

Agence de l'eau
Seine-Normandie

INSA Lyon



n° 17824

***COMPÁRAISONS ET RELATIONS ENTRE LES
PARAMETRES DE LA MATIERE ORGANIQUE***

Etude dans les réseaux de mesure des eaux de surface

Isabelle RODRIGUE

Rapport de stage 1993

DESS Management de l'environnement

Comparaisons et relations entre les paramètres de la matière organique

Résumé :

Les paramètres de la matière organique des réseaux de mesure des eaux de surface ont été étudiés et comparés les uns aux autres. Une fiche détaillée par paramètre a été établie, comportant diverses rubriques (des sources aux seuils de vraisemblance par exemple). Une analyse statistique des données a été réalisée sur 9 stations de la Seine, 2 sur l'Oise, 2 sur la Marne, stations qui apparaissent très différentes les unes des autres. Les distributions des paramètres sont en majorité lognormales. Les tests statistiques utilisés sont surtout non paramétriques. Les corrélations de Spearman et l'analyse multivariée ont permis d'établir les principales relations entre les paramètres et de conclure aux choix préférentiels de ces derniers. De plus, l'étude de l'influence du temps a mis en évidence leurs fortes fluctuations saisonnières et une tendance globale à l'augmentation de la pollution. Les paramètres fondamentaux d'estimation de la matière organique sont : le COT, les MES, la DB05, l'azote (NTK, NH₄, NO₂, NO₃), le phosphore total, l'oxygène dissous, et la chlorophylle a. Par contre, la DCO n'est pas un bon paramètre dans les faibles teneurs et peut être remplacée par le COT. Les orthophosphates peuvent être remplacés par le phosphore total, bien que la charge en phosphore "utilisable" ne soit alors plus estimée.

Mots-clefs :

Eaux de surface. Paramètres de la matière organique. Comparaisons. fiche détaillée par paramètre, Analyse statistique de données.

;

.

Comparaisons et relations entre les paramètres de la matière organique

PLAN

Résumé

Présentation des agences de l'eau	p 1
<u>1 Introduction</u>	p 4
<u>2 Etude détaillée de chacun des paramètres</u>	p 5
<u>3 Comparaisons entre les différents paramètres ; résumé et synthèse</u>	p 49
<u>4 Etude sommaire de l'hydrodynamique de la Seine</u>	p 55
<u>5 Description des stations étudiées</u>	p 57
<u>6 Présentation des données</u>	p 60
6.1 Extraction et présentation des données	p 60
6.2 Fréquences de prélèvements	p 60
6.3 Données manquantes	p 61
<u>7 Analyse univariée des données</u>	p 61
7.1 Comparaison entre les tests paramétriques et non paramétriques	p 61
7.2 Etude statistique sommaire	p 62
7.3 Etude des distributions de chacun des paramètres	p 66
7.4 Etude des corrélations entre les paramètres : recherche des redondances	p 68
7.4.1 Etude des corrélations linéaires ; comparaison avec le coefficient de corrélation de Spearman	p 68
7.4.2 Etude des coefficients de Spearman	p 68
7.5 Influence du facteur temps	p 75
<u>8 Analyse multivariée des données</u>	p 79
Analyse des composantes principales (ACP) intrastation pour l'ensemble des paramètres : ACP. sur fonctions Splines.	
<u>9 Conclusions de l'analyse des données</u>	p 83
<u>10 Propositions d'optimisation des réseaux de mesure :</u>	p 84
quels sont les paramètres à intégrer, et dans quelles situations	

Annexes

Bibliographie

Comparaison et relations entre les paramètres de la matière organique

1. INTRODUCTION :

La **matière organique** est un composant important des écosystèmes aquatiques. Présente à des concentrations importantes, elle maintient une certaine régulation vis à vis des perturbations extérieures (Rostan J. C. , Mouvet C., 1986). La matière organique est à la base de ce qui est coutume d'appeler "détrit" dans la littérature et qui comprend aussi bien l'état **particulaire** que l'état dissous (Wetzel et *al*, 1972) et fournit également une idée des organismes vivants présents dans le cours d'eau (phytoplancton, bactéries,...). Elle est à la base de l'odeur et de la couleur (brune) de l'eau. Les substances humiques représentent la fraction la plus importante de la matière organique dans l'eau (Roudaut N., 1993). Les matières organiques peuvent être à l'origine de pollutions (entraînant surtout une consommation d'oxygène excessive).

