

## " Marais mode d'emploi "

*...une nouvelle collection pour les gestionnaires  
de zones humides littorales*

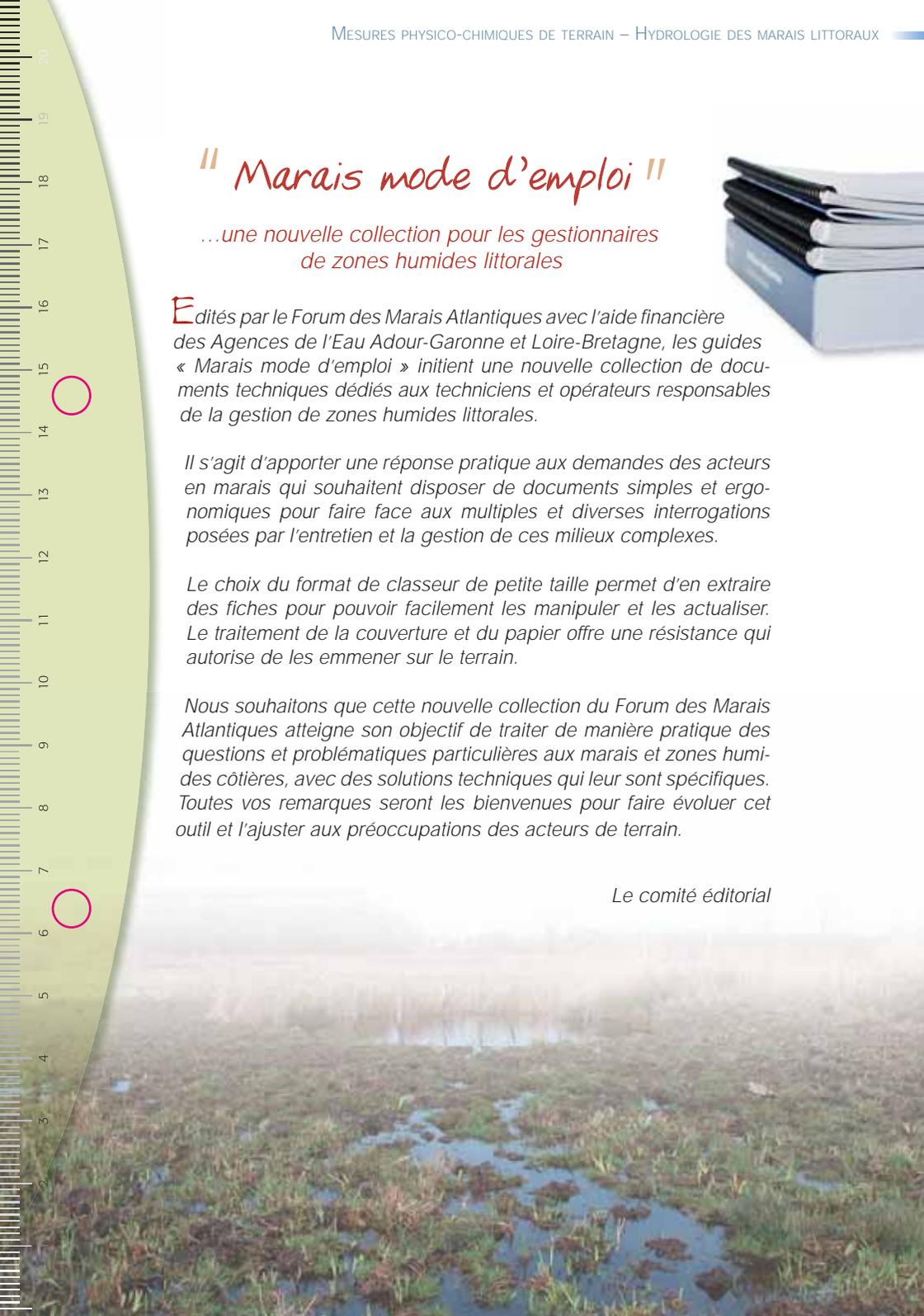
**E**dités par le Forum des Marais Atlantiques avec l'aide financière des Agences de l'Eau Adour-Garonne et Loire-Bretagne, les guides « Marais mode d'emploi » initient une nouvelle collection de documents techniques dédiés aux techniciens et opérateurs responsables de la gestion de zones humides littorales.

