

*Patrice PETITJEAN
Nicolas KERGOURLAY
Gérard GRUAU
Odile HENIN*

Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques



Validation de la spectrophotométrie UV comme méthode permettant de déterminer les teneurs en matière organique et en nitrate de manière juste et précise en minorant les coûts

Rapport final

2009



Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques

Validation de la spectrophotométrie UV comme méthode permettant de déterminer les teneurs en matière organique et en nitrate de manière juste et précise en minorant les coûts

P. Petitjean¹, N. Kergourlay², G. Gruau¹, O. Hénin¹

¹CAREN, UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex

²SIVOMEAQ, Services techniques, rue Jules Verne, 29000 Quimper

Contact/infos: gérard.gruau@univ-rennes1.fr – 02.23.23.60.86

<http://www.bretagne-environnement.org/sitemembres/matiere-organique>



Avant propos

Le rapport ci-après constitue le rapport final d'une étude conduite entre novembre 2008 et juin 2009 par le CNRS sur le bassin versant du Steir (Finistère) et dont l'objectif était de tester la potentialité de la spectrophotométrie UV à fournir une méthode capable de déterminer de manière juste et précise et à bon marché la teneur en matière organique (MO) et en nitrate des eaux superficielles de Bretagne. Concrètement, il s'agissait de tester la capacité d'un animateur de bassin versant (BV) à mettre en œuvre, en complète autonomie, un spectrophotomètre UV avec cette double contrainte: déterminer les teneurs en MO et en nitrate des eaux avec justesse tout en réduisant les coûts d'analyse. Réduire les coûts d'analyse, tout en conservant une justesse des mesures, est un impératif pour des paramètres comme la teneur en MO, paramètre pour lequel une haute fréquence de mesures est nécessaire (1 échantillon tous les 3 jours, en moyenne) compte tenu de la forte variabilité temporelle des concentrations. Cet impératif est particulièrement aigu dans les BV où des mesures correctrices de type reconstitution du réseau bocager sont mises en place, mesures dont il convient d'évaluer l'efficacité par un suivi des concentrations à l'exutoire. Le BV du Steir, cadre de cette étude, est confronté à cette contrainte dans la mesure où ce BV est le siège d'une action de reconstitution du réseau bocager financée par le programme Breizh Bocage.

Dans son volet "MO", l'étude dont les résultats sont présentés ci-après s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés en Bretagne depuis 2003 par le Groupe d'Etude sur la Pollution des Eaux par les Matières Organiques (GEPMO) mis en place à l'initiative de la DRASS Bretagne et de la Mission Bretagne Eau Pure, et dont la mission principale est de comprendre l'origine de la pollution des captages d'eau brute superficielle de Bretagne par les MO et de proposer, si possible, des mesures correctrices. Cette étude prolonge plusieurs études conduites antérieurement par le GEPMO sur ce thème. Le lecteur intéressé par les résultats obtenus lors de ces précédentes études est renvoyé aux différents rapports publiés par le GEPMO (Novince et al., 2004; Gruau et al., 2004a et b; Birgand et al., 2004; Jardé et al., 2004; Gruau et al., 2005; Angée et al., 2006; Jardé et al., 2007; Jaffrézic et al., 2008; Monchy et al., 2008; Gaury et al., 2008).

Nous tenons à remercier M. Thierry Panaget, Benjamin Richard et Yan Hurvois, tous trois à l'origine des travaux réalisés. Nous remercions également M. Mickaël Fauchoux et Mathieu Rouxel de l'UMR INRA-ENSAR Sol, Agronomie et Spatialisation pour son aide dans le rapatriement des échantillons. Nous remercions enfin M. Dominique Antoine de la Délégation Régionale Bretagne-Pays de la Loire du CNRS pour son aide lors de la rédaction et la mise en place de la convention relative à cette étude. Les travaux dont les résultats sont présentés ci-après ont été financés par l'ensemble Conseil Régional de Bretagne – Agence de l'Eau Loire-Bretagne – Conseils Généraux 35, 22, 29, 56 - Union Européenne (FEADER) et par le CNRS à hauteur, respectivement, de 40 et 60% chacun.

Résumé

Les eaux brutes superficielles de Bretagne connaissent depuis plusieurs années une pollution importante par les MO avec près de 45% des captages en rivière et près de 25% des captages en retenue déclarés non conformes sur ce paramètre. L'élimination de la MO des eaux brutes est d'ailleurs le problème numéro N°1 rencontré lors du traitement, la teneur en MO des eaux brutes définissant le choix de la filière de traitement, et donc le coût dudit traitement. Cette pollution pose la question des dispositifs de suivis, qu'il s'agisse des dispositifs visant à établir un état des lieux de la pollution ou à suivre son évolution dans le temps, ou encore à déterminer l'impact de mesures correctrices qui pourraient être prises. Le suivi des MO se heurte toutefois à un problème de coût. La forte variabilité temporelle des concentrations en MO requérant en effet des suivis haute-fréquences (typiquement 1 mesure tous les 3 à 5 jours) les coûts d'implantation et de maintien des dispositifs de suivis peuvent devenir très rapidement prohibitifs, et de fait, très peu de points sont suivis à la fréquence requise.

La présente étude s'est donnée pour objectif de remédier à ce problème en testant la possibilité de réaliser des dosages justes des teneurs en MO à l'aide d'un spectrophotomètre UV peu onéreux et simple de mise en œuvre. A travers ce test, nous évaluons la possibilité que les structures opérationnelles en charge de la qualité de l'eau (comité de bassin, par exemple) puissent s'équiper d'un tel instrument, leur permettant de réaliser par elles-mêmes, et à moindre coût, toutes les analyses nécessaires à l'établissement de diagnostics précis de la qualité organique des eaux ainsi qu'au suivi dans le temps de l'évolution de cette qualité, en réponse notamment à la mise en place d'actions curatives. La spectrophotométrie UV pouvant être utilisée également pour le dosage du nitrate, l'étude s'est également donnée le dosage de ce paramètre comme objectif.

Les résultats obtenus démontrent que les objectifs fixés sont atteignables. Moyennant une calibration préalable du spectrophotomètre à l'aide de 15 à 20 échantillons dosés du point de vue de leur teneur en nitrate et en MO, des justesses de l'ordre de 2% et de 5%, respectivement, peuvent être espérées sur les concentrations moyennes annuelles et sur les concentrations maximales en MO et en nitrate. Les résultats obtenus montrent également que les échantillons peuvent être conservés un temps relativement long avant mesure de l'absorbance UV, permettant une certaine flexibilité dans la gestion des analyses. L'étude démontre par ailleurs que la méthode est très simple et peut être mise en œuvre par un non spécialiste. Enfin, l'analyse des coûts montre un amortissement très rapide de l'investissement en matériel, le coût d'achat du spectrophotomètre correspondant grosso-modo au coût de 200 analyses "classiques" de MO.

Liste des sigles et abréviations

BV: Bassin Versant

CAREN: Centre Armoricaïn de Recherches en ENvironnement

CNRS: Centre National de la Recherche Scientifique

CO: Carbone Organique

COD: Carbone Organique Dissous

COP: Carbone Organique Particulaire

COT: Carbone Organique Total

MO: Matière Organique

MOD: Matière Organique Dissoute

µm: micromètre

nm: nanomètre

UV: Ultra-violet

Table des Matières

| | |
|--|-----------|
| Avant propos..... | 3 |
| Résumé..... | 4 |
| 1. Contexte et Objectifs de l'Etude..... | 9 |
| 1.1. Cadre général..... | 10 |
| 1.2. Contexte particulier de l'étude..... | 11 |
| 1.2.1. Rappels concernant le dosage de la MO par spectrophotométrie UV..... | 12 |
| 1.2.2. Remarques concernant le choix de l'indicateur | 13 |
| 1.2.3. Remarques concernant la possibilité de doser aussi le nitrate | 14 |
| 1.3. Objectifs techniques de l'étude..... | 15 |
| 2. Matériels et Méthodes..... | 16 |
| 2.1. Caractéristiques du site d'étude..... | 17 |
| 2.2. Les mesures correctrices mises en place..... | 18 |
| 2.2.1. Les mesures agro-environnementales..... | 18 |
| 2.2.2. Reconstitution du bocage..... | 18 |
| 2.3. Démarche méthodologique..... | 19 |
| 2.4. Méthodes analytiques..... | 20 |
| 2.4.1. Caractéristiques du spectrophotomètre de terrain..... | 20 |
| 2.4.2. Mesures effectuées à Rennes..... | 21 |
| 3. Résultats et Discussion..... | 23 |
| 3.1. Calibration des relations de proportionnalité entre absorbances et teneurs en COD et en nitrate | 24 |
| 3.2. Suivi du COD..... | 24 |
| 3.3. Suivi du nitrate | 27 |
| 3.4. Optimisation de la calibration..... | 31 |
| 3.5. Tests de conservation..... | 33 |
| 3.6. Test de filtration..... | 34 |
| 3.7. Analyse des coûts..... | 35 |
| 4. Conclusion..... | 37 |
| 5. Bibliographie..... | 39 |
| 7. Annexe..... | 42 |

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Figure 1. Evolution de taux de non-conformité des captages d'eau brute de Bretagne sur la période 1997-2006..... | 10 |
| Figure 2. Comparaison des concentrations moyennes annuelles en MO calculées à la prise d'eau de Kériel (BV du Léguer) sur la base des contrôles DDASS et des autocontrôles réalisés par l'exploitant. | 11 |
| Figure 3. Résultats illustrant l'existence de corrélations linéaires entre la teneur en MO d'une eau exprimée par les indicateurs COD, COT et oxydabilité et l'absorbance UV à 254 nm..... | 13 |
| Figure 4. Diagramme montrant l'existence d'une corrélation linéaire entre absorbance UV et teneur en nitrate. | 15 |
| Figure 5. Carte du SBV du Pennaryeun montrant la localisation des points de prélèvement "MO"..... | 17 |
| Figure 6. Comparaison entre les mesures d'absorbance UV à 254 nm réalisés par le SIMOVEAQ et celles réalisées sur les mêmes échantillons par le laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes..... | 25 |
| Figure 7. Comparaison entre les concentrations en COD calculées à partir des mesures d'absorbance UV à 254 nm réalisées par le SIMOVEAQ et les concentrations "vraies" en COD mesurées sur les mêmes échantillons..... | 26 |
| Figure 8. Evolution de l'écart entre concentrations mesurées et calculées en COD, échantillon par échantillon, en fonction de la teneur en COD des échantillons..... | 27 |
| Figure 9. Comparaison entre les mesures d'absorbance UV ₂₂₀₋₂₅₄ réalisés par le SIMOVEAQ et celles effectuées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes..... | 28 |
| Figure 10. Comparaison entre les concentrations en nitrate calculées à partir des mesures d'absorbance UV à 254 nm effectuées par le SIMOVEAQ et les concentrations "vraies" en nitrate mesurées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes..... | 29 |
| Figure 11. Evolution de l'écart entre concentrations en nitrate mesurées et calculées, échantillon par échantillon, en fonction de la teneur en nitrate des échantillons..... | 30 |
| Figure 12. Evolution du rapport de proportionnalité COD-UV en fonction du nombre d'échantillons inclus dans la calibration..... | 31 |
| Figure 13. Evolution de la concentration moyenne calculée en COD, de l'écart entre cette concentration moyenne calculée et la concentration moyenne "vraie", et de la valeur des centiles 10 et 90 en fonction du nombre d'échantillons inclus dans la calibration..... | 31 |
| Figure 14. Evolution du rapport de proportionnalité nitrate-UV en fonction du nombre d'échantillons inclus dans la calibration..... | 32 |
| Figure 13. Evolution de la concentration moyenne calculée en nitrate, de l'écart entre cette concentration moyenne calculée et la concentration moyenne "vraie", et de la valeur des centiles 10 et 90 en fonction du nombre d'échantillons inclus dans la calibration..... | 32 |
| Figure 16. Résultat des tests de conservation..... | 34 |