L'estimation de la **pollution organique** est un problème complexe et délicat, qui fait appel à des dosages et à des tests. Du fait même de la nature très diverse des matières organiques et des divers stades de dégradation, il n'est pas possible de considérer qu'une seule méthode ou un seul test puisse permettre de saisir les données de l'ensemble du problème. De là découle la nécessité de recoupements de mesures des constituants des matières organiques (Rodier J., 1984) afin d'avoir une approche globale de l'ensemble de la matière organique.

Ainsi, une **approche multicritères de la matière organique** est nécessaire pour son étude. De multiples paramètres de la matière organique existent et sont utilisés. Une étude des relations entre ces paramètres devient nécessaire pour établir : quels paramètres sont pertinents pour quelles situations, quelles sont les éventuelles redondances entre eux, quels sont les paramètres à intégrer de façon prioritaire dans les réseaux de mesure des eaux.. .

Les **paramètres** de la matière organique (DBO5, DCO, COT, MES,..) sont des paramètres globaux, c'est-à-dire qu'ils estiment la teneur en matière organique, sans indiquer précisément la composition exacte de celles-ci. Ils permettent d'estimer les effets des polluants (eutrophisation, disparition de poissons salmonicoles,..).

Dans ce rapport nous étudierons des paramètres physico-chimiques et biologiques de la qualité des eaux de surface :

- les paramètres de la matière organique et de l'oxygène (**DBO5**, DCO, COT, COD et COP, oxydabilité au permanganate de potassium,..).
- les paramètres des formes de l'azote (**NK**, **NH₄**, N02, N03).
- les paramètres du phosphore (phosphore total, orthophosphates).
- les paramètres de la production photosynthétique (chlorophylle a).

Le choix des paramètres repose sur leur caractère fondamental dans l'estimation de la pollution des eaux. De plus, ces paramètres présentent de fortes relations entre eux, et certains sont en pleine évolution (COT).

Ces paramètres ont fait l'objet d'une étude détaillée donnant lieu à des fiches pour chacun d'entre eux. Une analyse statistique des données de la Seine, de la Marne et de l'Oise a ensuite été réalisée. Elle a pour but l'étude des relations existant entre ces paramètres. Pour mieux interpréter les résultats, une étude hydrodynamique de la Seine et une étude des stations ont été nécessaires.

2 ETUDE DETAILLEE DE CHACUN DES PARAMETRES

Les paramètres suivants ont été étudiés : DB05, DCO, oxydabilité au permanganate de potassium, oxygène dissous, pourcentage de saturation en oxygène, COT, COD et COP, MES, azote de Kjeldhal, ions ammonium, nitrates, nitrites, phosphore total, orthophosphates, chlorophylle a.

Pour chacun des paramètres étudiés, une fiche détaillée a été réalisée, indiquant :

- le **nom**.
- la **définition**, le **but**.
- les **matières mesurées** : c'est-à-dire quels sont les matières ou composés qui sont mesurés lors de l'analyse effectuée.
- les **sources** produisant ces matières.
- les **processus régulateurs influençant ce paramètre**.
- les **méthodes d'analyse utilisées** par les différents laboratoires (partenaires de l'Agence de l'eau Seine-Normandie dans le cadre des réseaux de mesure de la qualité des eaux superficielles).
- les **méthodes d'analyse qui devraient être utilisées** : c'est-à-dire les méthodes conseillées soit par Bruxelles, soit par le ministère de l'environnement, soit par l'agence de l'eau Seine-Normandie.

Deux réglementations principales existent en ce qui concerne les méthodes d'analyse :

☞ Echelle européenne : Bruxelles (directive européenne du 24 nov. 1986, J. O. des communautés européennes N° L 335/47, 28/11/86, normes ISO).

☞ Echelle nationale : le ministère de l'environnement (normes AFNOR ; protocole, établi entre les 6 agences de l'eau, sur les réseaux de mesure de la qualité des eaux superficielles -entrée en vigueur le premier janvier 1987, durée de 5 ans, protocole en attente d'un renouvellement).

