de la Meuse	708	0,12	3,93	0,6507	2,6350	0,48	acceptable	206,01	acceptable	ACCEPTEE	1,110	2,749	0,43	acceptable	155,64	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Moselle (y compris la Meurthe, sans la Sarre)	1075	0,11	3,93	0,2381	3,0709	0,55	acceptable	457,32	acceptable	ACCEPTEE	1,037	3,006	0,37	acceptable	170,83	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de la Meurthe	288	0,14	3,94	0,4263	1,9644	0,44	acceptable	86,52	acceptable	ACCEPTEE	1,129	1,985	0,44	acceptable	70,10	acceptable	ACCEPTEE
Bassin du Rhin (y compris l'III, sans la Moselle, ni la Sarre)	873	0,11	3,93	0,5347	1,0884	0,63	acceptable	577,58	acceptable	ACCEPTEE	1,132	1,738	0,61	acceptable	513,45	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de l'III	525	0,12	3,94	0,6359	1,0860	0,63	acceptable	338,37	acceptable	ACCEPTEE	1,119	1,805	0,62	acceptable	324,86	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Sarre	276	0,14	3,94	0,4877	2,5537	0,61	acceptable	160,32	acceptable	ACCEPTEE	1,105	2,738	0,56	acceptable	126,02	acceptable	ACCEPTEE
Ensemble du Bassin	2932	0,09	3,92	0,3292	2,7887	0,47	acceptable	834,36	acceptable	ACCEPTEE	1,059	2,767	0,38	acceptable	508,34	acceptable	ACCEPTEE
		relations COD = f(DCO)			COD = A x DCO + B						COD = K x L ^{DCO}						
Bassin de la Meuse	708	0,12	3,93	0,2846	0,4918	0,87	acceptable	2216,16	acceptable	ACCEPTEE	1,048	1,972	0,74	acceptable	870,42	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Moselle (y compris la Meurthe, sans la Sarre)	1075	0,11	3,93	0,1268	1,8662	0,69	acceptable	982,17	acceptable	ACCEPTEE	1,024	2,259	0,57	acceptable	526,81	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de la Meurthe	288	0,14	3,94	0,1423	1,0444	0,68	acceptable	245,89	acceptable	ACCEPTEE	1,041	1,531	0,68	acceptable	260,18	acceptable	ACCEPTEE
Bassin du Rhin (y compris l'III, sans la Moselle, ni la Sarre)	873	0,11	3,93	0,2396	0,7574	0,88	acceptable	3118,28	acceptable	ACCEPTEE	1,050	1,716	0,74	acceptable	1084,56	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de l'III	525	0,12	3,94	0,2340	0,8255	0,88	acceptable	1782,12	acceptable	ACCEPTEE	1,043	1,833	0,74	acceptable	643,81	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Sarre	276	0,14	3,94	0,2912	0,4515	0,83	acceptable	1734,58	acceptable	ACCEPTEE	1,084	1,718	0,69	acceptable	1083,54	acceptable	ACCEPTEE
Ensemble du Bassin	2932	0,09	3,92	0,1655	1,3102	0,78	acceptable	4005,48	acceptable	ACCEPTEE	1,035	2,089	0,66	acceptable	2308,13	acceptable	ACCEPTEE
		relations COD = f(NK)			COD = A x NK + B						COD = K x L ^{NK}						
Bassin de la Meuse	708	0,12	3,93	0,4480	4,5130	0,27	acceptable	57,41	acceptable	ACCEPTEE	1,082	3,782	0,25	acceptable	47,13	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Moselle (y compris la Meurthe, sans la Sarre)	1075	0,11	3,93	0,9381	3,1338	0,58	acceptable	546,50	acceptable	ACCEPTEE	1,133	3,042	0,39	acceptable	188,88	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de la Meurthe	288	0,14	3,94	0,5910	2,7348	0,30	acceptable	27,30	acceptable	ACCEPTEE	1,195	2,454	0,32	acceptable	31,60	acceptable	ACCEPTEE
Bassin du Rhin (y compris l'III, sans la Moselle, ni la Sarre)	873	0,11	3,93	0,6762	2,1610	0,45	acceptable	228,50	acceptable	ACCEPTEE	1,188	2,159	0,50	acceptable	295,38	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de l'III	525	0,12	3,94	0,6211	2,3280	0,42	acceptable	114,46	acceptable	ACCEPTEE	1,164	2,278	0,49	acceptable	193,21	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Sarre	276	0,14	3,94	0,4409	3,6028	0,55	acceptable	119,15	acceptable	ACCEPTEE	1,084	3,602	0,46	acceptable	71,55	acceptable	ACCEPTEE
Ensemble du Bassin	2932	0,09	3,92	0,8018	3,2725	0,41	acceptable	589,57	acceptable	ACCEPTEE	1,116	2,995	0,35	acceptable	405,68	acceptable	ACCEPTEE
		relations COD = f(MoST)			COD = A x MoST + B						COD = K x L ^{MoST}						
Bassin de la Meuse	708	0,12	3,93	0,0461	4,3348	0,28	acceptable	59,80	acceptable	ACCEPTEE	1,008	3,662	0,26	acceptable	51,80	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Moselle (y compris la Meurthe, sans la Sarre)	1075	0,11	3,93	0,0311	3,3893	0,31	acceptable	111,85	acceptable	ACCEPTEE	1,007	3,017	0,33	acceptable	128,48	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de la Meurthe	288	0,14	3,94	0,0389	2,5661	0,58	acceptable	130,77	acceptable	ACCEPTEE	1,009	2,420	0,48	acceptable	65,23	acceptable	ACCEPTEE
Bassin du Rhin (y compris l'III, sans la Moselle, ni la Sarre)	873	0,11	3,93	0,0058	2,8888	0,19	acceptable	32,77	acceptable	ACCEPTEE	1,002	2,603	0,25	acceptable	59,20	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de l'III	525	0,12	3,94	0,0046	3,0222	0,16	acceptable	13,66	acceptable	ACCEPTEE	1,001	2,676	0,24	acceptable	32,24	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Sarre	276	0,14	3,94	0,0158	4,2243	0,37	acceptable	43,06	acceptable	ACCEPTEE	1,003	3,880	0,34	acceptable	36,67	acceptable	ACCEPTEE
Ensemble du Bassin	2932	0,09	3,92	0,0113	3,7758	0,18	acceptable	95,32	acceptable	ACCEPTEE	1,003	3,235	0,21	acceptable	129,88	acceptable	ACCEPTEE
		relations COD = f(MOX)			COD = A x MOX + B						COD = K x L ^{MOX}						
Bassin de la Meuse	708	0,12	3,93	0,5663	0,8155	0,80	acceptable	1223,95	acceptable	ACCEPTEE	1,099	1,897	0,69	acceptable	628,68	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Moselle (y compris la Meurthe, sans la Sarre)	1075	0,11	3,93	0,2083	2,2038	0,66	acceptable	828,34	acceptable	ACCEPTEE	1,037	2,545	0,51	acceptable	373,05	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de la Meurthe	288	0,14	3,94	0,3206	0,9660	0,67	acceptable	228,55	acceptable	ACCEPTEE	1,095	1,497	0,67	acceptable	233,23	acceptable	ACCEPTEE
Bassin du Rhin (y compris l'III, sans la Moselle, ni la Sarre)	873	0,11	3,93	0,4364	0,6006	0,83	acceptable	1952,18	acceptable	ACCEPTEE	1,097	1,628	0,73	acceptable	1007,24	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de l'III	525	0,12	3,94	0,4258	0,6478	0,82	acceptable	1098,20	acceptable	ACCEPTEE	1,084	1,736	0,73	acceptable	600,87	acceptable	ACCEPTEE
Bassin de la Sarre	276	0,14	3,94	0,5105	0,7421	0,87	acceptable	878,83	acceptable	ACCEPTEE	1,114	1,848	0,83	acceptable	598,85	acceptable	ACCEPTEE
Ensemble du Bassin	2932	0,09	3,92	0,3221	1,6544	0,69	acceptable	2892,14	acceptable	ACCEPTEE	1,061	2,225	0,59	acceptable	1585,69	acceptable	ACCEPTEE
		relations COD = f(Q/m)			COD = A x L ^{Q/m} + B						COD = K x L ^{Q/m}						
Bassin de la Meuse	707	0,12	3,93	-0,1059	5,1878	0,09	refusé	4,29	acceptable	REFUSEE	0,994	4,216	0,02	refusé	0,37	refusé	REFUSEE
Bassin de la Moselle (y compris la Meurthe, sans la Sarre)	1067	0,11	3,93	-0,0081	3,9130	0,01	refusé	0,10	refusé	REFUSEE	1,011	3,373	0,05	refusé	3,00	refusé	REFUSEE
dont Bassin de la Meurthe	286	0,14	3,94	0,1675	3,0213	0,18	acceptable	9,34	acceptable	ACCEPTEE	1,066	2,839	0,24	acceptable	17,80	acceptable	ACCEPTEE
Bassin du Rhin (y compris l'III, sans la Moselle, ni la Sarre)	872	0,11	3,93	-0,0609	3,1037	0,16	acceptable	21,92	acceptable	ACCEPTEE	0,974	2,788	0,21	acceptable	39,96	acceptable	ACCEPTEE
dont Bassin de l'III	524	0,12	3,94	-0,1283	3,2724	0,12	refusé	7,60	acceptable	REFUSEE	0,976	2,850	0,10	refusé	5,81	acceptable	REFUSEE
Bassin de la Sarre	261	0,15	3,94	-0,0080	4,5976	0,01	refusé	0,02	refusé	REFUSEE	1,008	4,114	0,04	refusé	0,40	refusé	REFUSEE
Ensemble du Bassin	2907	0,09	3,92	-0,0722	4,0598	0,10	acceptable	31,35	acceptable	ACCEPTEE	0,983	3,468	0,12	acceptable	39,53	acceptable	ACCEPTEE