Liste des Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1. Résultat des analyses de COT effectuées à l'exutoire du SBV du Pennaryeun, BV du Steir..... | 17 |
| Tableau 2. Résultats des analyses d'oxydabilité (mg/L) au KMnO_4 , à chaud en milieu acide, au droit des points de prélèvements installés sur le SBV du Pennaryeun..... | 18 |
| Tableau 3. Principales spécifications du spectrophotomètre UV-MINI-1240 retenu pour cette étude..... | 21 |
| Tableau 4. Comparaison entre les concentrations en COD calculées à partir des mesures d'absorbance UV à 254 nm effectuées par le SIMOVEAQ et les concentrations "vraies" en COD mesurées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes, point de prélèvement par point de prélèvement..... | 26 |
| Tableau 5. Comparaison entre les concentrations en nitrate calculées à partir des mesures d'absorbance UV à 220 nm effectuées par le SIMOVEAQ et les concentrations "vraies" en nitrate mesurées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes, point de prélèvement par point de prélèvement..... | 29 |
| Tableau 6. Analyse comparée des coûts afférents à la méthode testée dans cette étude et induits par l'analyse des mêmes échantillons par un laboratoire pratiquant l'analyse directe de la MO et du nitrate | 35 |

Chapitre 1

Contexte et Objectifs de l'Etude

1.1. Cadre général

L'étude dont le contenu est détaillé ci-après s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés depuis 2003 par le Groupe d'Etude sur la Pollution des Eaux par les Matières Organiques (GEPMO) sur l'origine de la pollution des captages d'eau brute superficielle de Bretagne par les matières organiques (MO). Les études et recherches que conduit le GEPMO sur ce thème visent à produire des connaissances sur les mécanismes à l'origine de la pollution, dans le contexte spécifique d'une région d'agriculture intensive dans laquelle la ressource en eau est particulièrement vulnérable et dans laquelle 85% des eaux distribuées proviennent de captages superficiels. Le GEPMO cherche également les voies pertinentes d'une intégration des connaissances acquises dans une perspective de mise au point de méthodes de diagnostic et de définition de mesures correctrices et/ou d'aménagements compensateurs susceptibles de remédier à cette pollution.

Les recherches conduites par le GEPMO sont motivées par l'état globalement très dégradé des eaux brutes superficielles bretonnes vis-à-vis du paramètre MO. Ainsi, 45% des prises d'eau en rivière et 25% des prises d'eau en retenue de Bretagne étaient déclarées non conformes en 2006 sur ce paramètre, nécessitant l'obtention d'une autorisation exceptionnelle d'exploitation (Gruau et al., 2004; 2006; voir **Figure 1**).

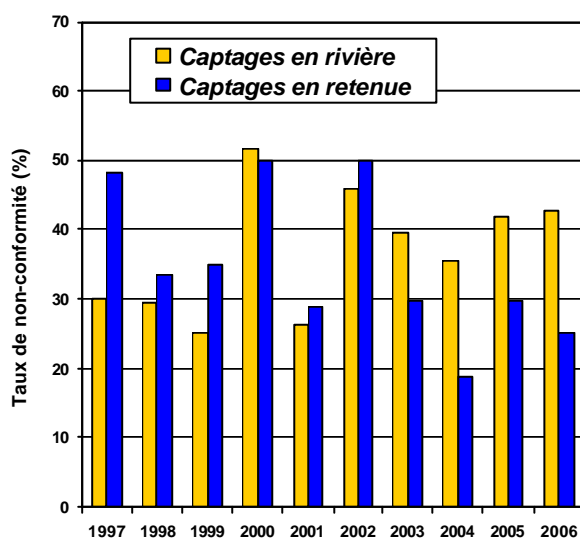


Figure 1. Evolution de taux de non-conformité des captages d'eau brute de Bretagne sur la période 1997-2006. Source des données: DRASS de Bretagne.

Outre la menace que cette situation fait peser sur la pérennité de l'approvisionnement en eau potable des populations bretonnes, la présence de MO en grande quantité dans les eaux brutes utilisées en Bretagne pour la fabrication d'eau potable est dommageable pour au moins trois raisons:

- ✓ cette présence complexifie et renchérit le traitement;
- ✓ les MO rentrent en compétition avec les produits phytosanitaires lors du traitement, rendant moins efficace l'élimination de ces derniers;

- ✓ la présence de MO favorise la formation dans les eaux distribuées de sous-produits halogénés cancérogènes pour l'homme.

1.2. Contexte particulier de l'étude

Une des difficultés induites par la pollution des eaux par les MO est que la teneur en MO des eaux de surface varie très fortement dans le temps, nécessitant une haute fréquence de mesure (typiquement 1 mesure tous les 3 à 5 jours; voir Gruau et al., 2005; voir aussi **Figure 2**) si l'on veut pouvoir 1) déterminer, avec précision, le degré de pollution d'une ressource en eau et l'évolution dans le temps de ce degré de pollution, et 2) quantifier, aussi avec précision, l'impact d'éventuelles mesures curatives sur ce degré de pollution.

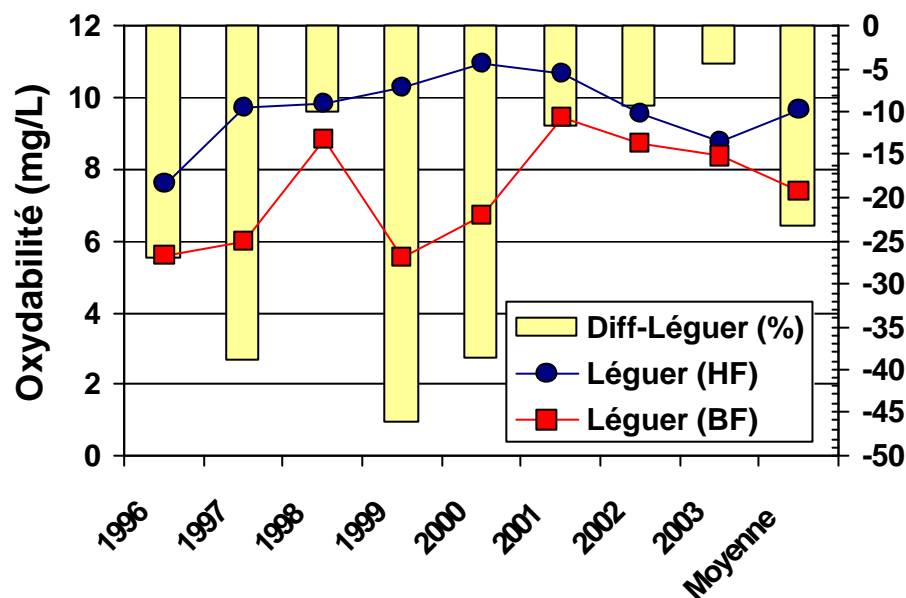


Figure 2. Comparaison des concentrations moyennes annuelles en MO (oxydabilité) calculées à la prise d'eau de Kériel (BV du Léguer) sur la base des contrôles DDASS (2 mesures par mois en moyenne) et sur la base des autocontrôles réalisés par l'exploitant (1 mesure tous les 1 à 3 jours). La figure montre que la basse fréquence (BF) induit une sous-détermination systématique des concentrations par rapport à la haute-fréquence, ainsi que de très fortes irrégularités dans les tendances inter-annuelles.

Cette nécessité se heurte toutefois au coût élevé des analyses facturées par les laboratoires agréés (de l'ordre de 20 à 30 € TTC par échantillon, soit un coût global de 2000 à 3000 € TTC pour un point suivi annuellement à la fréquence de 1 échantillon tous les 3 jours), lequel impose de limiter la fréquence des analyses et le nombre de points suivis. Il s'ensuit des diagnostics imprécis (maillage insuffisant du territoire ne permettant pas de localiser efficacement les zones contributrices dans les BV;

fréquence de mesure inadaptée conduisant au calcul de concentrations moyennes annuelles et de tendances inter-annuelles erronées) et donc une difficulté, voire une incapacité à déterminer l'efficacité de telle ou telle action curative mise en place dans les BV (restauration du réseau bocager, changement dans l'entretien des fossés, par exemple).

La présente étude a pour objet de remédier à ce handicap en testant la possibilité de réaliser des dosages justes des teneurs en MO à l'aide d'un spectrophotomètre UV de "terrain*", sans préparation autre qu'une filtration. A travers ce test, nous évaluons la possibilité que les structures opérationnelles en charge de la qualité de l'eau (comité de BV, par exemple) puissent s'équiper d'un tel instrument, leur permettant de réaliser par elles-mêmes, et à moindre coût (le coût d'une analyse hors amortissement du matériel et hors frais de personnel est réduit à celui d'un filtre et d'un flacon, soit environ 2€ TTC) toutes les analyses nécessaires à l'établissement de diagnostics précis de la qualité organique des eaux ainsi qu'au suivi dans le temps de l'évolution de cette qualité, en réponse notamment à la mise en place d'actions curatives.

1.2.1. Rappels concernant le dosage de la MO par spectrophotométrie UV

La teneur en MO d'une eau peut être approchée en mesurant son absorbance UV ou densité optique (DO) à 254 nanomètres (nm) et en utilisant le rapport de proportionnalité existant entre cette grandeur et les différents indicateurs utilisés pour estimer la teneur en MO des eaux (Carbone Organique Dissous ou COD; Carbone organique total ou COT; oxydabilité au KMnO_4 ; Weishaar et al., 2003).

La **figure 3** présente des exemples de corrélations linéaires obtenues entre ces différents paramètres dans le cas d'eaux de surface bretonnes. La figure montre que des corrélations linéaires sont obtenues entre l'absorbance UV et chacun des trois indicateurs précités. Ainsi, la teneur en MO d'une eau peut être estimée à partir de la simple mesure de l'absorbance UV à 254 nm, moyennant la détermination préalable du rapport de proportionnalité existant entre cette mesure et l'indicateur retenu (phase dite de calibration).

On notera que la plus grande dispersion des points observée dans le cas de l'oxydabilité au KMnO_4 est liée à l'erreur relativement plus importante commise sur la mesure de ce paramètre. On notera également que les pentes des corrélations peuvent varier d'une masse d'eau à une autre (voir cas du rapport DO/COD), d'où la nécessité de procéder à une calibration, masse d'eau par masse d'eau.

**Le qualificatif "terrain" est utilisé ici pour désigner un spectrophotomètre compact et peu coûteux, et ne nécessitant pas de compétences et/ou de moyens particuliers pour être mis en œuvre. Il ne s'agit pas d'un équipement de "terrain" au sens propre du terme, les mesures se faisant en intérieur.*