*Il s'agit d'apporter une réponse pratique aux demandes des acteurs en marais qui souhaitent disposer de documents simples et ergonomiques pour faire face aux multiples et diverses interrogations posées par l'entretien et la gestion de ces milieux complexes.*

*Le choix du format de classeur de petite taille permet d'en extraire des fiches pour pouvoir facilement les manipuler et les actualiser. Le traitement de la couverture et du papier offre une résistance qui autorise de les emmener sur le terrain.*

*Nous souhaitons que cette nouvelle collection du Forum des Marais Atlantiques atteigne son objectif de traiter de manière pratique des questions et problématiques particulières aux marais et zones humides côtières, avec des solutions techniques qui leur sont spécifiques. Toutes vos remarques seront les bienvenues pour faire évoluer cet outil et l'ajuster aux préoccupations des acteurs de terrain.*

*Le comité éditorial*



*Directeur de la publication*  
Bernard Grasset

*Rédacteurs*

Loïc Anras, hydrobiologiste (FMA)  
Stéphane Guesdon, hydrologiste (IFREMER)

*Relecture*

Alain Gallicé (ESTUARIUM)  
Yvan et Danielle Anras

*Comité éditorial*

Freddy Hervochon (Agence de l'Eau Loire-Bretagne)  
Dominique Tesseyre (Agence de l'Eau Adour-Garonne)  
Laurent Vienne (Agence de l'Eau Loire-Bretagne)

*Maquette*  
Diagraphe

2007

*Références pour citations :*

*Mesures physicochimiques de terrain - hydrologie des marais littoraux* (2007)  
Anras L., Guesdon S., Collection "Marais Mode d'emploi",  
Ed. Forum des Marais Atlantiques,  
76 pages.

## Avant-propos

**E**n raison des objectifs d'atteinte du bon état écologique des masses d'eau pour 2015 édictés par la directive cadre européenne sur l'eau, les réseaux de surveillance de la qualité des eaux de surface sont remis à niveau pour répondre à cette exigence.

Or, les marais côtiers sont les rares milieux qui ne sont pas encore couverts par de tels réseaux.

Dans le cadre de l'assistance aux techniciens gestionnaires de marais, le Forum des Marais Atlantiques s'est engagé aux côtés des Agences de l'Eau pour répondre à cet enjeu.

Le présent guide a pour vocation de servir de référence technique pour des opérations de mesures simples que peuvent conduire les techniciens des maîtres d'ouvrage locaux de la gestion de l'eau. Il peut être aisément mis à jour, grâce à son format classeur, au fur et à mesure de l'évolution des techniques de mesure.

Ce guide est conçu comme un aide-mémoire technique qui peut être emmené sur le terrain. Il doit être le complément d'une formation de base dispensée spécifiquement à cet effet, seule capable de garantir que les mesures réalisées sont fiables. Elles pourront ainsi servir de manière complémentaire, selon les besoins, un système de référence qualité déployé en parallèle.

Les données collectées seront utiles pour estimer l'évolution favorable qu'entraînent les opérations de gestion sur la qualité de l'eau et des milieux aquatiques.





## Préambule

*Ce guide récapitule un ensemble de techniques simples pouvant être mises en œuvre sur le terrain. Il s'adresse aux techniciens de marais et, plus généralement, à toute personne impliquée dans la gestion hydraulique d'un marais ou d'une zone humide. Son objectif est de permettre le déploiement de mesures pour le suivi et la surveillance des milieux aquatiques en marais littoraux.*

Les marais littoraux de la façade atlantique française occupent près de 5 000 km<sup>2</sup>. Très peu d'entre eux sont aujourd'hui instrumentés proportionnellement aux dizaines de milliers de kilomètres de cours d'eau qu'ils représentent.