De même, aucune relation intéressante n'apparaît entre le COD et le rapport DBO/DCO. Il faut préciser qu'il aurait été plus judicieux d'utiliser le rapport DCO/DBO, généralement considéré comme l'indice de biodégradabilité en matière organique.

En résumé, nous aboutissons aux mêmes conclusions que le BCEOM(95):

- Les oxydations fortes (DCO) sont bien mieux corrélées au COD que les oxydations biochimiques (DBO₅). Nous en déduisons que la concentration en COD est liée à des phénomènes physico-éco-biochimiques (BCEOM, 1995), la cinétique de dégradation des composés organiques étant plus ou moins rapide selon leur nature plutôt labile ou réfractaire.
- Les relations sont plutôt de type linéaire que logarithmique. Le fait de travailler sur les échantillons complets fixés aux seuils de sensibilité (Tableau 2) ou sur les échantillons amputés des valeurs inférieures aux seuils ne fait pas apparaître, au niveau des stations, plus ou moins de relations significatives.

4.2.2.) Interprétation au niveau du réseau hydrographique

4.2.2.1.) Prise en compte des échantillons sans exclusion d'individus

(cf. Annexe 3)

a) Relation $COD = A \times DBO_5 + B$

Sur l'ensemble du bassin Rhin-Meuse, on établit la relation acceptable:

en 1994: $COD = 0,33 DBO_5 + 2,79$ (avec $r = 0,47$ et $n = 2932$ couples)
en 1993: $COD = 0,20 DBO_5 + 3,15$ (avec $r = 0,51$ et $n = 2572$ couples)

Une relation similaire, mais moins significative peut être obtenue par régression logarithmique ($r = 0,38$ à l'échelle du bassin).

Ces relations peuvent être mise en évidence pour chaque réseau hydrographique avec généralement un coefficient de corrélation un peu meilleur (cf. Tableau 3).

Toutefois, le BCEOM(95) rappelle que des réserves doivent être émises sur les valeurs numériques de ces équations:

- La fixation d'un seuil de 2 mg/l pour les faibles valeurs de DBO₅ peut influencer sur la relation puisque ce seuil est du même ordre de grandeur que la constante B. L'impact de l'imposition d'un seuil sera étudié dans le paragraphe 4.2.3.2 suivant.
- La valeur de la constante B laisserait supposer que la teneur en COD ne peut être inférieure à une certaine valeur. Or cette valeur de 2,8 sur l'ensemble du bassin Rhin-Meuse est inexacte puisque 33,5 % des mesures de COD sont inférieures à ce seuil.

Il semblerait donc que cette équation soit bien adaptée aux valeurs élevées, mais il reste à vérifier qu'elle ne devient pas trop approximative pour des valeurs faibles (paragraphe 4.2.3.2)

b) Relation $COD = A \times DCO + B$

Sur l'ensemble du bassin Rhin-Meuse, on établit une régression linéaire très acceptable:
en 1994: $COD = 0,18 DCO + 1,31$ avec $r = 0,76$ et $n = 2932$ échantillons
en 1993: $COD = 0,11 DCO + 2,20$ avec $r = 0,68$ et $n = 2572$ échantillons.

Les régressions linéaires et logarithmiques pour chaque réseau hydrographique sont détaillées dans le tableau 3.

Les régressions logarithmiques sont encore moins significatives que les linéaires puisque pour le bassin complet, $r = 0,66$.

La répartition des coefficients A et B semble cette fois plus homogène que pour la DBO_5 , mais des réserves doivent toujours être prises, notamment au niveau de la valeur encore élevée de la constante B; cette constante impliquerait une teneur en COD d'au moins $1,31 \text{ mg/l}$ en permanence ce qui est effectivement exacte dans $95,7\%$ des prélèvements.

c) Relation $COD = A \times MOx + B$

Pour l'ensemble du réseau, on obtient l'équation:
en 1994, $COD = 0,32 MOx + 1,65$ avec $r = 0,69$ et $n = 2932$ couples
en 1993, $COD = 0,20 MOx + 2$

Cette relation est tout à fait acceptable; le coefficient de corrélation est intermédiaire entre celui de la DBO_5 et celui de la DCO. Ceci semble confirmer que (BCEOM,1995) le flou inexplicé de ces relations est lié à la partie labile de la matière organique (puisque cette fraction labile est proportionnellement plus importante dans la DBO_5 que dans la DCO) et que ce flou est aussi lié au biais introduit par la fixation de seuils minima.

Le détail de ces régressions par bassin versant est indiqué dans le tableau 3.

d) Relation entre le $COD = A \times NKj + B$

Sur l'ensemble des données RNB, la régression linéaire est la suivante:
en 1994, $COD = 0,60 NKj + 3,27$ avec $r = 0,41$ et $n = 2932$ échantillons
en 1993, $COD = 0,56 NKj + 3,06$ avec $r = 0,49$ et $n = 2573$ échantillons

Pour les différentes rivières, ces relations sont données dans le tableau 3. Les relations obtenues par régressions logarithmiques sont moins fines que les linéaires.

Des différences significatives apparaissent entre réseaux hydrographiques:

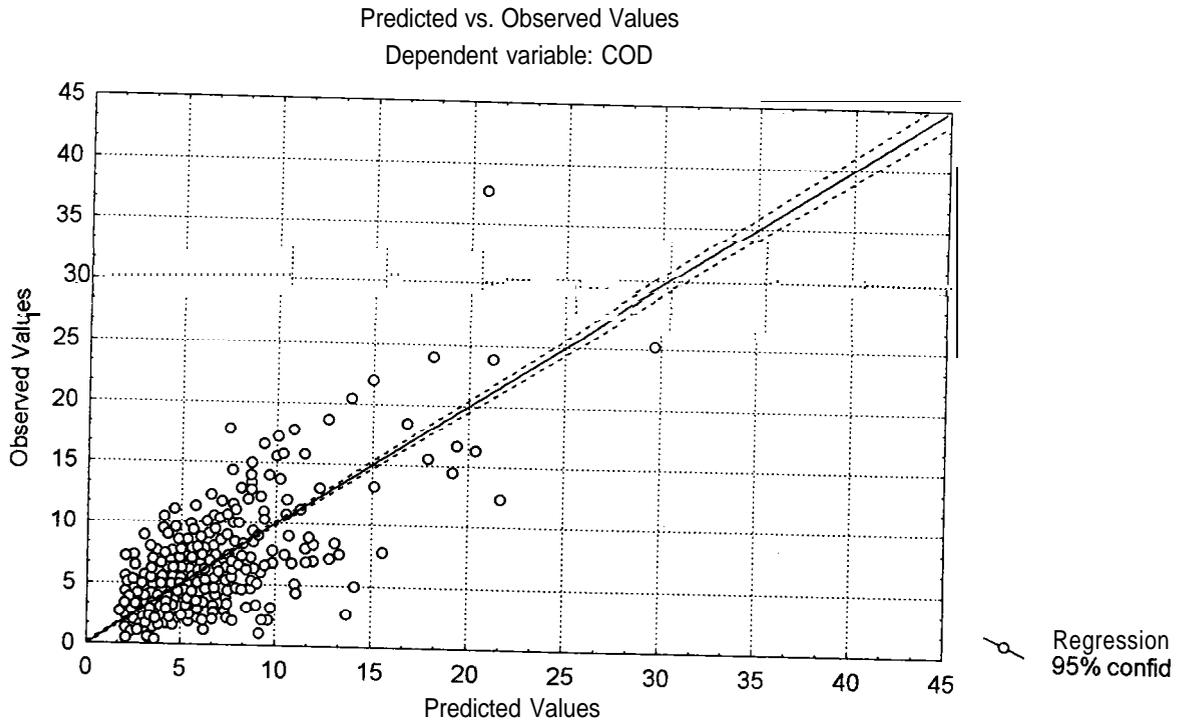
Le bassin de la Moselle et celui du Rhin dans une moindre mesure montrent des pentes A assez fortes, ce qui signifie (BCEOM,95) un poids important du rôle de l'azote dans la teneur en COD.