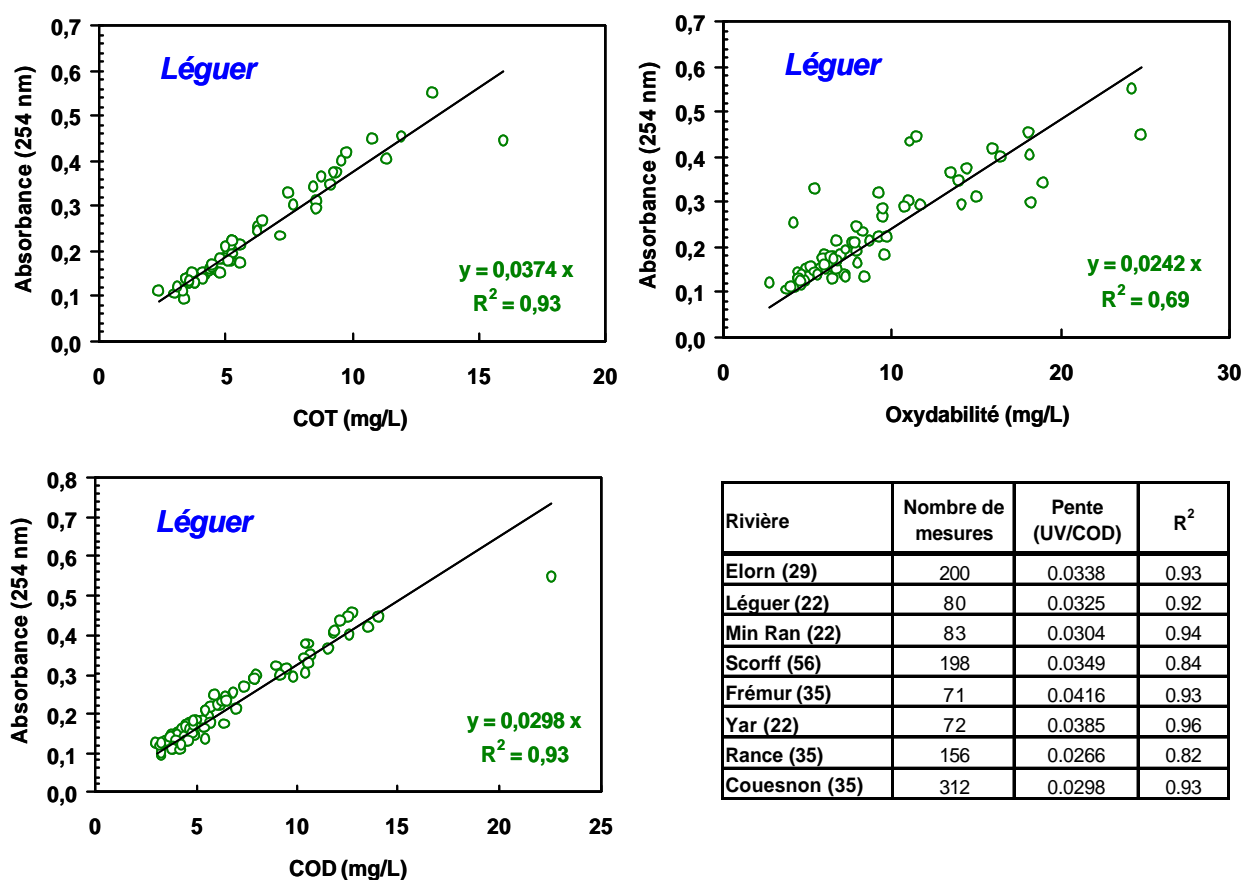


Figure 3. Résultats illustrant l'existence de corrélations linéaires entre la teneur en MO d'une eau exprimée par les indicateurs COD, COT et oxydabilité et l'absorbance UV à 254 nm. Une fois réalisée, de telles calibrations permettent ensuite d'estimer la teneur en matières organiques des eaux par simple mesure de l'absorbance UV à 254 nm.

1.2.2. Remarques concernant le choix de l'indicateur, la préparation des échantillons et la réalisation des calibrations

L'indicateur réglementaire actuellement en vigueur en France pour estimer la teneur en MO des eaux brutes est le COT. Ceci étant et comme l'ont démontré les études réalisées en Bretagne par le GEPMO (Gruau et al., 2004, 2005, 2006), cet indicateur ne dose en fait que les MO dissoutes. En outre, la réglementation européenne préconise le COD comme indicateur pour définir le bon état écologique des eaux. Nous préconisons donc d'utiliser le COD comme indicateur "MO" de calibration, étant entendu que cet indicateur dose le même compartiment que l'indicateur COT et qu'il est appelé à devenir également l'indicateur de référence pour la France. Ce choix impose de filtrer les échantillons avant analyse, soit à 0.45 micromètres (μm), soit à 0.22 μm .

Concernant l'étalonnage du rapport de proportionnalité existant entre absorbance UV à 254 nm et teneur en COD, plusieurs précautions doivent être prises. Tout d'abord, l'étalonnage doit intégrer des échantillons prélevés en périodes de crue et d'inter-crue, de manière à recouper la gamme de variation des teneurs en MO de la ressource considérée. Une façon de garantir cette représentativité est d'étaler la période d'étalonnage sur une année hydrologique complète.

Deuxièmement, les mesures de l'absorbances UV et des indicateurs que l'on cherche à atteindre via cette mesure doivent être faites rigoureusement sur les mêmes échantillons.

Troisièmement, le nombre de mesures doit être suffisamment important pour minimiser l'erreur sur le rapport absorbance/concentration. L'expérience montre qu'une quinzaine ou une vingtaine d'échantillons suffit généralement, moyennant que la série inclut des échantillons prélevés en période de crue.

Quatrièmement, il faut prendre en compte le fait que la pente des droites de corrélation peut varier entre les périodes d'étiage et le reste de l'année hydrologique, du fait d'un changement de composition de la MO. Une double calibration (en étiage et hors étiage) peut ainsi être parfois nécessaire. On notera cependant que les flux de MO sont beaucoup plus importants en hiver qu'en été, et que les concentrations moyennes annuelles sont de ce fait principalement déterminées par les concentrations hivernales. C'est également pendant la période hivernale que se produisent les crues au cours desquelles se produisent les dépassements de la limite réglementaire.

Enfin, une fois la calibration effectuée et la mesure de l'absorbance UV adoptée comme moyen de calculer la teneur en MO d'une eau, il conviendra de prévoir d'inclure périodiquement la mesure sur quelques échantillons de la concentration en COT, COD ou en oxydabilité au KMnO_4 , et ce afin à vérifier que la pente de(s) corrélation(s) utilisé(s) pour estimer la valeur de ces indicateurs à partir de la mesure de l'absorbance UV n'a pas changé depuis la phase initiale d'étalonnage (stabilité dans le temps de la calibration), et aussi que l'instrument utilisé ne connaît pas de dérive de sa sensibilité. Des informations complémentaires peuvent être obtenues en consultant les fiches techniques téléchargeables sur le site internet du GEPMO (<http://www.bretagne-environnement.org/site/matiere-organique/>).

1.2.3. Remarques concernant la possibilité de doser aussi le nitrate par spectrophotométrie UV

Comme pour la MO, il est possible d'estimer la teneur en nitrate d'une eau par mesure de l'absorbance UV, en se calant cette fois sur une longueur d'onde de 220 nm. La méthode demande la même calibration préalable du rapport de proportionnalité existant entre l'absorbance UV à 220 nm et la teneur en nitrate d'une eau. Cette calibration s'effectue en procédant à l'analyse conjointe de l'absorbance UV à 220 nm et de la teneur en nitrate (par chromatographie ionique, par exemple) sur

quelques échantillons témoins, représentatifs de la masse d'eau suivie. La linéarité de la gamme est assurée jusqu'à des teneurs en nitrates de 45 mg/L, environ. Au-delà, des dilutions par ajout d'eau pure, sans nitrate, doivent être effectuées.

On notera qu'il est possible d'améliorer la linéarité des étalonnages en corrigeant la DO à 220 nm de la DO à 254 nm, et ce afin d'éliminer la contribution de la MO à l'absorbance à 220 nm (**Figure 4**).

La possibilité de doser le nitrate en parallèle avec la MO a été testée dans le cadre de l'étude.

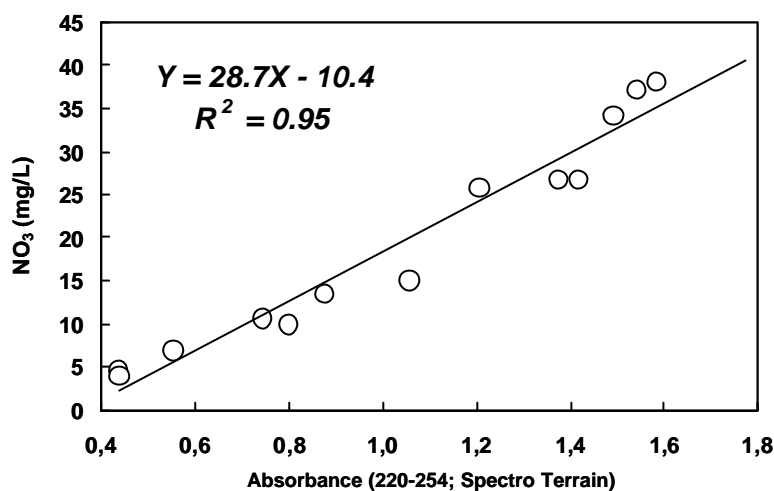


Figure 4. Diagramme montrant l'existence d'une corrélation linéaire entre absorbance UV à 220 nm (corrégée de la contribution de la MO) et la teneur en nitrate. La pente de la corrélation peut être utilisée pour déduire la teneur en nitrate de la mesure de l'absorbance UV

1.3. Objectifs techniques de l'étude

Les objectifs techniques de l'étude sont de trois ordres:

- 1) Tester la capacité d'un animateur de BV non formé à l'analyse chimique à mettre en œuvre, en autonomie, un spectrophotomètre UV et à déterminer, par ce biais, la concentration en MO des eaux de manière juste et précise, tout en minimisant les coûts;
- 2) Tester la même capacité dans le cas du nitrate;
- 3) Evaluer l'impact des techniques de préparation et de conservation des échantillons sur la justesse et la précision des mesures.

Chapitre 2

Matériels & Méthodes

2.1. Caractéristiques du site d'étude: le sous-bassin versant du Pennaryeun (BV du Steir)

Le BV du Steir alimente l'agglomération Quimpéroise en eau potable. La prise d'eau située à l'aval de ce BV fait partie des prises d'eau bretonnes connaissant des dépassements de la limite réglementaire MO. Ainsi, le taux de non-conformité de cette prise d'eau était de 33% en 2001 et de 17% en 2002. En 2006, une hiérarchisation des sous-bassins versants (sous-BV) constituant le BV du Steir a été réalisée, de manière à identifier les sous-BV les plus contributifs de MO, et ce dans l'optique d'implanter sur ces sous-BV des mesures correctrices visant à limiter les apports de MO à la rivière. Un SBV a été repéré comme étant particulièrement contributeur - le sous-BV du Pennaryeun (voir **Tableau 1** et **Figure 5**) - et choisi par le SIMOVEAQ comme territoire prioritaire pour l'implantation de ces mesures.

| Dates | ST45 |
|------------|------|
| 23/07/2007 | 18.4 |
| 28/08/2007 | 2.2 |
| 12/09/2007 | 2.2 |
| 10/10/2007 | 4.55 |
| 19/11/2007 | 9.75 |
| 26/11/2007 | 3.35 |

Tableau 1. Résultat des analyses de COT effectuées à l'exutoire du sous-BV du Pennaryeun, BV du Steir. On rappellera que la limite réglementaire "eau brute" pour la MO est de 10mg.L⁻¹ de COT

Afin d'aller plus avant dans la localisation des zones contributrices à aménager en priorité, le sous-BV du Pennaryeun a été pourvu de 3 nouveaux points de prélèvement (**Figure 5**). Les analyses (**Tableau 2**) montrent une grande homogénéité indiquant en retour une homogénéité du territoire de ce sous-BV à exporter des MO.

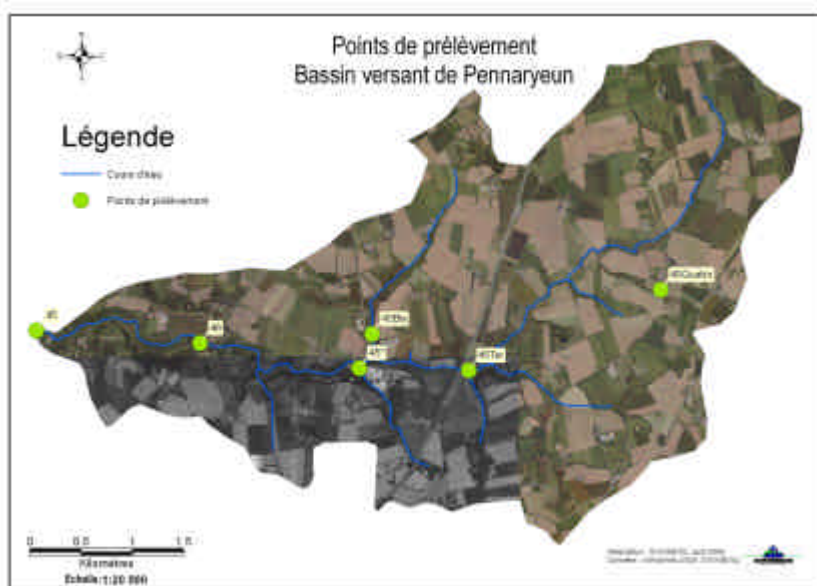


Figure 5. Carte du SBV du Pennaryeun montrant la localisation des points de prélèvement "MO".

| Dates | ST45 | ST45* | ST45 ter | ST46 |
|----------|------|-------|----------|------|
| 20/10/06 | 9.2 | 8.7 | 7.9 | 9 |
| 29/11/06 | 14.1 | 14 | 14 | 13.5 |
| 14/02/07 | 6.5 | 6.6 | 7.9 | 6.5 |
| 07/03/07 | 6.2 | 8.5 | 8.6 | 7.4 |
| 14/05/07 | 15.1 | 14.6 | 14.1 | 15.9 |
| 23/07/07 | 7 | 8.2 | 8.3 | 8 |
| 19/11/07 | 9.4 | 8.7 | 7.6 | 8.9 |

Tableau 2. Résultats des analyses d'oxydabilité (mg/L) au KMnO_4 , à chaud en milieu acide, au droit des points de prélèvements installés sur le SBV du Pennaryeun. La limite réglementaire "eau brute" est de 10 mg/L.