La réglementation **utilisée** surtout est celle du ministère de l'environnement, puisque celle de Bruxelles mériterait d'être réactualisée. C'est pourquoi ne sera mentionnée en général que la réglementation du ministère de l'environnement dans les fiches détaillées de chaque paramètre (sans toutefois préciser toujours "ministère de l'environnement"). Ces deux textes n'ont pas vocation d'imposer des pratiques par vote réglementaire, mais ont plutôt une vocation de conseil.

- les **concentrations** : l'objectif est de donner un ordre d'idée sur une valeur : indique t-elle un cours d'eau pollué, plus ou moins pollué, ou non pollué?

Les **grilles de qualité des eaux** de surface (en référence à la grille d'appréciation générale de la qualité des eaux de rivières de 1971, Ministère de l'environnement) sont également indiquées pour chacun des paramètres étudiés. Elles sont divisées en 5 classes :

Classe 1A : eau d'excellente qualité.

Classe 1B : eau de bonne qualité.

Classe 2 : eau de qualité passable.

Classe 3 : eau de médiocre qualité.

Classe HC (Hors Classe) : eau de mauvaise qualité.

Les eaux dont les teneurs dépassent les limites de la qualité 3 sont inaptes à la majorité des usages et peuvent constituer une menace pour la santé publique et pour l'environnement. La qualité 3 est donc un objectif minimum.

Les **limites de vie piscicole** (salmonidés et cyprinidés) (directive CEE de juillet 1978 sur la qualité des eaux douces aptes à la vie des poissons) sont aussi indiquées. Mais il n'y a pas de distinction entre la survie piscicole et la reproduction possible. On entend par "vie" la possibilité de reproduction du poisson dans le milieu).

Lorsque les grilles de qualité des eaux et les limites de vie piscicole ne sont pas indiquées, cela signifie qu'elles n'ont pas été faites pour le paramètre étudié.

- la **précision des mesures** : gamme de validité autour d'un résultat (communication personnelle de M. Bonnefille).

Le seuil de précision est conditionné par le volume injecté dans l'appareil de mesure et la sensibilité de cet appareil. Les seuils indiqués sont ceux fournis par les différents laboratoires travaillant pour l'agence de l'eau Seine-Normandie (V. Vollereau, avril 1993). Ils divergent fortement selon les

méthodes employées bien sûr, mais également d'un laboratoire à l'autre, d'un opérateur, d'un essai à l'autre... Certains laboratoires ne les déterminent pas avec précision, les seuils ne fourniront ainsi qu'un ordre d'idée. Ces remarques s'appliquent également pour les seuils de détection.

- les **limites de détection** : concentration minimale observée qui peut être détectée avec une probabilité de 95 % (Degrémont, 1989). Ce seuil dépend de la méthode d'analyse utilisée, du soin apporté à sa réalisation, . . . Pour toutes les mesures spectrophotométriques, la limite de détection d'un élément est la concentration correspondant à deux fois le signal dû au bruit de fond (Degrémont, 1989).

- les **seuils de vraisemblance** : les valeurs contenues à l'intérieur de l'intervalle défini par ces deux seuils constituent des valeurs vraisemblables. Les seuils indiqués dans les fiches sont des seuils globaux pour l'ensemble du bassin Seine-Normandie. Ils figurent dans Guin C. & Jauroyon M., fev 1993.

- l'**unité** utilisée dans la pratique.

- les **prix pratiqués** par les différents laboratoires sous contrat avec l'Agence de l'eau Seine-Normandie, ainsi que par l'Institut Pasteur de Lyon (pour donner un ordre d'idée des prix pratiqués hors bassin).

- les **remarques** à propos de ce paramètre : comme par exemple les relations physico-chimiques avec d'autres paramètres, l'influence de la saison, . . .

- les **problèmes rencontrés** lors de l'étude de ce paramètre : les inconvénients des méthodes d'analyse, les problèmes que soulève la présence de tel ou tel ion (exemple : "la forme non ionisée de l'ion ammonium est très toxique pour les poissons").

A l'occasion de l'élaboration de ces fiches détaillées, il est apparu un problème de divergence des prestations de service des laboratoires d'analyse d'eaux :

Les prix varient selon les laboratoires (les laboratoires privés étant les plus chers), et selon les méthodes employées bien sûr.

Les prestations des laboratoires sont non uniformes, les méthodes employées pour un même paramètre sont divergentes, les seuils de précision ne sont pas toujours précis et ne sont pas non plus uniformes pour une même méthode (V. Vollereau, avril 1993).