A l'inverse, pour la Meuse, la constante ($=4,5$) est prédominante, ce qui indique un fort reliquat de COD quelle que soit la valeur de NKj ; or il se trouve que dans 54% des stations de la Meuse ce reliquat de COD est inférieur à $4,5 \text{ mg/l}$.

En fait ceci confirme ce que nous avons déjà mis en évidence dans le paragraphe 4.2.1; la relation entre COD et NKj dépend de la nature de l'azote mesuré sous NKj : Cette corrélation sera d'autant plus précise et acceptable que la teneur en azote organique mesurée sous NKj

Droite de régression:
Valeurs de COD observées = f°(Valeurs de COD prédites*)

*Il s'agit des valeurs de COD prédites par la droite de régression COD = f (DCO, MeST, NKj, DBO5) obtenue pour l'ensemble des données du bassin Rhin-Meuse.



sera importante par rapport à l'azote ammoniacal. Une part importante d'azote ammoniacale efface les liens, comme c'est probablement le cas en Meuse.

e) Relation entre le COD et les MeST

Une régression linéaire peu être acceptée pour l'ensemble du bassin Rhin-Meuse, mais le coefficient de corrélation est très faible:

en 1994, $COD = 0,011 \text{ MeST} + 3,78$ avec $r = 0,18$ et $n = 2932$ échantillons
 en 1993, $COD = 0,006 \text{ MeST} + 3,8$ avec $r = 0,26$ et $n = 2574$ échantillons.

Il apparaît donc, ne serait ce qu'en comparant ces 2 équations, qu'une relation globale sur l'ensemble du bassin ne présente aucun intérêt numérique. Elles nous indiquent que le lien avec les matières en suspension est très variable puisqu'il dépend de la nature plus ou moins organique de ces matières en suspension. Nous pouvons également remarquer que ces 2 équations donnent une même constante B qui correspond en fait à peu près à la moyenne de COD sur l'ensemble des données (moyenne de 3,99 mg/l en 1994).

Nous pouvons observer deux grandes tendances au niveau des réseaux hydrographiques:

- Les rivières orientales (bassin du Rhin) présentent de moins bonnes corrélations entre COD et MeST. Ces matières en suspension conditionnent peu le COD puisqu'elles sont essentiellement minérales par érosion torrentielle des Vosges principalement (BCEOM,95).
- A l'inverse, pour les rivières du versant occidental (Moselle, Meurthe) des relations un peu plus significatives apparaissent puisque les MeST sont beaucoup plus organiques (par reprise des dépôts lors des changements de régimes ou par pollution organique) (BCEOM,95).

Remarque: Les coefficients de corrélations obtenus en réalisant les régressions logarithmiques sont parfois légèrement meilleurs ($r = 0,21$ pour la totalité des données), mais la finesse de ces relations reste très faible (cf. Tableau 3).

f) Relation entre le COD et Q/Qm

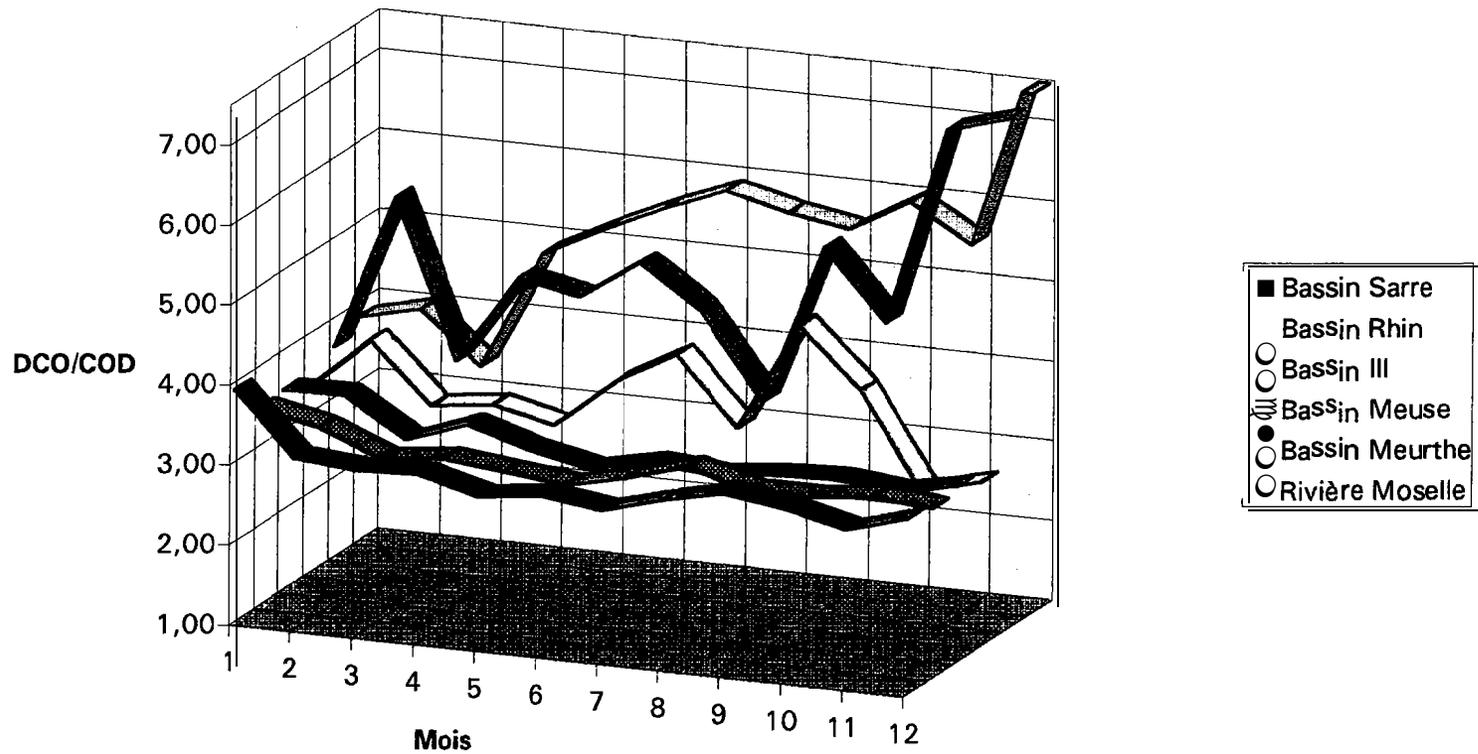
Sur l'ensemble du bassin Rhin-Meuse une relation statistiquement acceptable peut être obtenue, mais le coefficient de corrélation r observé est de 0,10 alors que le r critique est de 0,09 (donc juste à la limite d'acceptabilité):

$$COD = -0,07 \times (Q/Qm) + 4,1$$

La valeur de la constante B correspond à peu près à la moyenne globale du COD (3,99mg/l). Cette équation implique que plus le débit est important, plus la concentration en COD a tendance à être faible. Cependant ceci n'est pas du tout évident puisque bien souvent les crues remobilisent les dépôts organiques en marge du lit ce qui s'accompagne alors d'une nette augmentation du COD.