2.2. Les mesures correctrices mises en place

Deux types de mesures visant à réduire les transferts de MO des sols vers les eaux sont mises en place sur le sous-BV du Pennaryeun par le SIVOMEAQ.

2.2.1. Mesures agro-environnementales (MAE)

Ces mesures visent à favoriser des pratiques extensives sur des prairies de bas fonds proches de cours d'eau ou de zones humides. L'objectif est d'une part de limiter le pâturage (pour ne pas détruire le couvert) et d'autre part de limiter l'apport d'amendements organiques et minéraux. Les principes de base à respecter sont la limitation de la fertilisation azotée à 125 unités/ha/an au total (dont au maximum 60 unités/ha/ an de minéral), la limitation du chargement (1 UGB/ha/an) et l'enregistrement des pratiques. Une modulation de cette MAE peut être faite en diminuant la fertilisation azotée totale (minérale et organique) à 60 uN/ha/an (hors pâturage) et en interdisant les apports magnésiens et de chaux. Par ailleurs, l'entretien des fossés et cours d'eau sera également aidé. A l'heure d'aujourd'hui, 4 agriculteurs ayant leur exploitation sur le sous-BV ont signé ce type de contrat.

2.2.2. Reconstitution du bocage

Le SIVOMEAQ a déposé un projet dans le cadre du programme "Breizh bocage" visant à reconstituer le réseau bocager au sein du sous-BV du Pennaryeun. Il s'agit en particulier d'implanter des talus en bas des versants de manière à limiter les apports de surface aux zones humides. Cette action de reconstitution du bocage dans les zones humides de fond de vallée du sous-BV du Pennaryeun s'appuie sur les travaux du GEPMO, travaux qui ont montré l'existence d'une corrélation inverse entre la teneur en MO des eaux de surface et la densité du réseau bocager sur le BV (voir

Angée et al., 2005). La construction de talus a commencé en juin 2009 et se poursuivra pendant l'hiver 2009/2010. Au total, 13 Km de construction de talus sont prévus sur ce territoire.

2.3. Démarche méthodologique

La démarche méthodologique suivie dans le cadre de cette étude se décompose en 6 étapes:

- 1) Achat par le GEPMO d'un spectrophotomètre de terrain; calibration de ce spectrophotomètre au Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes (COD et nitrate);
- 2) Livraison et installation du spectrophotomètre calibré dans les locaux du SIMOVEAQ;
- 3) Echantillonnage et détermination de l'absorbance UV de quatre points de suivis implantés sur le SBV du Pennaryeun pendant 6 mois (points 45, 45 bis, 45 ter et 45 quatre), à la fréquence d'un échantillon tous les trois jours environ; mesure de l'absorbance UV à 254 et 220 nm dans les locaux du SIMOVEAQ par Nicolas Kergourlay, animateur du BV du Steir; calcul des teneurs en COD et en nitrate à partir des mesures d'absorbance réalisées sur site et des courbes de calibration réalisées initialement au Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes;
- 4) Transfert d'une partie de chaque échantillon au Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes pour un contrôle des mesures d'absorbance UV effectuées par le SIMOVEAQ ainsi que pour la détermination des teneurs "vraies" en COD et en nitrate;
- 5) Comparaison des concentrations en COD et en nitrate obtenues par mesures directes à Rennes et des concentrations calculées par le SIMOVEAQ suite aux mesures d'absorbances (concentrations moyennes; valeurs maximales; centiles 10 et 90);
- 6) Réalisation en parallèle de tests de filtration et de conservation des échantillons de manière à quantifier la robustesse des mesures aux méthodes de préparation et de conservation des échantillons; il s'agit notamment au travers de ces tests de vérifier qu'une conservation longue durée des échantillons; évaluation également en parallèle de l'impact du nombre d'échantillons utilisés pour calibrer le spectrophotomètre sur la justesse et la précision des concentrations moyennes en COD et en nitrate calculées à partir des mesures d'absorbance UV; il s'agit au travers de cette deuxième série de tests d'évaluer la sensibilité des résultats au nombre et aux types (crue; hors-crue) d'échantillons utilisés lors de la phase de calibration.

Le spectrophotomètre acquis et calibré par le CNRS (modèle UVmini-1240 fabriqué par la société Shimadzu; voir ci-dessous) a été installé dans les locaux du SIMOVEAQ le 17/11/2008.

Entre cette date et le 30 juin 2009, l'appareil a été placé sous la responsabilité de Nicolas Kergourlay, animateur du BV du Steir qui l'a mis en œuvre en complète autonomie. Quatre points ont été suivis, à raison d'un échantillon prélevé par point tous les trois jours environ. Les échantillons ont été filtrés directement sur le terrain (filtration à 0.2 μm), leurs absorbances UV à 254 nm (dosage du

COD) et 220 nm (dosage du nitrate) étant mesurées le jour même ou le lendemain, dans les locaux du SIMOVEAQ. Une fraction de chaque échantillon a été stockée au réfrigérateur, puis envoyée dans un délai maximum de 3 semaines au Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes, où les absorbances UV à 254 nm et 220 nm ont été remesurées et où les teneurs en COD et en nitrate ont été déterminées par méthodes directes (voir § 2.4.2., ci-dessous)

La double mesure des absorbances UV à Rennes et à Quimper a permis de contrôler les mesures effectuées au SIMOVEAQ, la détermination des teneurs en COD et en nitrate permettant, elle, de vérifier la justesse des concentrations déduites de la seule mesure des absorbances UV (en utilisant les calibrations préalables). Les différentes mesures réalisées fournissent également les éléments nécessaires à la détection de changement dans les facteurs de proportionnalité ou de dérive de l'appareil mis en œuvre par le SIMOVEAQ. Nous rappelons ici que l'utilisation des absorbances UV à 254 nm et 220 nm comme indicateurs des teneurs en COD et en nitrate, respectivement, repose sur l'existence de corrélations linéaires, stables dans le temps, entre ces différentes grandeurs.

Il est important de souligner que les suivis effectués dans le cadre de cette étude s'apparentent plus à un état des lieux avant implantation d'aménagements qu'à une étude visant à quantifier l'impact de ces aménagements. En effet, on ne peut s'attendre à ce qu'une haie ou un talus produise des effets dès la première année d'implantation. Sur ce plan, l'étude doit être prise pour ce qu'elle est à savoir ***une étude visant à mettre au point et valider une méthodologie permettant de déterminer la capacité de la spectrophotométrie UV à fournir une méthode de dosage des MO et du nitrate qui soit à la fois juste et précise, peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. Il ne s'agit pas d'évaluer l'impact de la reconstitution de talus sur la qualité organique des eaux.***

2.4. Méthodes d'analyse

2.4.1. Caractéristiques du spectrophotomètre de terrain

Après mise en concurrence de plusieurs fabricants, le choix s'est porté sur le spectrophotomètre UV-MINI-1240 commercialisé par la société SHIMADZU. Le prix unitaire de ce spectrophotomètre était de 4262 € HT au 11/04/2008 auquel s'est rajouté un lot de 2 cuves en quartz de rechange pour un montant de 149 € HT, soit un montant total de 5276 € TTC. Les principales caractéristiques techniques de l'instrument sont décrites dans le **tableau 3**. De plus amples informations sur ce spectrophotomètre peuvent être obtenues en se connectant au site web de la société SHIMADZU-France (<http://www.shimadzu.fr/en/company/>).

| | UV Mini |
|---------------------------|--|
| Wavelength Range | 190.0 ~ 1100.0 nm |
| Display Wavelength | 0.1nm step |
| Selectable Wavelength | 0.1nm step (1nm step in spectrum mode) |
| Scan Speed | Wavelength change: approximately 3800nm/min Scan: approximately 24~1400nm/min |
| Monochromator | Incorporates aberration-correcting concave blazed holographic grating |
| Detector | Silicon photodiode |
| Spectrum Bandwidth | 5nm |
| Wavelength accuracy | ±1.0nm |
| Wavelength Repeatability | ±0.3nm |
| Stray light | less than 0.05% (220.0nm NaI, 340.0nm NaNO ₂ & UV39) |
| Photometric Accuracy | ±0.005 Abs (at 1.0 Abs) - NIST 930D Filter ±0.003 Abs (at 0.5 Abs) - NIST 930D Filter |
| Photometric Repeatability | ±0.002 Abs (at 1.0 Abs) |
| Drift | less than ±0.001 Abs/h (after 2 hr warm-up) |
| Baseline Flatness | ±0.010 Abs (after 1 hr warm-up, at 1100~200nm) |
| Noise | less than 0.002 Abs, Peak to Peak less than 0.0005 Abs, RMS |
| Sample Compartment | Interior Dimensions: 110 (W) x 230 (D) x 105 (H) (partial depth: 155.0mm) 2 Screw port for option accessory installation |
| Display | 6 inc LCD (320 x 240 dot) with CFD lighting with contrast adjustment |
| Power Supply | 100 ~ 120V 50/60Hz 160VA 200~240V 50/60Hz 160VA |
| Dimensions | 416 (W) x 379 (D) x 274 (H) mm |
| Weight | 11 kg |
| Ambient Temperature | 15~35°C |
| Ambient Humidity | 45~80%, less than 70% if over 30°C |

Tableau 3. Principales spécifications du spectrophotomètre UV-MINI-1240 retenu pour cette étude.

2.4.2. Mesures effectuées à Rennes

Les concentrations en COD sont déterminées au Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes à l'aide d'un analyseur de carbone thermique de type Shimadzu TOC 5050A. L'erreur sur la mesure est typiquement de $\pm 5\%$. Les concentrations en anions sont mesurées dans ce même laboratoire par chromatographie ionique (modèle Dionex X120), avec une erreur de $\pm 2\%$. Les dosages d'absorbance UV sont effectués à l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes à l'aide d'un spectrophotomètre UVIKON XS.

Chapitre 3

Résultats & Discussion

3.1. Calibration des relations de proportionnalité entre absorbances et teneurs en COD et en nitrate

Préalablement à son installation dans les locaux du SIMOVEAQ, le spectrophotomètre de terrain utilisé pour l'étude a été calibré au Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes (i.e. détermination des rapports de proportionnalité entre teneurs en COD et en nitrate et absorbances UV à 254 et 220 nm). Chaque point de suivi a été calibré. Ces calibrations ont été réalisées en déterminant les absorbances à 220 et 254 nm de 13 échantillons (dont 1 prélevé en crue) prélevés en chaque point entre juillet et novembre 2008, échantillons sur lesquels ont également été mesurés en parallèle les teneurs en COD et en nitrate à l'aide des méthodes décrites ci-dessus. Les équations des droites obtenues sont les suivantes:

Pour le COD

Point 45: [COD] (en mg.L⁻¹) = 29.22 * Abs_{254nm}

Point 45 bis: [COD] (en mg.L⁻¹) = 25.81 * Abs_{254nm}

Point 45 ter: [COD] (en mg.L⁻¹) = 25.22 * Abs_{254nm}

Point 45 quatre: [COD] (en mg.L⁻¹) = 26.45 * Abs_{254nm}

Pour le nitrate

Point 45: [Nitrate] (en mg.L⁻¹) = 26.06 * Abs(220nm -254 nm) – 18.01

Point 45 bis: [Nitrate] (en mg.L⁻¹) = 27.10 * Abs(220nm -254 nm) – 21.03

Point 45 ter: [Nitrate] (en mg.L⁻¹) = 25.87 * Abs(220nm -254 nm) – 18.02

Point 45 quatre: [Nitrate] (en mg.L⁻¹) = 24.75 * Abs(220nm -254 nm) – 14.42

Ces équations ont été utilisées dans le reste de l'étude par Nicolas Kergourlay pour convertir les absorbances mesurées par ses soins en teneurs en COD et en nitrate.