Ainsi que le signalent également Guilbot A. *et al* (1986), les résultats d'analyse peuvent être modifiés lors d'un changement de laboratoire. D'où la nécessité de critiquer les données recueillies avant toute autre exploitation.

;

9 CONCLUSIONS DE L'ANALYSE DES DONNEES

Les stations étudiées ont des comportements différents les unes des autres. Ainsi, la station 85000 est très polluée (située juste en aval d'Achères). La station 186000 est très particulière (située en zone d'estuaire). La station 6000 est peu polluée.

7 paramètres sur 18 obéissent à la loi lognormale. Toutes les distributions sont non gaussiennes (sauf pour la conductivité).

Des divergences interannées et inter-mois apparaissent très nettement selon les stations et les paramètres. Les paramètres présentent une forte saisonnalité.

Certaines corrélations sont retrouvées dans la majorité des stations. Les corrélations entre les paramètres physiques et ceux de la matière organique sont en général élevées et explicables par les règles physico-chimiques. Quand le débit augmente, il en est de même des MES.

Parmi les corrélations mises en évidence, on s'aperçoit que le COT est un bon paramètre de remplacement de la DCO. Le COD et le COT sont très bien corrélés. Les processus de **nitrification** sont bien mis en évidence. Il est fort probable que les rejets de P04 s'accompagnent de rejets de NH4. Par contre, les corrélations DCO/Oxydabilité et DCO/DBO5 et COT/DCO sont faibles,

L'analyse multivariée a permis de déterminer 4 groupes de paramètres : paramètres globaux de la matière organique (très saisonniers), paramètres physiques, paramètres de l'azote et du phosphore, température de l'eau (très saisonnière). Les paramètres ont une tendance à l'augmentation, donc la pollution a tendance à augmenter. L'analyse a pu conclure en faveur du remplacement du COD par le COT, et des orthophosphates par le phosphore total.

Ainsi, l'analyse des données a permis d'établir la structure des données afin de sélectionner les tests et d'établir les relations entre les paramètres.

•

•

10 PROPOSITIONS D'OPTIMISATION DES RESEAUX DE MESURE.

A partir des fiches détaillées, le constat suivant peut être établi :

Les méthodes de mesure sont différentes d'un laboratoire à l'autre. Il y a donc nécessité d'homogénéiser les méthodes employées, afin de limiter les divergences interlaboratoires.

L'analyse des données permet de conclure à :

- ☞ la nécessité d'homogénéiser les dates (**heure/jour/mois/année**) et les fréquences de prélèvements.
- ☞ la nécessité de mesurer tous les paramètres demandés à chaque prélèvement, afin de limiter au maximum les données manquantes.

Ainsi, il faudrait à l'avenir définir un protocole de mesure très précis et très strict afin de pouvoir analyser et comparer les données des eaux de surface au mieux.

Si l'on doit faire un choix entre les paramètres à mesurer, bien que la meilleure solution soit de les conserver tous pour avoir le maximum d'informations, le choix est le suivant :

Les paramètres physico-chimiques à conserver systématiquement dans les réseaux de mesure des eaux de surface sont :

- COT.
- MES.
- DB05.
- Azote : NTK, NH₄, NO₂, NO₃.
- Phosphore : P total.
- Oxygène dissous.
- Chlorophylle a.

Le COD est un bon paramètre. Sa méthode d'analyse est plus précise que celle du COT. Ces 2 paramètres sont très corrélés. On serait donc tentés de préférer le COD au COT. Pourtant, les méthodes d'analyse actuelles ne sont pas assez performantes pour être sûrs d'un non biais dans l'analyse. De plus, certaines méthodes mesurent des intermédiaires entre le COT et le COD ("carbone organique"). Il apparaît alors préférable de conserver le paramètre le plus global, soit le COT.

Les paramètres à conserver de façon ponctuelle sont :

- DCO (seulement si fortes teneurs).
- P04 : à conserver si on a le temps et l'argent (paramètre de toute façon peu coûteux). Paramètre non indispensable, mais qui donne tout de même une information de plus que le phosphore total : estime la charge en phosphore "utilisable".

L'oxydabilité est un paramètre peu mesuré et apparemment peu corrélé avec la DCO. Le COT est un bon paramètre de remplacement, mais le manque de données ne nous permet pas de **l'affirmer** totalement.