La liste des paramètres traités ici n'est pas exhaustive dans la mesure où la surveillance des zones de marais ne se fait pas dans un objectif de salubrité des eaux ni de recherche ou d'expérimentation mais, plus généralement, dans le but d'acquérir des connaissances de base sur le fonctionnement des unités hydrologiques. Il s'agit le plus souvent d'unités de gestion hydraulique en relations plus ou moins étroites entre elles, voire indépendantes. De multiples usages prennent place sur ces milieux et, désormais, les structures ou les personnes en charge de la gestion hydraulique quantitative doivent également pouvoir garantir un maintien ou une amélioration de la qualité de l'eau. La directive cadre sur l'eau (DCE) de l'Union européenne (23/10/2000), transcrite dans le droit français à travers la nouvelle loi sur l'eau, en fait un objectif à satisfaire pour 2015, les objectifs de qualité devenant désormais un enjeu collectif et d'intérêt général.

En marais littoral, l'état de santé de ces milieux aquatiques peu profonds, naturellement eutrophes\* à hypereutrophes\*, repose principalement sur un niveau variable de confinement induit par la gestion qui y est appliquée. Les paramètres retenus ici constituent un groupe minimum permettant l'adaptation de la gestion hydrologique locale sur la base des tendances et des indications qu'ils fournissent.

S'agissant de milieux fortement transformés et aménagés, ils sont soumis à des contaminations variées qui peuvent également altérer la qualité de l'eau : effluents urbains, agricoles, etc. Il est donc important que des mesures soient collectées pour permettre la prise de décisions visant à améliorer la situation.





*L'observation de l'environnement immédiat permet d'améliorer l'interprétation des données.*

*Source FMA*

### *Préambule (suite)*

C'est pour cette raison qu'un chapitre est consacré au dosage des nutriments et des pesticides courants. Le guide n'ira pas plus loin, par exemple, en proposant des techniques pour mesurer la demande biochimique en oxygène ou les métaux lourds et les contaminants organiques. Cela ne se justifie que pour des études particulières (efficacité des zones de lagunage, étude sur l'autoépuration, etc.). Il s'agit de techniques plus lourdes de laboratoire qui ne font pas l'objet de ce guide, principalement dédié à l'emploi de matériels de terrain et visant à inciter le déploiement plus général de mesures simples et accessibles dans les milieux aquatiques.

Il faut aussi mettre en garde les utilisateurs de mesures. En effet, toute mesure peut être dédiée à un ou plusieurs usages.

Il convient également d'être prudent dans l'emploi des données. En effet, il ne faut pas les détourner de l'emploi auquel on les destine. Il ne s'agit pas d'en faire des outils de détection d'incidents, qui puissent notamment être opposable aux tiers.

Il faut bien séparer les plans d'échantillonnage qui peuvent avoir pour un même paramètre, des utilisations complètement différentes.

La stratégie d'échantillonnage à mettre en œuvre est donc au cœur du projet de suivi et doit être adaptée strictement à l'usage que l'on souhaite faire de ses données.

Dans cette optique il est recommandé de prendre connaissance de l'ouvrage qui guide les choix de stratégie d'échantillonnage édité par le Forum des Marais Atlantiques.

Il est également vivement recommandé de s'entourer de conseils auprès d'organismes habilités qui apporteront un jugement éclairé sur la pertinence, l'efficacité et la faisabilité des projets de suivis.