3.2. Suivi du COD

Trente sept échantillons par point ont été prélevés et analysés lors de l'étude, soit un total de 128 échantillons. Comme le montre la **figure 6**, la correspondance entre les valeurs d'absorbance UV à 254nm mesurée par le SIMOVEAQ et celles mesurées pour les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes est excellente. Une corrélation de pente 1 est obtenue avec un coefficient de corrélation R² de 0.99. De fait, seuls 5 échantillons sur 128 s'écartent significativement de la droite de régression, traduisant un problème d'analyse soit à Rennes soit à Quimper.

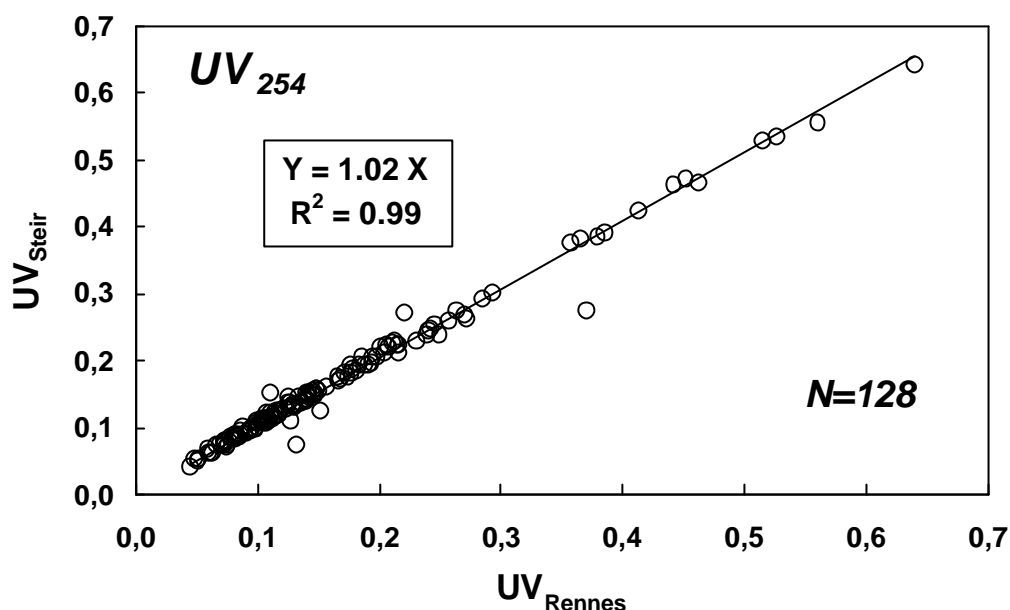


Figure 6. Comparaison entre les mesures d'absorbance UV à 254 nm réalisés par le SIMOVEAQ et celles effectuées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes. Mise à part 5 points, un très bon accord est observé entre les deux séries de mesures.

L'accord entre les concentrations en COD estimées suites au mesure d'absorbance effectuées par le SIMOVEAQ et les concentrations en COD "vraies" mesurées au Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes est également bon. En effet, et comme le montre la **figure 7**, une corrélation de pente 1 est, là aussi, observée avec un coefficient de corrélation R également très élevé (0.96). Comme le montre la figure, les concentrations moyennes en COD calculées en utilisant les deux populations de données sont identiques à 2% près (4.4 et 4.3 mg/L). De même, la distribution des valeurs au sein des deux populations est semblable (identité des valeurs des centiles 10 et 90; voir **figure 7**).

Cette identité des valeurs moyennes et des valeurs définissant la structure des populations de données calculées et mesurées se retrouve si les données ne sont plus traitées globalement, mais point de prélèvement par point de prélèvement (**Tableau 4**). Les écarts sont légèrement plus élevés (jusqu'à 8% sur la moyenne), ce qui est logique eu égard à la réduction du nombre d'échantillons (37 échantillons par point contre 128 échantillons pour les quatre points de prélèvement rassemblés).

La quasi identité des concentrations moyennes calculées et mesurées démontre la justesse des concentrations en COD déterminées à partir des mesures d'absorbance UV effectuées sur site par le SIMOVEAQ et l'absence de dérive du spectrophotomètre utilisé pendant la durée de l'étude ou de changement du rapport de proportionnalité COD-Absorbance UV_{254} . Elle démontre aussi qu'un animateur de BV non-spécialiste de la mesure chimique est capable de mettre en œuvre un spectrophotomètre de manière juste et précise.

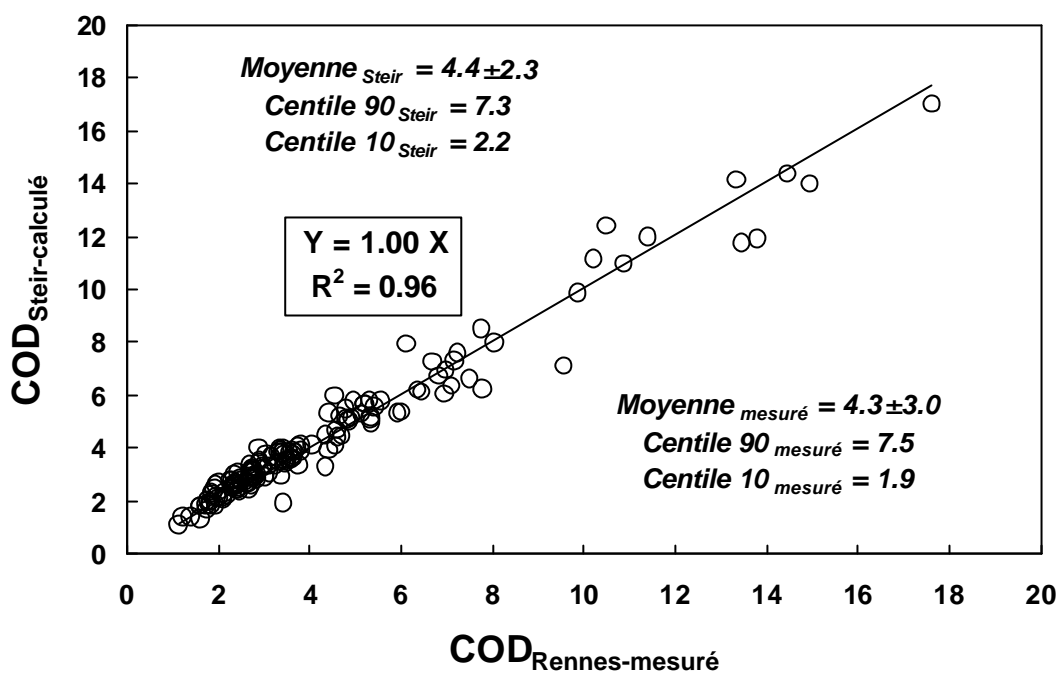


Figure 7. Comparaison entre les concentrations en COD calculées à partir des mesures d'absorbance UV à 254 nm réalisées par le SIMOVEAQ et les concentrations "vraies" en COD mesurées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes, tous points de prélèvement confondus.

| | Point 45 | | Point 45 bis | | Point 45 tertio | | Point 45 quatre | |
|-------------------|----------|-----------|--------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| | Mesurées | Calculées | Mesurées | Calculées | Mesurées | Calculées | Mesurées | Calculées |
| Moyenne | 4,30 | 4,54 | 4,53 | 4,71 | 4,42 | 4,32 | 4,30 | 4,31 |
| Ecart Type | 3,41 | 3,42 | 3,77 | 3,79 | 3,50 | 3,37 | 3,70 | 3,63 |
| Centile 10 | 1,92 | 2,12 | 2,22 | 2,42 | 2,31 | 2,15 | 1,55 | 1,38 |
| Centile 90 | 7,69 | 7,60 | 7,37 | 6,97 | 6,22 | 6,07 | 7,24 | 7,28 |

Tableau 4. Comparaison entre les concentrations en COD calculées à partir des mesures d'absorbance UV à 254 nm effectuées par le SIMOVEAQ et les concentrations "vraies" en COD mesurées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes, point de prélèvement par point de prélèvement.

La quasi identité des concentrations moyennes calculées et mesurées ne doit pas masquer le fait que les écarts entre concentrations mesurées et concentrations calculées peuvent être très élevés, échantillon par échantillon. En effet, et comme le montre la **figure 9** des écarts aussi important que $\pm 40\%$ peuvent être observés entre teneurs "vraies" et teneurs calculées. La structure de la population de données n'est cependant pas quelconque. En effet, ces écarts maximums sont observés pour les

basses teneurs (<5 mg.L⁻¹) alors que pour les teneurs les plus élevées les écarts sont beaucoup plus faibles: $\pm 5\%$. Il ressort de cette analyse deux points cruciaux, à savoir que la méthode est apte à fournir des données précises pour les deux paramètres clés qui définissent la qualité organique d'une masse d'eau que sont i) sa concentration moyenne annuelle, et ii) ses concentrations maximales enregistrées lors des épisodes de crue, concentrations à l'origine des dépassements de la limite réglementaire.

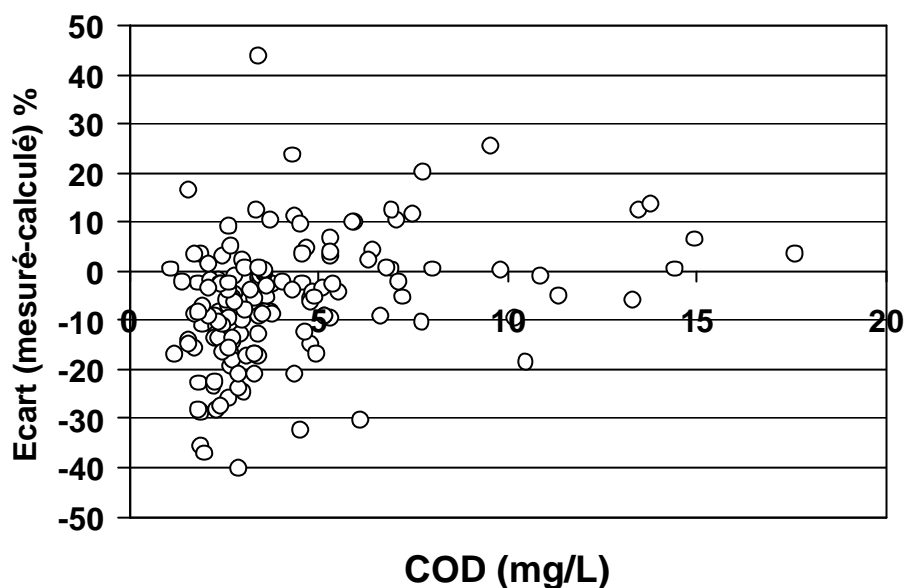


Figure 8. Evolution de l'écart entre concentrations mesurées et calculées en COD, échantillon par échantillon, en fonction de la teneur en COD des échantillons.

En résumé et pour conclure, les résultats obtenus dans cette étude démontrent qu'un spectrophotomètre UV de terrain mis en œuvre par un non-spécialiste est capable de rivaliser sur les concentrations moyennes annuelles et les fortes teneurs avec les analyseurs directs de la matière organique de type COT-mètres.

3.3. Suivi du Nitrate

Les concentrations en nitrate s'estiment en retranchant à l'absorbance UV mesurée à 220 nm (absorbance du nitrate) celle mesurée à 254 nm pour corriger de l'interférence produite par le COD qui absorbe également à 220nm. Ce sont donc les différences d'absorbance à ces deux longueurs d'onde que nous comparons ci-dessous pour les mêmes 128 échantillons que ceux analysés dans le cadre du suivi COD.

Comme le montre la **figure 9**, une très bonne corrélation linéaire de pente 1 est à nouveau observée entre les valeurs produites par le SIMOVEAQ et celles obtenues par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes. Le coefficient de corrélation R^2 est encore meilleur que pour les corrélations précédentes (0.99). La bonne mise en œuvre et la justesse du spectrophotomètre positionné au SIMOVEAQ est donc confirmée.

Cette bonne cohérence des résultats obtenus par le SIMOVEAQ et le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes est confirmée par la comparaison entre les teneurs en nitrate estimée par le SIMOVEAQ et les teneurs en nitrate vraies mesurées sur les mêmes échantillons par la Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes. En effet, et comme dans le cas du COD, on observe une quasi-identité des concentrations moyennes calculées et mesurées, ainsi que des valeurs des centiles 10 et 90 (**figure 10**).