A l'échelle des réseaux hydrographiques, seuls les bassins du Rhin et de la Meurthe permettent d'obtenir une relation significative. Sur ces 2 bassins, ainsi que sur le Bassin de la Moselle et de la Sarre, les relations sont un peu meilleures avec une régression de type logarithmique:

valeur de r	en régression linéaire	en régression simple
Bassin du Rhin	0,16	0,21
Bassin de la Meurthe	0,18	0,24

Variation du rapport moyen $\overline{DCO}/\overline{COD}$ au cours de l'année

g) Relation entre le COD et le rapport DBO₅/DCO

Ces relations sont mieux définies en régression logarithmique ($r = 0,36$ pour l'ensemble du bassin Rhin-Meuse) qu'en régression linéaire ($r = 0,29$ pour l'ensemble Rhin-Meuse):

$$\begin{array}{ll} \text{COD} = 5,13 \times 0,24^{(DBO/DCO)} & \text{avec } r = 0,36 \text{ et } n = 2932 \text{ échantillons} \\ \text{ou } \text{COD} = -5,20 \times (DBO/DCO) + 5,49 & \text{avec } r = 0,29 \text{ et } n = 2932 \text{ échantillons.} \end{array}$$

Même si cette relation n'est vraiment pas très fine, elle montre tout de même que plus le rapport DBO₅/DCO est grand (donc DCO/DBO₅ petit) plus la concentration en COD est faible. Ceci semble tout à fait logique puisqu'un rapport DCO/DBO₅ faible implique une grande biodégradabilité; dans ce cas la proportion de COD labile est faible par rapport à la proportion de COD réfractaire. La quantité de COD serait alors maximale lorsque la biodégradabilité est la plus faible (DBO₅/DCO Erreur! Signet non défini. 0); cette quantité maximale de COD serait alors de 5,49 (= constante B). Or il se trouve que dans 82 % des cas la mesure de COD est effectivement inférieure à 5,49. Lorsque le COD est supérieur à cette constante, le rapport DBO/DCO est en moyenne de 0,04 (soit DCO/DBO = 25).

h) Relation entre le COD et le pH

On ne s'attendait pas à trouver de corrélation entre le COD et le pH puisque les mesures de pH varient dans une gamme de mesures bien moins large que le COD (pH de 4,7 à 9,6).

Pourtant une relation peut statistiquement être acceptée entre le COD et le pH au niveau de l'ensemble du bassin Rhin-Meuse (avec $r = 0,20$) alors qu'il n'existe aucun lien particulier entre ces 2 paramètres.

i) Relation entre le COD et Norg (NKj-NH₄)

La relation statistiquement acceptable obtenue sur l'ensemble du bassin est la suivante:
 $\text{COD} = 0,80 \times (\text{NKj-NH}_4) + 3,32$ avec $r = 0,29$ et $n = 2932$ échantillons.

Cette relation présente peu d'intérêt au niveau numérique car la corrélation est faible; cependant elle confirme ce que nous avons déjà vu auparavant: L'azote organique explique l'essentiel de la corrélation rencontrée avec NKj (pour laquelle r était de 0,41) et l'azote ammoniacal apporte donc qu'une légère amélioration à cette corrélation COD/NKj.

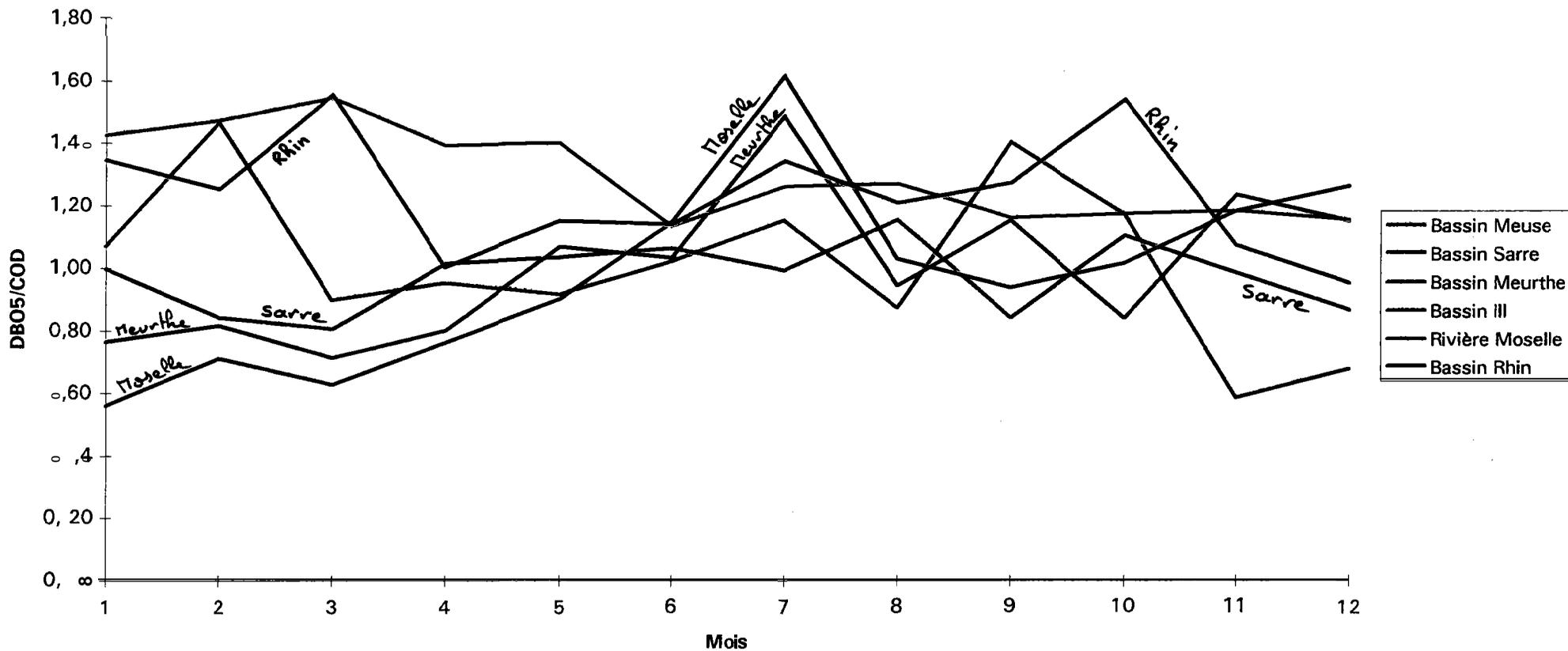
4.2.2.2.) Prise en compte des échantillons amputés

a) Régressions simples sur échantillons amputés des valeurs inférieures aux seuils

Nous ne pouvons pas ignorer les valeurs inférieures aux seuils de détermination analytique dans cette étude des corrélations puisqu'elles représentent une part importante des données: 60% des mesures (RNB94) de DBO₅ sont inférieures ou égales à 3 mg/l et 80 % des valeurs de DCO sont inférieures ou égales à 20 mg/l (seuils de classe de qualité 1A pour les 2 paramètres) (cf. Histogrammes de répartition de ces 2 paramètres, face à p.7 à 9).

Toutefois, pour évaluer l'impact sur les régressions précédentes de la fixation de ces seuils pour les valeurs inférieures à ces limites de détection (pour les paramètres DBO₅, DCO,

Variation du rapport DBO5/COD au cours de l'année



MeST), les régressions ont été **recalculées** à partir des échantillons réduits (élimination des mesures transcrites par un nombre négatif) (cf. annexe 7).

Le tableau 2 (bis) montre que la non prise en compte des valeurs basses figées aux seuils ne permet pas d'augmenter le nombre de stations pour lesquelles une relation acceptable apparaît (comparer au tableau 2).

A l'échelle des bassins versants, de petites modifications existent au niveau des coefficients des droites de régression: ces modifications vont logiquement dans le sens d'une légère diminution de la pente de la droite et d'une augmentation de la constante B. Toutefois, l'incidence est très faible au point que l'on peut affirmer (**BCEOM,95**) que la fixation du seuil n'entraîne pas de biais notable.

b) Régressions simples sur échantillons amputés des valeurs inférieures aux seuils et des valeurs de COD les plus fortes

Pour lever les incertitudes liées au poids excessif des valeurs extrêmes atypiques, le BCEOM(95) ampute encore en plus les échantillons de toutes les mesures pour lesquelles la valeur du COD se révèle supérieure à la moyenne des mesures réalisées sur le Bassin Rhin-Meuse (soit 4 mg/l en 1994 et en 1993).

Le détail des résultats est présenté en annexe 8. Les échantillons se trouvant très réduits par l'élimination de toutes ces mesures, il n'était plus possible de calculer les régressions pour chaque station (effectifs devenant insuffisants). Les corrélations ont donc été établies par lot RNB et par bassin versant.

Les résultats montrent qu'en ne prenant en compte que les rivières peu polluées (valeurs de COD < 4 mg/l), les relations obtenues deviennent moins nettes (coefficients r plus faibles). Ainsi à partir des échantillons amputés, les relations entre COD et **DBO₅** et entre COD et **NK_j** ne sont plus statistiquement acceptables à l'échelle du bassin de la Meuse alors qu'elles étaient acceptées en considérant l'ensemble des données de la Meuse.

4.2.2.3.) Conclusion

L'analyse statistique des régressions simples montre qu'il existe bien des relations entre le COD et différents facteurs physico-chimiques. Ces paramètres semblent le mieux **corrélés** au COD dans l'ordre suivant: **DCO > DBO₅ > NK_j > MeST**. Cependant, nous verrons que cet ordre n'est pas aussi évident dans l'étude des régressions multiples.

Il apparaît que les relations linéaires sont généralement mieux adaptées que les régressions logarithmiques, mais leur finesse n'est pas vraiment satisfaisante, notamment en rivière peu polluée.