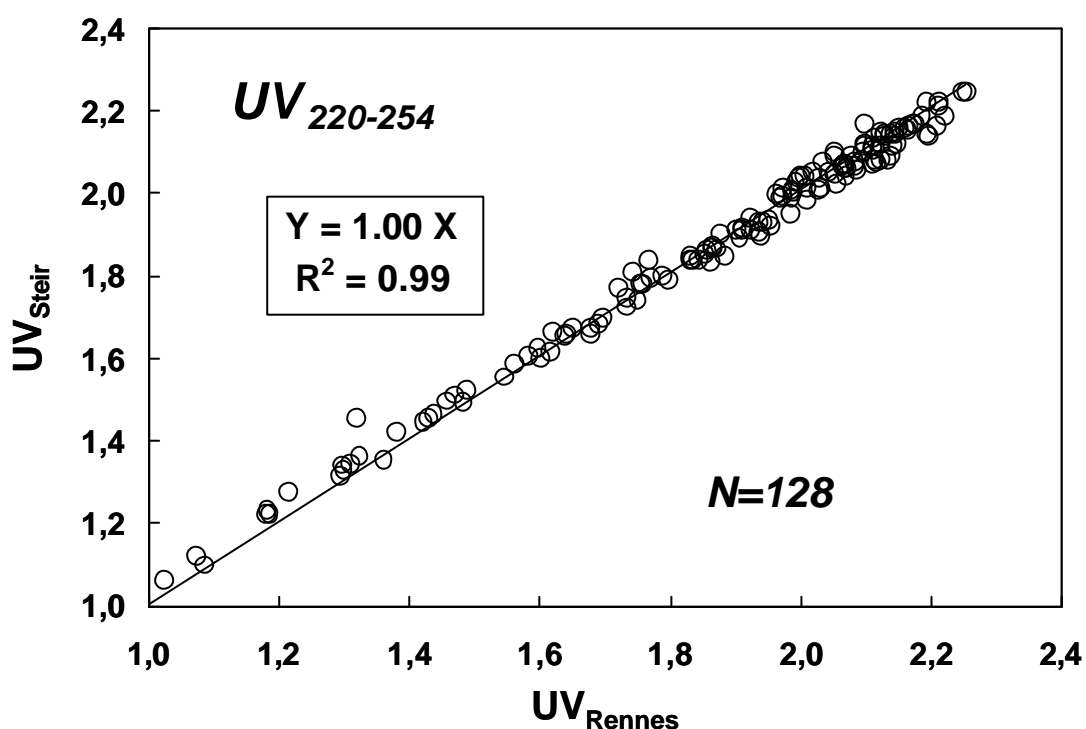


Figure 9. Comparaison des mesures d'absorbance $UV_{220-254}$ réalisés par le SIMOVEAQ et de celles effectuées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes.

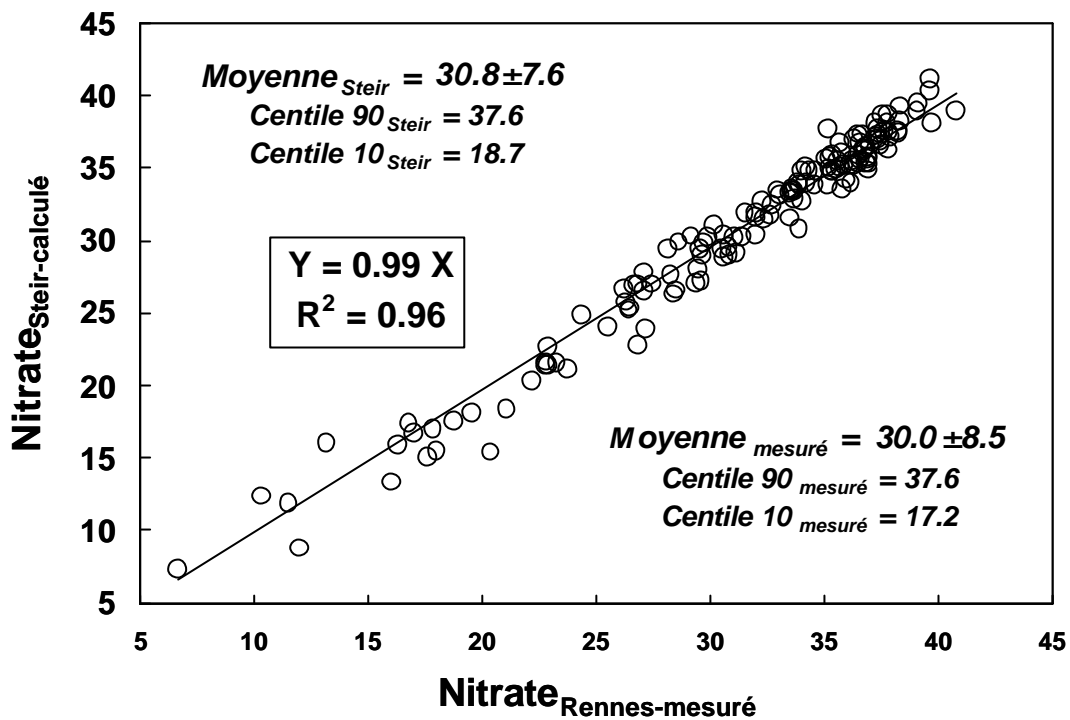


Figure 10. Comparaison des concentrations en nitrate calculées à partir des mesures d'absorbance UV à 220 nm effectuées par le SIMOVEAQ et des concentrations en nitrate "vraies" déterminées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes.

Comme dans le cas du COD, cette identité des valeurs moyennes et des valeurs définissant la structure des populations des données calculées et mesurées se retrouve si les données ne sont plus traitées globalement, mais point de prélèvement par point de prélèvement (**Tableau 5**). Les écarts sont toutefois, comme dans le cas du COD, sensiblement plus élevés (jusqu'à 5% sur la moyenne), ce qui est à nouveau logique eu égard à la réduction du nombre d'échantillons (37 échantillons par point contre 128 échantillons pour les quatre points de prélèvement réunis).

| | Point 45 | | Point 45 bis | | Point 45 tertio | | Point 45 quatre | |
|-------------------|----------|-----------|--------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| | Mesurées | Calculées | Mesurées | Calculées | Mesurées | Calculées | Mesurées | Calculées |
| Moyenne | 33,0 | 32,7 | 32,0 | 30,4 | 32,8 | 31,6 | 27,3 | 27,1 |
| Ecart Type | 7,2 | 8,5 | 7,4 | 9,3 | 6,8 | 8,3 | 7,9 | 8,5 |
| Centile 10 | 21,7 | 19,9 | 20,3 | 14,7 | 24,7 | 20,0 | 15,7 | 15,4 |
| Centile 90 | 38,9 | 39,6 | 38,2 | 38,3 | 37,8 | 37,5 | 34,6 | 35,0 |

Tableau 5. Comparaison entre les concentrations en nitrate calculées à partir des mesures d'absorbance UV à 220 nm effectuées par le SIMOVEAQ et les concentrations "vraies" en nitrate déterminées sur les mêmes échantillons par le Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes, point de prélèvement par point de prélèvement.

Egalement comme dans le cas du COD, la quasi identité des concentrations moyennes calculées et mesurées ne doit pas masquer le fait que les écarts entre concentrations mesurées et concentrations calculées en nitrate peuvent être très élevés, échantillon par échantillon. En effet, et comme le montre la **figure 10**, des écarts aussi importants que $\pm 20\%$ peuvent être observés entre teneurs "vraies" et teneurs calculées. Le même phénomène que pour le COD est cependant observé à savoir que les écarts diminuent fortement lorsque les concentrations augmentent, devenant $<\pm 5\%$ pour les concentrations en nitrates les plus élevées. Il ressort de cette analyse les deux mêmes points cruciaux que pour le COD, à savoir que la méthode est apte à fournir des données précises pour les deux paramètres clés qui définissent la qualité "nitrate" d'une masse d'eau, paramètres qui sont i) sa concentration moyenne annuelle (qui peut être définies précisément pour un nombre d'échantillons très inférieur à celui requis pour le COD, eu égard à la plus faible variabilité temporelle des concentrations en nitrate), et ii) les concentrations maximales enregistrées, concentrations susceptibles de créer des dépassements de la limite réglementaire "nitrate" des 50 mg.L⁻¹.

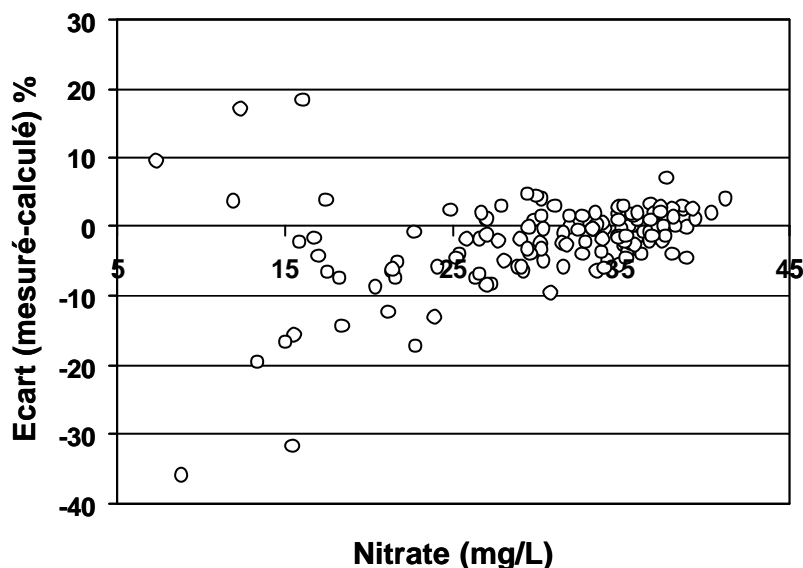


Figure 11. Evolution de l'écart entre concentrations mesurées et calculées en nitrate, échantillon par échantillon, en fonction de la teneur en nitrate des échantillons.

En résumé, la justesse des mesures d'UV effectuées sur le spectrophotomètre délocalisé sur le BV du Steir est donc confirmée, comme l'est l'aptitude d'un tel spectrophotomètre, mis en œuvre par un non-spécialiste de la mesure chimique, à fournir des mesures justes et précises tant des teneurs en COD que des teneurs en nitrate.

3.4. Optimisation de la calibration

Une question importante dans l'utilisation de la spectrophotométrie UV est celle de la calibration, et plus exactement du nombre de points à inclure dans la calibration pour que les concentrations calculées

soient les plus juste possibles. Dans le cas du COD, les résultats obtenus dans cette étude montre qu'un minimum de 20-25 points est requis pour garantir une justesse de 2% sur la concentration moyenne, à la condition impérative que la calibration inclut des échantillons prélevés en période de crue, c'est-à-dire des échantillons possédant de fortes concentrations en COD. Cette préconisation est illustrée par les **figures 12 et 13** qui illustrent le cas du point 45, ou on voit clairement qu'une calibration établie avec 25 points garantit une justesse de 2% sur la concentration moyenne.

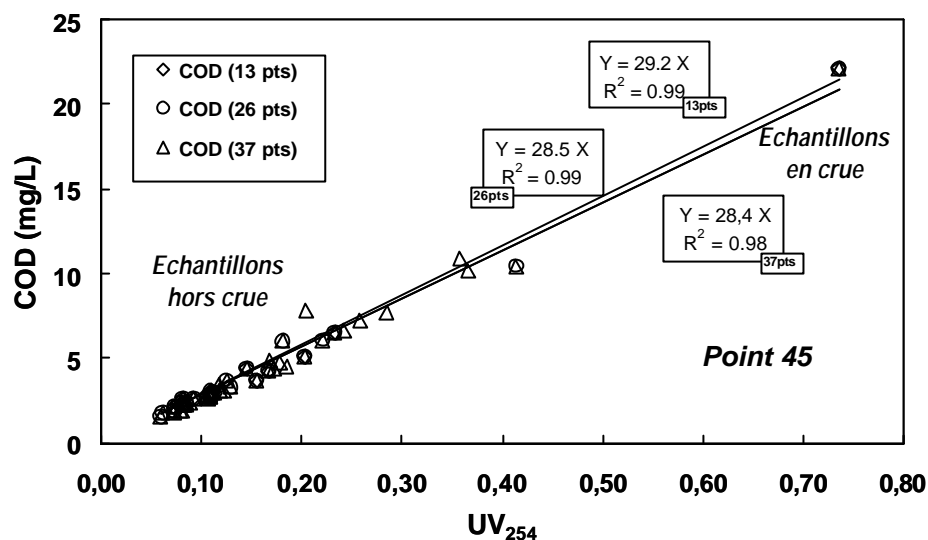


Figure 12. Variation du rapport de proportionnalité COD-UV dépendant du nombre d'échantillons inclus dans la calibration. Le cas présenté est celui du point 45.

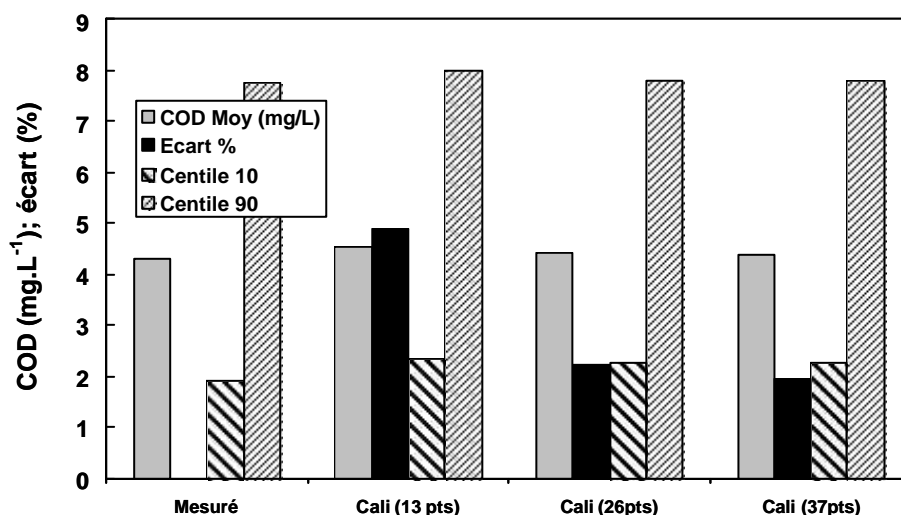


Figure 13. Evolution de la concentration moyenne calculée en COD, de l'écart entre cette concentration moyenne calculée et la concentration moyenne "vraie" et de la valeur des centiles 10 et 90 en fonction du nombre de point inclus dans la calibration. Le cas présenté est celui du point 45.

La double préconisation énoncée plus haut d'inclure un minimum de 20-25 points dans la calibration ainsi qu'un mélange d'échantillons prélevés en crue et hors période de crue vaut également pour le nitrate. Comme le montre les **figures 14** et **15**, une calibration bâtie sur 25 points garantit en effet une justesse de 1% sur la concentration moyenne en nitrate.

On notera qu'une calibration bâtie sur une dizaine de points permet dans un cas comme dans l'autre d'atteindre des écarts déjà très respectables entre concentrations moyennes mesurées et concentrations moyennes calculées, de 5% pour le COD (voir **figure 13**) et 1% pour le nitrate (voir **figure 15**).

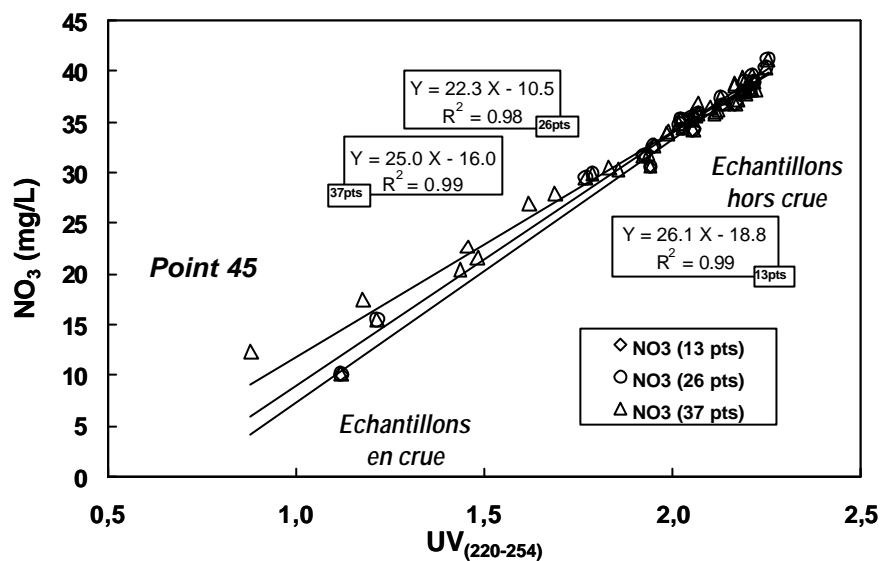


Figure 14. Variation du rapport de proportionnalité Nitrate-UV dépendant du nombre d'échantillons inclus dans la calibration. Le cas présenté est celui du point 45.

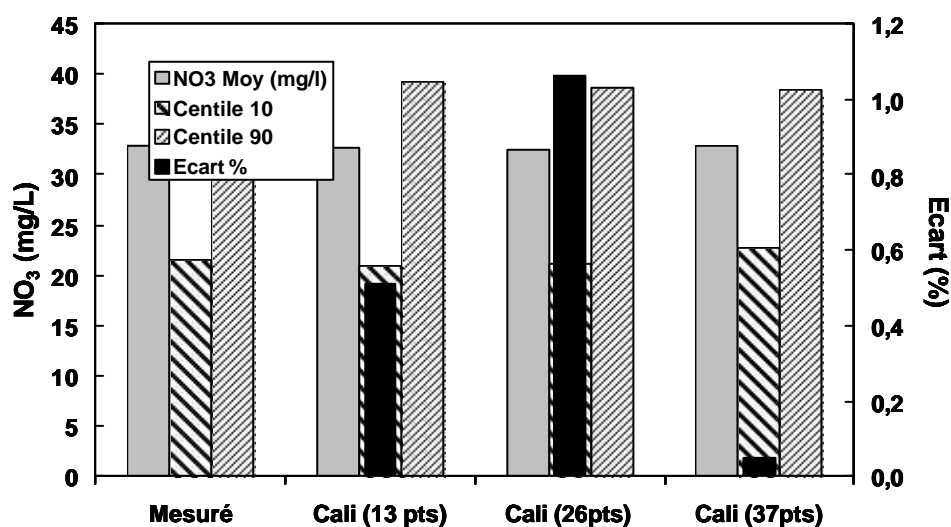


Figure 15. Evolution de la concentration moyenne calculée en nitrate, de l'écart entre cette concentration moyenne calculée et la concentration moyenne "vraie", et de la valeur des centiles 10 et 90 en fonction du nombre de point inclus dans la calibration. Le cas présenté est celui du point 45.

3.5. Test de conservation

Comme indiqué en introduction, des tests ont été effectués par le SIMOVEAQ pour déterminer l'effet d'une conservation prolongée des échantillons sur les absorbances UV à 254 et 220 nm et donc par voie de conséquence sur les concentrations calculées en COD et en nitrate. Ces tests ont deux objectifs: i) s'assurer que le stockage au réfrigérateur pendant 3 semaines des échantillons avant leur envoi au laboratoire de Géochimie des Eaux de l'UMR CNRS 6118 Géosciences Rennes n'est pas de nature à créer un écart entre les valeurs mesurées à Quimper et à Rennes; ii) déterminer la durée maximale pendant laquelle des échantillons peuvent être conservés au réfrigérateur sans que cela ne modifie les valeurs d'absorbance.

Deux échantillons, l'un prélevé en crue, l'autre hors période de crue, ont été soumis à ce test. Dans les deux cas, un volume d'échantillon a été prélevé et filtré, puis placé au réfrigérateur. A partir de cette solution dite "mère", des prélèvements ont été régulièrement effectués et analysés jusqu'à épuisement, l'échantillon étant constamment conservé dans le noir à 4°C. La durée totale du test a été de 7 semaines pour l'échantillon prélevé en crue et de 4 semaines pour l'échantillon prélevé hors période de crue.

Les résultats sont présentés dans la **figure 16a** pour le COD (concentrations déduites des mesures d'absorbance UV à 254 nm) et dans la **figure 16b** pour le nitrate (concentration déduite des mesures d'absorbance UV à 220 nm). La figure montre que les teneurs en COD sont stables pendant 1 mois (i.e. constantes aux incertitudes analytiques près), puis augmentent légèrement (8%) pour l'échantillon conservé au réfrigérateur pendant 7 semaines. Dans le cas du nitrate, la figure montre une stabilité également pendant un mois, puis une diminution pour l'échantillon conservé au réfrigérateur pendant 7 semaines.

Les résultats obtenus pendant la période de stabilité permettent de déterminer la précision des concentrations en COD et nitrate déduites des mesures d'absorbance. Celle-ci est <1% pour les teneurs en COD > 10 mg.L⁻¹ et de 2% pour les teneurs en COD < 10 mg.L⁻¹; elle est <1% pour les teneurs en nitrate > 30 mg.L⁻¹ et de 3% pour les teneurs en nitrate < 30 mg.L⁻¹.

Nous déduisons de ces tests une durée maximale de conservation des échantillons filtrés au réfrigérateur d'un mois. Une telle durée permet aisément de gérer les temps d'attente relatifs par exemple à l'envoi des échantillons dans un laboratoire pour vérifier la calibration du spectrophotomètre, ou ceux créés par un éventuel contretemps de l'animateur réalisant les mesures sur site. Ils permettent également de regrouper les échantillons pour minimiser les temps de mise en œuvre du spectrophotomètre.

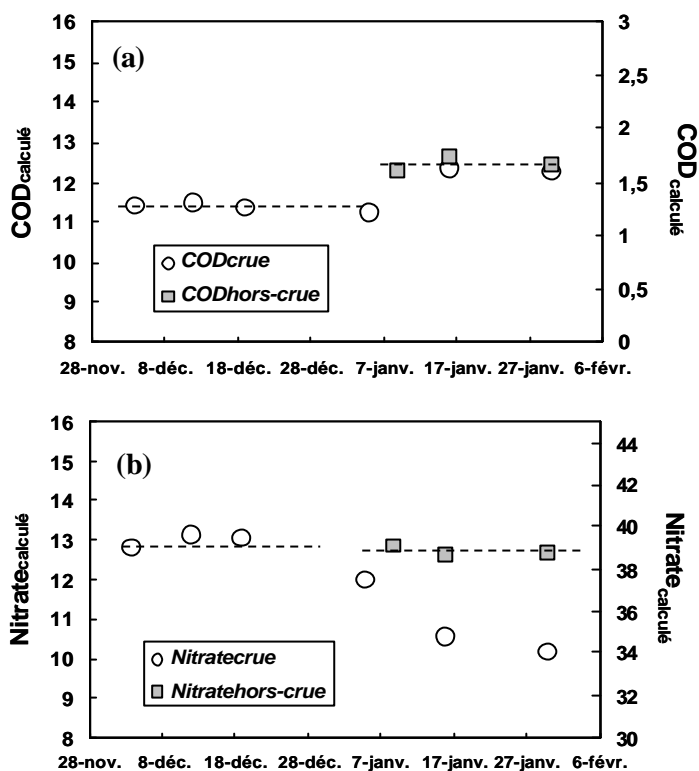


Figure 16. Résultats des tests de conservation. Les lignes pointillées soulignent les périodes de stabilité des échantillons

3.6. Test de filtration

L'objectif de cette deuxième série de tests était d'évaluer la possibilité que les mesures d'absorbances UV puissent être effectuées non pas sur eau filtré mais directement sur eau brute ce qui aurait l'avantage de supprimer la contrainte induite par la filtration (voir **annexe**).

Pour évaluer cette possibilité, un échantillon a été prélevé en période de crue (maximisation de la quantité de particules présentes), puis divisé en deux fractions, l'une étant filtrée sur le terrain, l'autre ne l'étant pas, chacune des deux fractions étant ensuite analysée pour son absorbance UV (nota: pour la fraction eau brute un temps de décantation des particules est respecté, l'analyse s'effectuant sur le surnageant).