Le terme constant de chaque équation est toujours relativement élevé, ce qui signifie (**BCEOM.95**) qu'une part non négligeable de la teneur en COD, surtout pour les **valeurs faibles**, dépend de facteurs qui n'ont rien à voir avec la pollution plus ou moins appréhendée par les paramètres explicatifs testés.

La variabilité des équations entre réseaux hydrographiques (cf. annexe 4) prouve que des facteurs climatiques (dont les précipitations qui influent sur l'hydraulicité) et les facteurs édaphiques (substrat, occupation du sol..) interviennent pour beaucoup.

L'importance de la capacité d'autoépuration, de biodégradabilité, a également pu être noté puisqu'elle agit sur les proportions de COD labile et réfractaire.

Grille I: les limites de classe du COD sont fixées d'après la corrélation avec la DCO

Classes	DB05	DCO	COD
1A	0 - 3 mg/l	0 - 20 mg/l	0 - 5.01 mg/l
1B	3 - 5 mg/l	20 - 25 mg/l	5.01 - 5.94
2	5 - 10 mg/l	25 - 40 mg/l	5.94 - 8.71
3	10 - 25 mg/l	40 - 80 mg/l	8,71 - 16,12
HC	> 25 mg/l	> 80 mg/l	> 16.12 mg/l

L'application de cette grille à l'ensemble des 2932 prélèvements conduit au tableau de

concordance suivant :

Effectifs des classes en %											
COD	DB05					COD	DCO				
	1A	1B	2	3	HC		1A	1B	2	3	HC
1A	52,5	18,9	5,5	0,3		1A	71,4	3,9	1,8	0,3	
1B	3,5	3,3	1,5	0,1		1B	6,4	1,3	0,7	0,03	
2	2,8	3,4	2,7	0,7	0,2	2.0	3,5	3,6	2,0	0,6	0,03
3	0,6	1,1		0,4	0,1	3.0	0,4	0,1	2,6	0,6	0,1
HC			0,2	0,3	0,1	HC			0,03	0,3	0,2

Ce tableau de concordance peut se résumer comme suit :

Ecart en classe	DB05	DCO
0	59,4%	75,4%
1	28,4%	18,2%
2	9,9%	5,6%
3	1,4%	0,7%

4.3.) Résultats des régressions multiples

Le calcul des régressions multiples s'est effectué en 2 étapes:

- Nous avons d'abord recherché les régressions multiples en prenant les paramètres DBO_5 , DCO , $MeST$, NK_j , Q/Q_m et le COD comme paramètres dépendants. Cette première étape réalisée pour chaque station nous a permis de faire apparaître les paramètres explicatifs de la régression. (cf. annexes 5 et 6)
- Dans un second temps, les régressions multiples ont été recalculées au niveau de chaque réseau hydrographique en ne retenant que les paramètres explicatifs (cf. annexe 9).

Les résultats de l'annexe 7 (régression linéaire) et de l'annexe 8 (régression multiple) montrent qu'il est illusoire de vouloir établir des relations à l'échelle de chaque station, compte tenu du faible nombre de données.

Par contre des relations acceptables tenant compte de plusieurs paramètres explicatifs ont pu être mis en évidence au niveau des réseaux hydrographiques (Annexe 9).

En régression multiple linéaire, quatre paramètres peuvent intervenir de façon explicative mais jamais simultanément; ce sont , dans l'ordre de fréquence d'apparition, la DCO , NK_j , $MeST$, DBO_5 .

L'équation globale obtenue pour le Bassin Rhin-Meuse ne fait intervenir que 2 paramètres explicatifs: la DCO et NK_j :

$$COD = 0,176 DCO + 0,136 NK_j + 1.291 \text{ avec } r = 0,76 \text{ et } n = 2932 \text{ échantillons.}$$

En régression multiple logarithmique, les 5 paramètres peuvent intervenir de façon significative; leur fréquence d'apparition est : $DCO > NK_j > MeST > DBO_5 > Q/Q_m$.

On observe même pour le bassin de la Meurthe que les 5 paramètres sont simultanément explicatifs.

Pour le bassin Rhin-Meuse, cette fois-ci 3 paramètres s'avèrent être explicatifs dans l'annexe 8, mais en recalculant la régression avec ces 3 paramètres uniquement, la signification des $MeST$ n'est plus suffisante, il ne reste donc plus que DCO et NK_j .

Il apparaît donc pour les régressions multiples que d'avantage de paramètres peuvent être pris simultanément en compte en régression logarithmique; ces régressions tiennent d'ailleurs mieux compte des valeurs extrêmes. Cependant, pour chaque bassin versant, le coefficient de corrélation reste meilleur pour les régressions linéaires. Pour les relations globales sur l'ensemble du bassin Rhin-Meuse: $r = 0,76$ en linéaire et $r = 0,67$ en logarithmique.

Pour la relation linéaire établie sur l'ensemble du bassin Rhin-Meuse, la constante est de 1,3. Cette valeur représente le reliquat de COD dont l'apparition ne coïncide pas directement avec les phénomènes pour lesquels les autres paramètres explicatifs sont indicateurs (en gros la pollution organique classique et azotée) ($BCEOM,95$). Cela peut signifier que le COD pourrait être un traceur plus fin que les paramètres classiques de phénomènes qu'il reste à identifier plus précisément.

Grille II: les limites de classe du COD sont fixées d'après la corrélation avec la DBO5.

classes	DBO5	DCO	COD
1A	0 - 3 mg/l	0 - 20 mg/l	0 - 3.77 mg/l
1B	3 - 5 mg/l	20 - 25 mg/l	3.77 - 4.43
2	5 - 10 mg/l	25 - 40 mg/l	4.43 - 6.07
3	10 - 25 mg/l	40 - 80 mg/l	6.07 - 11.00
HC	> 25 mg/l	> 80 mg/l	> 11 mg/l

L' application de cette grille à l'ensemble des 2932 prélèvements conduit au tableau de concordance suivant :

Effectifs des classes en %											
COD	DBO5					COD	DCO				
	1A	1B	2	3	HC		1A	1B	2	3	HC
1A	43,0	12,3	2,2	0,1		1A	54,6	1,8	1,1	0,2	
1B	5,7	4,2	1,9	0,1		1B	10,4	1,3	0,2	0,0	
2	7,5	5,8	2,9	0,3	0,1	2,0	13,1	2,1	1,2	0,1	0,0
3	3,0	4,3		0,9	0,3	3,0	3,6	3,6	3,5	0,7	0,1
HC	0,1	0,1	1,4	0,4	0,1	HC	0,0	0,0	1,1	0,8	0,3

Ce tableau de concordance peut se résumer comme suit :

Ecart en classe	DBO5	DCO
0	51.2%	58.1%
1	26.8%	19,%
2	15,6%	19,%
3	3.3%	3.9%

* Méthode STEPWISE ascendant:

Cette analyse supplémentaire a été réalisée sur le Bassin du Rhin et l'ensemble du bassin Rhin-Meuse; il s'agit d'une **régression multiple linéaire réalisée pas à pas** (méthode STEPWISE du logiciel STATGRAPHICS). Cette méthode permet d'obtenir la meilleure régression entre la variable expliquée COD et 1 puis 2, 3 et 4 variables explicatives. C'est toujours le paramètre qui apporte la meilleure corrélation qui sort avant les suivants.

Pour le bassin du Rhin nous obtenons successivement les corrélations suivantes:

$$\text{COD} = 0,7574 + 0,2396 \text{ DCO} \quad r_{\text{adj}}^2 = 0,7814$$

$$\text{COD} = 0,5852 + 0,2811 \text{ DCO} - 0,0092 \text{ MeST} \quad r_{\text{adj}}^2 = 0,8570$$

$$\text{COD} = 0,4765 + 0,2678 \text{ DCO} - 0,0092 \text{ MeST} + 0,1832 \text{ Nkj} \quad r_{\text{adj}}^2 = 0,8699$$

La meilleure corrélation possible pour le bassin du Rhin est :

$$\text{COD} = 0,560 + 0,281 \text{ DCO} - 0,009 \text{ MeST} + 0,219 \text{ Nkj} - 0,074 \text{ DBO}_5 \quad \text{avec } r_{\text{adj}}^2 = 0,8716 \\ \text{et } N = 873 \text{ échantillons}$$

Les résultats des régressions multiples pas à pas indiquent qu'il existe une bonne corrélation entre le COD et la DCO, mais que par contre le COD a peu d'affinité avec la DBO_5 . En effet, l'amélioration du coefficient de corrélation en ajoutant successivement chaque paramètre se fait dans l'ordre: DCO, Nkj, **MeST**, puis seulement la DBO_5 qui n'apporte d'ailleurs presque rien. Ainsi la faible corrélation qui apparaissait entre le COD et la DBO_5 en régression simple est essentiellement due au fait que la DBO_5 est elle même liée à la DCO.

Cette régression pas à pas fut également appliquée à l'ensemble du bassin Rhin-Meuse, la meilleure relation possible est alors:

$$\text{COD} = 1,298 + 0,206 \text{ DCO} - 0,144 \text{ DBO}_5 + 0,224 \text{ Nkj} - 0,002 \text{ MeST} \quad \text{avec } r_{\text{adj}}^2 = 0,6022 \\ \text{et } N = 2908 \text{ échantillons}$$

La répartition des valeurs de COD observées a été reportée sur la droite de régression:

$\text{COD}_{\text{obs}} = f^{\circ}(\text{COD}_{\text{prédit}})$ dont le coefficient de corrélation est heureusement de 1 (cf. graphe face à p. 15)

4.4.) Conclusion

Le COD est un paramètre intégrateur performant pour caractériser des problèmes de pollutions organiques ou azotées, en présence desquels sa valeur augmente sensiblement (BCEOM,95).

Toujours bien corrélé à la DCO, le COD est en fait très peu corrélé à la DBO_5 contrairement à ce que laissent apparaître les résultats des régressions simples. Les régressions multiples ont en effet montré que cette relation entre COD et DBO_5 est inexistante si le paramètre DCO est déjà pris en compte.

Grille III: les limites de classe du COD sont calculées en réalisant la moyenne géométrique des limites COD des grilles I et II.

Classes	DB05	DCO	COD
1A	0 - 3 mg/l	0 - 20 mg/l	0 - 4.35 mg/l
1B	3 - 5 mg/l	20 - 25 mg/l	4.35 - 5.13
2	5 - 10 mg/l	25 - 40 mg/l	5.13 - 7.27
3	10 - 25 mg/l	40 - 80 mg/l	7.27 - 13.32
HC	> 25 mg/l	> 80 mg/l	> 13.32 mg/l

L'application de cette grille à l'ensemble des 2932 prélèvements conduit au tableau de concordance suivant :

Effectifs des classes en %											
COD	DB05					COD	DCO				
	1A	1B	2	3	HC		1A	1B	2	3	HC
1A	48,1	16,0	4,0	0,2		1A	64,0	2,7	1,3	0,2	
1B	4,9	3,1	1,9	0,2	0,1	1B	8,0	1,4	0,6	0,1	0,0
2	5,3	4,8	2,5	0,5	0,1	2,0	8,7	2,7	1,6	0,3	
3	1,1	2,7		0,6	0,2	3,0	1,0	2,1	3,4	0,5	0,1
HC			0,7	0,3	0,1	HC			0,2	0,7	0,3

Ce tableau de concordance peut se résumer comme suit :

Ecart en classe	DB05	DCO
0	54,5%	67,8%
1	25,5%	16,6%
2	13,0%	12,4%
3	1,4%	1,3%

DEUXIEME PARTIE :

VARIATIONS DU COD EN FONCTION DU MOIS DE PRELEVEMENT

L'analyse statistique réalisée dans la première partie de cette étude a montré que les variations du COD sont liées à d'autres phénomènes qu'il reste encore à préciser. Il s'est avéré que l'hydraulicité et par conséquent les précipitations pouvaient énormément perturber les concentrations en COD. D'une manière plus générale les phénomènes climatologiques interviennent sur ce paramètre; c'est donc pour ces raisons que nous pouvons brièvement étudier les variations de ce paramètre au cours d'une année.

1.) Etude des rapports DBO₅/COD et DCO/COD

Ces rapports sont calculés pour chaque mois de prélèvement et pour chaque station. La moyenne de ces rapports est calculée chaque mois pour chaque bassin versant; de même le minimum, le maximum, l'écart-type et la variance sont ainsi déterminés. Ces résultats sont présentés en annexe 10. Les fluctuations annuelles par bassin de ces rapports sont également représentées graphiquement (cf. face à p. 16 et 17).

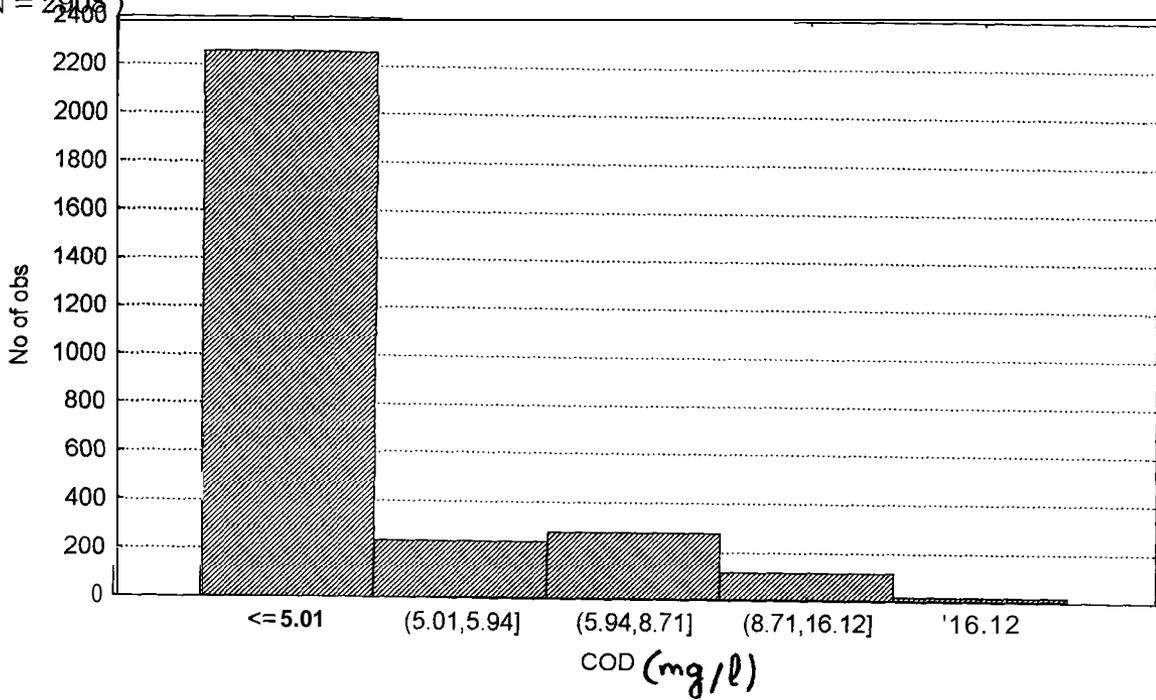
Moyenne DCO/COD	Janvier	Mars	Juin	Août	Octobre
Meurthe	3.63	3.63	5.09	3.52	4.67
Moselle (rivière)	3.80	3.36	5.58	5.68	5.98
Ill	3,50	3.04	2.91	3.01	3.12
Rhin	3.47	3.00	2.92	3.31	3.09
Sarre	3,91	3.06	2.99	3.09	3.15
Meuse	3,34	3.26	3.82	3.39	4.03

Moyenne DBO₅/COD	Janvier	Mars	Juin	Août	Octobre
Meurthe	0.77	0.72	1.03	0.95	0.85
Moselle (rivière)	0.56	0.63	1.15	1.03	1.02
Ill	1,43	0.45	0.26	0.36	0.38
Rhin	1.34	1.55	1.14	1.21	1.54
Sarre	1.00	0.80	1.06	1.15	1.10
Meuse	1,07	0.90	1.02	0.88	1.18

Histogramme n°1:

Répartition des valeurs de COD par classe de qualité*

(N = 2908)



* La grille de qualité du COD n° 1 étant établie à partir de la corrélation $COD = f(DCO)$.

2.) Interprétation de ces fluctuations annuelles

* Nous pouvons constater que le rapport **DBO₅/COD** est relativement constant tout au long de l'année, quel que soit le bassin versant ou le point observé. L'étude de la répartition des valeurs de ce rapport **DBO₅/COD** par station (annexe 10) montre que sa valeur est proche de 1 (ce rapport fluctue entre 0,6 et 1,6 en moyenne) Pourtant nous avons pu voir que le COD pourra difficilement se substituer à la mesure de la **DBO₅**. Ceci apparaît ici au niveau des **écart-types** qui représentent très souvent plus de 50% de la moyenne.

On peut noter une légère tendance à voir ce rapport diminuer en hiver si l'on considère la totalité du bassin Rhin-Meuse, et nous observons des maxima en été. Ceci s'explique par le rôle que peut jouer l'activité biologique (faible en hiver, forte au printemps) dans la dégradation (**DBO₅**) d'une partie de la matière organique présente (COD).