Le résultat du test montre un écart important des valeurs d'absorbance UV_{254} entre l'échantillon filtré et l'échantillon non filtré, et donc par voie de conséquence un écart important des concentrations calculées en COD. En effet, la concentration calculée en COD est de 15.6 mg.L^{-1} pour l'échantillon non filtré, contre seulement 11.3 mg.L^{-1} pour le même échantillon filtré. Les écarts sont moindres pour le nitrate: 13.4 mg.L^{-1} pour l'échantillon non filtré contre 12.5 mg.L^{-1} pour le même échantillon filtré.

La différence de résultats est sans doute liée à l'absorbance d'une partie du rayonnement UV par des micro-particules. Quoi qu'il en soit, ce test prouve qu'une filtration est nécessaire pour une détermination juste de la teneur en COD à partir de la mesure de l'absorbance UV_{254} .

3.7. Analyse des coûts

En conclusion, il reste à effectuer une analyse comparative des coûts afférant à la méthode testée ici et des coûts induits par un traitement des mêmes échantillons par un laboratoire d'analyse. Le **tableau 6** présente les éléments d'une telle analyse. Les coûts affichés (en euros TTC) dans la rubrique "laboratoires d'analyse" sont bornés par une option haute et une option basse couvrant la gamme des coûts pratiqués par les laboratoires opérant en Bretagne. Les coûts reliés à la méthode testée de mesure en autonomie incluent la calibration du spectrophotomètre par un laboratoire d'analyse aux coûts du marché. Le **tableau 6** montre clairement que l'achat d'un spectrophotomètre identique à celui testé dans cette étude est amorti dès que le nombre de points de suivis dépasse 3 sur un an (à la fréquence de 1 échantillon tous les 3 jours) ou que la durée de suivi d'un point dépasse 3 ans (toujours à la fréquence de 1 échantillon tous les 3 jours).

Il est clair qu'un dispositif de suivi apte à fournir des informations fiables et précises sur l'évaluation de la qualité organique des eaux (en réponse notamment à l'implantation de mesures correctrices) ne peut se concevoir que dans la durée et en incluant plusieurs point de suivi. De ce point de vue, l'analyse des coûts réalisée ici montre très clairement que la méthode testée et validée dans cette étude est de nature à permettre la mise en place de tels suivis, suivis qui sont pour l'instant impossibles pour des raisons de coût.

On notera que l'implantation de spectrophotomètres UV dans quelques BV stratégiques de Bretagne et leur mise en œuvre dans la durée permettrait d'acquérir les séries de données haute-fréquences et longue-durées nécessaires au suivi de l'évolution temporelle de la qualité organique des eaux superficielles de Bretagne et à la détermination de la façon dont cette qualité va répondre aux changements climatiques et d'usage des terres qui vont survenir dans les prochaines décennies. Nous rappellerons ici que l'élimination de la MO des eaux brutes est le problème numéro N°1 rencontré lors du traitement, et que la teneur en MO des eaux brutes définit le choix de la filière de traitement, et donc du coût de ce même traitement.

On notera enfin que les coûts inscrits dans le **tableau 6** n'incluent pas le temps passé par l'animateur à pratiquer la mesure UV. Ce coût reste néanmoins très faible, le temps total d'analyse par échantillon s'élevant à moins de deux minutes, manipulation de l'échantillon et mesure de son absorbance UV comprise.

| | Autonomie Spectro | | | Laboratoire d'analyse | | | | | |
|----------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | Coût unitaire | Coût pour 100 échantillons* | Coût pour 300 échantillons** | Coût unitaire option basse | Coût pour 100 échantillons* | Coût pour 300 échantillons** | Coût unitaire option haute | Coût pour 100 échantillons* | Coût pour 300 échantillons** |
| Analyse COD | 1 | 100 | 500 | 20 | 2000 | 6000 | 30 | 3000 | 9000 |
| Analyse Nitrate | 1 | 100 | 500 | 5 | 500 | 1500 | 7 | 700 | 2100 |
| Achat du spectrophotomètre | | 5200 | 5200 | - | - | - | - | - | - |
| Calibration*** | | 500 | 2500 | | | | | | |
| Total | | 5200 | 6000 | - | 2500 | 7500 | 37 | 3700 | 11100 |

*Ce nombre équivaut à 1 point suivi pendant une année à la fréquence de 1 échantillon tous les trois jours

**Ce nombre équivaut à 1 point suivi pendant 3 années à la fréquence de 1 échantillon tous les trois jours, ou à 3 points suivis une année à la même fréquence

***Calibration effectuée par un laboratoire d'analyse en considérant 20 points par point de suivi et en maximisant les coûts

**** Correspond à l'achat du matériel de filtration

Tableau 6. Analyse comparée des coûts afférents à la méthode testée dans cette étude et induits par un traitement des mêmes échantillons par un laboratoire pratiquant l'analyse directe de la MO et du nitrate.

Chapitre 4

Conclusion

En conclusion, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude confirment que la spectrophotométrie UV mise en œuvre par un animateur de BV non formé à la chimie analytique est apte à fournir des concentrations en COD et en nitrate juste et précise, ouvrant la possibilité pour les animateurs de BV de mettre en place, en autonomie et à bas coût, l'ensemble des suivis haute-fréquences, et longue-durées nécessaires à la détermination de la qualité MO et nitrate des eaux superficielles bretonnes, de l'évolution dans le temps de cette qualité, et de la réponse de cette qualité aux mesures correctrices qui pourraient être éventuellement mises en place sur certains BV ou certaines portions de BV.

Moyennant une calibration préalable du spectrophotomètre à l'aide de 15 à 20 échantillons dosés du point de vue de leur teneur en nitrate et en MO, des justesses de l'ordre de 2% et de 5%, respectivement, peuvent être espérées sur les concentrations moyennes annuelles et sur les concentrations maximales, causes des dépassements des limites réglementaires, ce qui est excellent.

Les résultats obtenus montrent également que les échantillons peuvent être conservés un temps relativement long avant mesure de l'absorbance UV, permettant une certaine flexibilité dans la gestion des analyses comme leur regroupement dans le temps, par exemple.

Trois conditions doivent être respectées pour atteindre ce haut niveau de justesse:

- 1) filtrer les échantillons directement sur le terrain;
- 2) procéder à une calibration préalable du spectrophotomètre en collaboration avec un laboratoire spécialisé;
- 3) procéder à une vérification annuelle de la justesse de la calibration, toujours en collaboration avec un laboratoire spécialisé.

Enfin, l'analyse des coûts montrent un amortissement très rapide de l'investissement en matériel, le coût d'achat du spectrophotomètre correspondant au suivi haute-fréquence (1 échantillon tous les 3 jours) de seulement 3 points.

Chapitre 5

Bibliographie

- M. Angée, S. Corgne, G. Gruau (2006) Pollution des captages d'eau brute en rivière de Bretagne par les matières organiques. Une étude statistique inter sous-bassins versants du rôle de l'occupation du sol et des pratiques agricoles. Rapport Région Bretagne, 113 p.
- F. Birgand, E. Novince, G. Gruau, T. Bioteau (2004) Facteurs expliquant la présence de matière organique dans les eaux superficielles de Bretagne: Analyse des données existantes. Rapport final, DRASS et Région Bretagne. 73 p.
- S. Corgne, G. Gruau (2006) Pollution du Captage d'Eau Brute de la Retenue de Rophemel par les Matières Organiques: Une Etude du Rôle des Apports en Provenance du Bassin Versant. Rapport Veolia Eau - SMPBR, 89 p.
- G. Gruau, (2004) Les Sous-Produits Chlorés dans les Eaux Destinés à l'Alimentation Humaine. Facteurs de Formation. Impacts sur la Santé. Evaluation des Risques dans le cas de la Bretagne. Rapport DRASS et Région Bretagne. 47 p
- G. Gruau, E. Jardé, E. Novince, F. Birgand (2004) Pollution des eaux continentales de Bretagne par les matières organiques. Flux, Concentrations Moyennes et Dynamique des Transferts dans les Bassins Versants. Réflexions sur les Indicateurs. Rapport DRASS et Région Bretagne. 81 p.
- G. Gruau, F. Birgand, E. Novince, E. Jardé (2004) Pollution des captages d'eau brutes de Bretagne par les matières organiques. Rapport de synthèse. Tableau de bord de la pollution. Causes Possibles. Recommandations. Rapport DRASS et Région Bretagne, 108 p.
- G. Gruau, P. Petitjean, O. Hénin (2005). Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques. Guide pratique pour localiser les zones sources dans les bassins versants et suivre l'évolution des pollutions dans le temps. Rapport DRASS et Région Bretagne. 120 p.
- G. Gruau, N. Gaury, E. Jardé, A.-C. Pierson-Wickman, L. Brient, P. Petitjean, O. Hénin (2007) Pollution de la retenue de Rophemel par les matières organiques et le phosphore. Quantification du rôle respectif des apports en provenance du bassin versant et des sources internes à la retenue. Rapport intermédiaire. Rapport Veolia Eau et SMPBR. 38 p.
- E. Novince, F. Birgand, G. Gruau (2004) Projet d'étude sur l'analyse des données disponibles sur les bassins versants bretons: recherche des facteurs expliquant la présence de matières organiques dans les eaux superficielles. Rapport DRASS et Région Bretagne. 44 p.
- A. Jaffrezic, E. Jardé, A.-C. Pierson-Wickman, G. Gruau, E. Joigneaux, M. Bilal, P. Petitjean, Y. Fauvel, O. Hénin, A. Racape (2008) Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques. Une étude de l'impact des épandages de déjections animales par analyse spectroscopique, moléculaire et isotopique de la matière organique. Rapport Final. Rapport DRASS et Région Bretagne. 90 p.
- E. Jardé, G. Gruau, (2004) Pollution des eaux continentales de Bretagne. Caractérisation moléculaire des sources. Rapport DRASS et Région Bretagne. 42 p.

- E. Jardé E., G. Gruau, L. Mansuy-Huault, P. Faure, P. Petitjean (2004) Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques. Variabilité spatio-temporelle des compositions. Traçage des sources par analyse moléculaire. Rapport DRASS et Région Bretagne, 100 p.
- E. Jardé, A. Jaffrezic, A.-C. Pierson-Wickman, G. Gruau, P. Petitjean, Y. Fauvel, O. Hénin, A. Racape (2007) Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques. Une étude de l'impact des épandages de déjections animales par analyse spectroscopique, moléculaire et isotopique de la matière organique. Rapport intermédiaire. Rapport DRASS et Région Bretagne. 60 p.
- A. Monchy, G. Gruau, E. Jardé, L. Brient, P. Petitjean, O. Hénin (2008) Origine de la matière organique polluante de la retenue de Bois-Joli. Rapport Final. Région Bretagne. 88 p.
- J.L. Weishaar, G.R.Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fujii, K. Mopper (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, 37: 4702-4708.

Chapitre 6

Annexe

A.1. Matériel de prélèvement et précautions opératoires

Le matériel de prélèvement nécessaire au dosage du COD est présenté dans la **figure A.1.** Il se compose d'une seringue pour prélever l'échantillon d'eau, d'un filtre adaptable sur la seringue de porosité $0.22 \mu\text{m}$ et d'un flacon plastique de 30 ml pour recevoir l'échantillon filtré et le stocké en attendant d'être analysé.

Les recommandations opératoires sont les suivantes:

- 1) Jeter le 3 premiers ml de filtrat; cette opération est nécessaire car les filtres étant en acétate de cellulose, ils larguent naturellement du carbone organique susceptible de contaminer les échantillons;
- 2) Ne pas hésiter à changer de filtre lorsque celui-ci colmate (cas des eaux prélevées en crue);
- 3) Remplir le flacon de 30 ml à ras bord de manière à éviter la présence d'oxygène dans le flacon, favorable à la minéralisation de la MO;
- 4) Stocker les échantillons dans le noir à 4°C .



Figure A.1. Les trois accessoires requis pour la préparation d'un échantillon d'eau en vue d'une analyse COD.

Nota 1: les filtres se jettent après usage. Les flacons et seringues se recyclent.

Nota 2: le volume de 30 ml permet de doubler l'analyse COD et d'effectuer sur le même échantillon un dosage du nitrate.