* Pour le rapport **DCO/COD**, les stations se comportent différemment:

le rapport **DCO/COD** est d'environ 3,0 tout au long de l'année pour les bassins de la Sarre, de l'111 et du Rhin. Par contre, le bassin de la Meuse indique des valeurs minimales en hiver (période hors d'activité biologique) et ce rapport augmente en été, puis en octobre (période de crue), avant de redescendre vers une valeur de 3. Les fluctuations du rapport **DCO/COD** sont plus étranges au niveau des bassins de la Moselle et de la Meurthe. En effet, ce rapport a respectivement une valeur de 3,8 et 3,6 en janvier et il se retrouve à plus de 7 en décembre. Selon l'étude **ULP(88)**, le rapport **DCO/COD** varie parallèlement aux variations de **DCO** et semble lié aux variations du régime de débit. Il est possible par exemple que les précipitations d'automne n'aient pas entraîné de crues suffisantes qui permettent la remobilisation des matières organiques stockée sur les bords de la rivière en période d'étiage. Par conséquent, l'augmentation de COD qui suit ces crues d'automne n'a peut-être pas encore eu lieu sur la Moselle et la Meurthe.

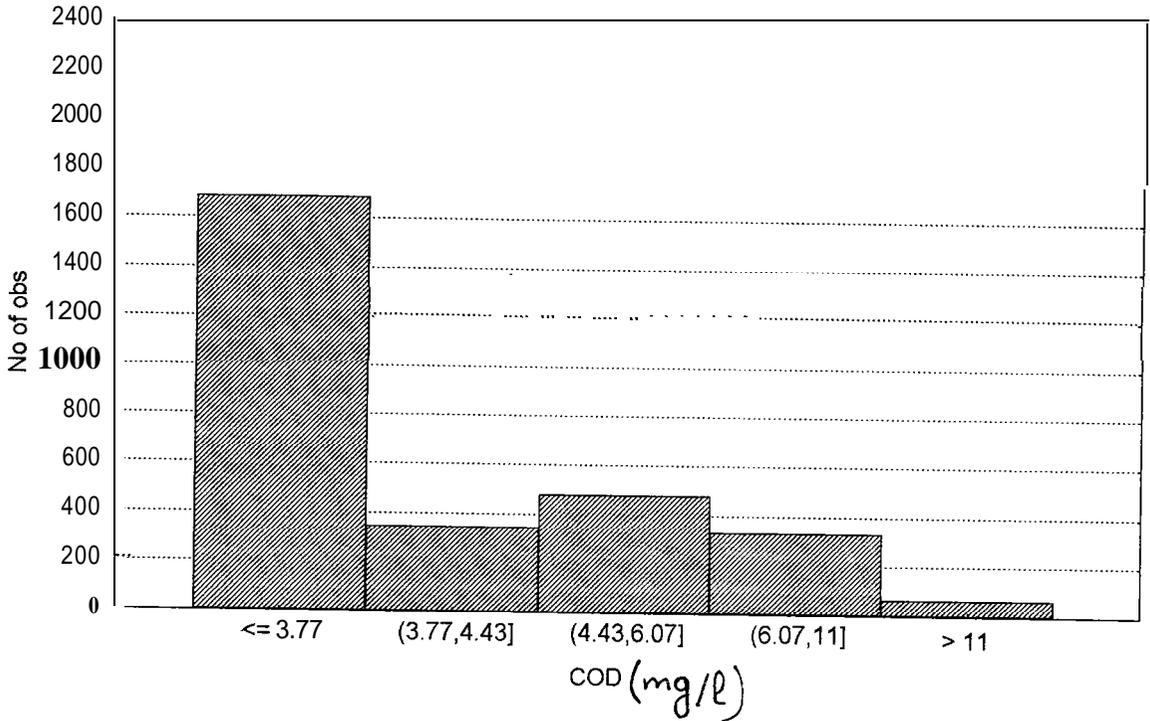
Conclusion:

Ces résultats montrent qu'il est très complexe d'établir une relation de corrélation précise pour le COD qui soit spécifique à chaque station. L'impact des phénomènes climatologiques étant assez important et malheureusement difficile à prévoir.

Histogramme n°2:

Répartition des valeurs de COD par classe de qualité*

(N = 2908)



* La grille de qualité du COD n° II étant établie à partir de la corrélation $COD = f(DB05)$.

TROISIEME PARTIE :
**LA MESURE DU COD, UN PARAMETRE DE DETERMINATION DE LA
QUALITE D'UN COURS D'EAU**

1.) Principe des grilles de qualité

Le principe des classes de qualité est une approche plus fine qui permet tout à la fois de “gommer” les variabilités naturelles de la qualité des cours d’eau dans le temps et celles plus artificielles dues aux incertitudes de mesure (BONNEFILLE, 92).

Les grilles actuellement utilisées pour l’interprétation des données du RNB sont les suivantes:

Classes	DCO	DBO₅
1A	0 à 20 mg/l	0 à 3 mg/l
1B	20 à 25 mg/l	3 à 5 mg/l
2	25 à 40 mg/l	5 à 10 mg/l
3	40 à 80 mg/l	10 à 25 mg/l
HC	> à 80 mg/l	> à 25 mg/l

A défaut de grille de qualité pour le COD, l’examen des répartitions des valeurs de DBO₅ et de COD (cf. annexe 11) très proche l’une de l’autre, à conduit M. BONNEFILLE (1992) à retenir en première analyse une grille de COD (**grille 1**) identique à celle de la DBO₅.

Nous avons donc dans un premier temps appliqué cette grille 1 à l’ensemble des données de COD puis nous avons examiné au niveau de chaque lot RNB les divergences de classement obtenues entre les grilles COD et DBO₅ et COD et DCO (cf. annexe 12).

Le nombre de classements identiques obtenus au travers du COD est assez variable selon les lots RNB mais globalement assez décevants (cf. annexe 12):

- un maximum de 63 % de classements identiques avec la DCO et de 64 % avec la DBO₅
- un minimum de 31 % de classements identiques avec la DCO et de 25 % avec la DBO₅.

A titre de comparaison (BONNEFILLE, 92), le nombre de classements identiques entre la DBO₅ et la DCO n’est que de 68 %.

Ces résultats n’étant pas très satisfaisants, il nous fallait proposer une grille plus adéquate pour le COD qui puisse confirmer les liens existants entre ces paramètres.

BONNEFILLE (1992) propose donc dans une étude similaire (menée sur les eaux de surfaces de la région Rhône-Alpes) une grille de qualité pour le carbone organique établie dans les conditions suivantes:

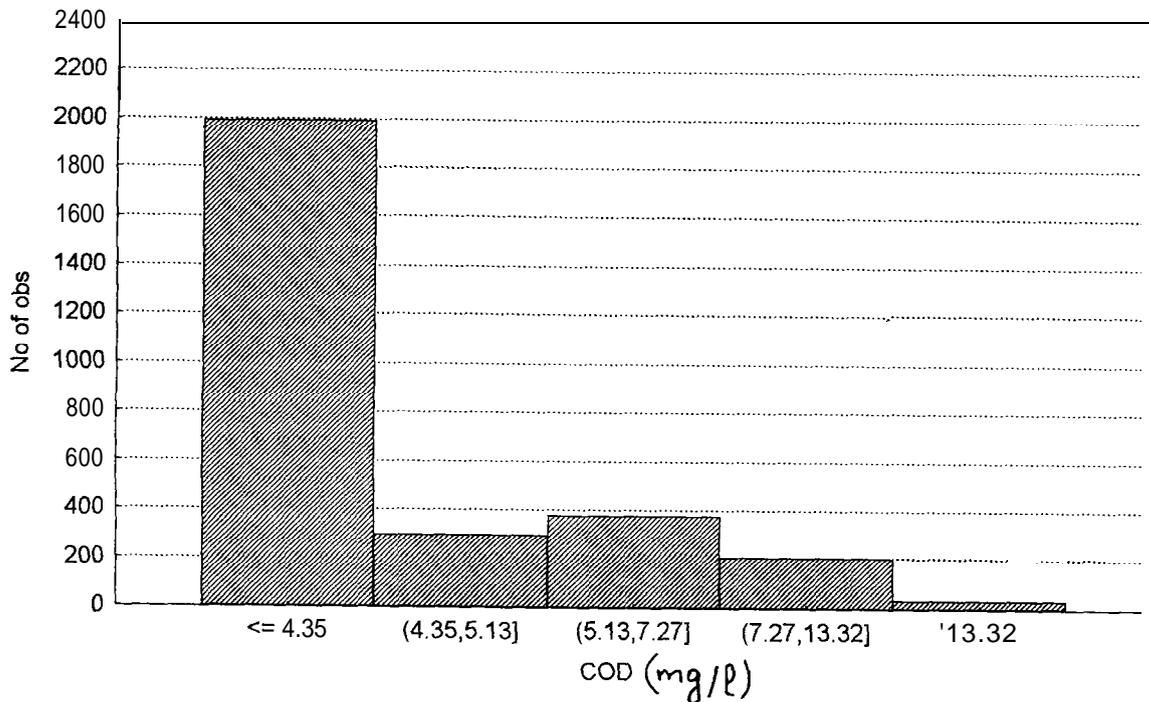
- choix de la borne basse (classe 1A) à 4 mg/l compte-tenu du “bruit de fond” naturel en carbone organique qui est généralement supérieur à 3mg/l; la valeur de 4 mg/l est la moyenne de 947 mesures de Carbone Organique obtenues sur le bassin du Rhône (la moyenne de COD sur l’ensemble du Bassin Rhin-Meuse est de même de 3,99 mg/l).

- choix de la borne haute (hors-classe) à 15 mg/l puisqu’il observait une rupture de normalité à ce niveau sur le graphique des répartitions en classes.

Histogramme n° 3:

Répartition des valeurs de COD par classe de qualité*

(N = 2908)



* La grille de qualité du COD n° III étant établie à partir de la moyenne géométrique des seuils des grilles 1 et II.

- choix d'un pas constant pour les classes intermédiaires traduisant la répartition assez régulière des valeurs en deçà de la borne haute (BONNEFILLE, 92).

Nous avons donc appliqué comme précédemment cette grille 2, en conservant toutefois la borne haute à 25 mg/l, ce qui améliore nettement le nombre de concordances (la rupture de normalité à 15 mg/l étant loin d'être évidente sur les histogrammes réalisés pour chaque lot en annexe 11). La grille 2 est donc la suivante:

Classes	Valeurs
1A	0 à 4 mg/l
1B	4 à 6 mg/l
2	6 à 10 mg/l
3	10 à 15 mg/l
HC	> à 25 mg/l

Cette grille de qualité pour le COD nous à permis d'obtenir des concordances plus acceptables surtout avec la DCO (cf. annexe 12):

- un maximum de 86 % de classements identiques avec la DCO et de 73 % avec la DBO₅
- un minimum de 44 % de classements identiques avec la DCO et de 36 % avec la DBO₅.

Ces concordances traduisent bien l'existence de relations entre ces paramètres, mais elles ne sont pas encore suffisantes pour espérer remplacer les mesures de DBO₅ ou de DCO par une mesure du COD.

2.) Proposition d'une grille de qualité pour le COD

L'obtention de cette grille n°2 était uniquement basée sur la relation existant entre le COD et la DBO₅. Or nous avons pu constater que cette relation est bien plus forte entre le COD et la DBO₅. C'est pour cette raison que nous avons décidé de proposer une grille qui tienne compte à la fois de la DBO₅ mais aussi de la DCO.

Nous avons donc réalisé trois grilles de COD (cf. face à p. 18- 19- 20):

Grille 1 : Les limites de classe de COD sont obtenues en appliquant la régression linéaire suivante aux seuils de la grille DCO:

$$\text{COD} = 1,301 + 0,185 \text{ DCO} \quad \text{avec } r^2_{\text{adj}} = 0,577 \text{ et } N = 2908 \text{ échantillons}$$

Grille II : Les limites de classe de COD sont obtenues en appliquant la régression linéaire suivante aux seuils de la grille DBO₅:

$$\text{COD} = 2,783 + 0,328 \text{ DBO}_5 \quad \text{avec } r^2_{\text{adj}} = 0,221 \text{ et } N = 2908 \text{ échantillons}$$

Grille III : Les limites de classe de COD sont calculées en réalisant la moyenne géométrique des seuils obtenus dans les grilles 1 et II.

Résultats:

Les concordances sont du même ordre de grandeur que dans le paragraphe précédent et ne permettent toujours pas d'appliquer une grille de COD qui nous redonne les mêmes niveaux de qualité que les paramètres DBO_5 et DCO.

Nous pouvons constater que c'est la grille 1 qui donne les concordances les meilleures, puis la III et la grille II réalisée à partir de la DBO_5 . Ceci confirme encore l'existence d'une plus forte corrélation du COD avec la DCO qu'avec la DBO_5 ; nous observons en effet que l'histogramme n°3 est intermédiaire aux histogrammes 1 et 2 (ces histogrammes représentant la répartition des valeurs de COD par classe de qualité et correspondant aux grilles 1, II, et III, cf. face à p.21-22-23).

Il semble tout à fait logique de ne pas pouvoir obtenir une grille de COD satisfaisante pour les 2 paramètres DBO_5 et DCO, puisque le nombre de classements identiques entre ces 2 paramètres n'est déjà que de 68 %. D'autre part nous avons déjà noté que la DBO_5 est plus déclassante que la DCO, surtout pour les eaux plus polluées.

Toutefois ces résultats montrent que le COD est un paramètre aussi pertinent que la DBO_5 et la DCO pour le suivi de la qualité des cours d'eau.

CONCLUSION

Le paramètre COD est tout à fait utilisable pour juger de la qualité globale des cours d'eau, pour beaucoup encore trop dégradés. Cependant, ce paramètre ne sera jamais apte à totalement remplacer la mesure de la **DCO** et encore moins celle de la **DBO₅**, car il s'agit de trois paramètres bien distincts qui nous renseignent sur des phénomènes différents; ils ne représentent pas, au fond, la même vision des atteintes de pollution sur le milieu:

La **DBO₅** et la **DCO** sont représentatifs de l'effet de la pollution organique;

- la **DBO₅** traduit une consommation en O₂ due à la dégradation biologique de matières organiques.

- la **DCO** traduit une consommation potentielle en O₂ due à la dégradation chimique "d'autres" matières organiques.

Par contre le COD est une indication directe du "potentiel polluant" (c'est pourquoi il est directement comparable à la **DCO** sous cet aspect). Dans cette mesure du COD sont pris en compte non seulement des matières organiques biodégradables, et chimiquement dégradables, mais aussi une part de carbone organique plus réfractaire. Cette étude a en effet montré qu'un reliquat de carbone organique n'était ni pris en compte dans la mesure de la **DBO**, ni dans la mesure de la **DCO**. Le Carbone Organique Dissous est donc un paramètre complémentaire de la **DBO₅** et de la **DCO**.

L'introduction du carbone organique dans le programme RNB pourrait toutefois s'accompagner de la disparition de la **DCO** comme paramètre de base, à condition de retenir la **DCO** comme paramètre optionnel dans les cas où le C. organique dissous est reconnu comme insuffisant ou lorsque les **DCO** sont élevées (> 30 mg/l). En effet, présent à faible dose, le COD ne peut continuer à jouer son rôle de paramètre intégrateur performant car ses variations sont liées à d'autres phénomènes édaphiques ou climatologiques qu'il reste à préciser.

Remarque: Les relations que nous avons pu mettre en évidence sont telles que le COD est le paramètre expliqué fonction de paramètres explicatifs. Il faudrait peut-être vérifier que les relations obtenues sont au moins aussi significatives si le COD devient un paramètre explicatif.

Il aurait donc été intéressant de réaliser une Analyse Factorielle des Correspondances (BENZECRI) sur l'ensemble de ces paramètres comme le proposait le bureau d'étude SOGREAH Ingénierie. Une telle analyse aurait directement permis de connaître le paramètre le mieux corrélé au COD mais aussi de voir les corrélations entre chaque paramètre. Il aurait ainsi été possible de visualiser le lien entre le COD et la **DCO** et le lien entre **DCO** et **DBO**, ce dernier expliquant l'existence d'une faible corrélation entre COD et **DBO₅**. Ces interrelations seraient ainsi clairement apparues pour tous les paramètres traités.

Cette méthodologie (AFC) utilisée pour aborder les problèmes écologiques permettrait de certainement mieux distinguer l'influence des interventions humaines et celles des phénomènes naturels. Une analyse AFC pourrait regrouper les stations en fonction des facteurs qui expliquent le mieux leur comportement.

BIBLIOGRAPHIE

BONNEFILLE, 1992. Réseau National de Bassin Mesure du Carbone Organique pour la surveillance de la qualité des eaux superficielles: Bilan de quatre années de mesure en région Rhône-Alpes, Proposition d'une grille de qualité, Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse (Service des études générales), 9.

CONVENTION D'ETUDE ULP, 1988. Etude des relations entre le carbone organique dissous et les autres paramètres de la qualité des eaux superficielles des rivières Alsaciennes, n° 88/903/505, Université Louis-Pasteur, Strasbourg 1988.

BCEOM Agence de l'Est, 1995. Traitement des données de Carbone Organique Dissous du Réseau National de Bassin, Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Mars 1995.