**A. Introduction : comment bien commencer ?..... A - 1**

1 • Pourquoi réaliser des mesures ? .....	1
2 • Quelques mesures simples .....	2
3 • Pourquoi mesurer ? Répondre à un questionnaire.....	4
4 • Comment bien mesurer ?.....	4



**B. Prélèvements d'eau..... B - 1**

1 • Mode opératoire.....	1
1.1 Le prélèvement par immersion.....	1
1.2 Le prélèvement de surface .....	3
1.3 Le prélèvement par pompage.....	3
2 • Conditionnement.....	4
2.1 Flaconnages et stockage .....	4
2.2 Filtration .....	6

**C. Mesures physico-chimiques..... C - 1**

1 • L'oxygène dissous.....	2
1.1 Intérêt : Rôle de l'oxygène.....	3
1.2 Méthodes et matériels de mesures .....	4
1.3 Comment bien effectuer les mesures ?.....	5
1.4 Comment exploiter les mesures ?.....	8
2 • Le pH .....	8
2.1 Intérêt de ce paramètre.....	9
2.2 Matériels et méthode .....	9
2.3 Comment bien effectuer les mesures ?.....	10
2.4 Comment exploiter les mesures ?.....	12
3 • La conductivité et la salinité .....	12
3.1 Intérêt de ce paramètre.....	12
3.2 Méthodes et matériels de mesure.....	13
3.3 Comment bien effectuer les mesures ?.....	14
3.4 Comment exploiter les mesures ?.....	15
4 • La température.....	15
4.1 Intérêt de ce paramètre.....	15
4.2 Matériels et méthode .....	15
4.3 Comment bien effectuer les mesures ?.....	16
4.4 Comment exploiter les mesures ?.....	17



# air e

5 • La transparence et la turbidité.....	17
5.1 Intérêt de ce paramètre.....	17
5.2 Matériels et méthode.....	17
5.3 Comment bien effectuer les mesures ?.....	18
5.4 Comment exploiter les mesures ?.....	19
6 • La hauteur d'eau.....	19
6.1 Intérêt de ce paramètre.....	19
6.2 Matériels et méthode.....	19
6.3 Comment bien effectuer les mesures ?.....	20
6.4 Comment exploiter les mesures ?.....	21
7 • La vitesse du courant.....	21
7.1 Intérêt de ce paramètre.....	21
7.2 Matériels et méthode.....	21
7.3 Comment bien effectuer les mesures ?.....	22
7.4 Comment exploiter les mesures ?.....	25

## D. Dosage des nutriments : Le nitrite, le nitrate, l'ammonium, le phosphate et la silice..... D - 1

1 • Intérêt de ce paramètre.....	1
2 • Méthodes et matériels de mesures.....	3
3 • Comment bien effectuer les mesures ?.....	3
4 • Comment bien effectuer les mesures ?.....	7

## E. Dosage des contaminants..... E - 1

1 • Pesticides.....	1
1.1 Intérêt de ce paramètre.....	2
1.2 Matériels et méthode.....	3
1.3 Comment bien effectuer les mesures ?.....	3
1.4 Comment exploiter les mesures ?.....	4
2 • Métaux lourds, hydrocarbures et autres contaminants organiques.....	5
2.1 Micropolluants métalliques.....	5
2.2 Hydrocarbures et autres contaminants organiques.....	6

## F. Interprétation des données..... F - 1

1 • Grilles de valeurs de référence : quelle utilisation ?.....	1
2 • Gestion des données temporelles, analyse de valeurs, de moyennes, de tendances.....	2

## Bibliographie et Annexes



# A. Introduction : comment bien commencer ?

## 1 • Pourquoi réaliser des mesures ?

L'enregistrement de données hydrologiques peut répondre à un certain nombre de besoins :

- acquisition des connaissances de base sur un hydrosystème ;
- définition des zones potentiellement plus sujettes et plus vulnérables aux pollutions ;
- vérification des objectifs de qualité d'eau afin d'évaluer l'efficacité d'un programme ;
- établissement des zones à seuils de tolérance connus pour l'accueil d'eaux usées, traitées ou non ;
- détermination des apports et des déplacements de polluants ;
- conduite des recherches spécifiques sur des processus hydrologiques ;
- calibrage et validation des modèles hydrologiques mathématiques ;
- définition des problèmes de qualité de l'eau ;
- etc.

Ce document se veut donc utile à toutes les personnes concernées par la surveillance, l'étude et le suivi des zones humides, sachant que tout suivi pour un objectif donné commence par la mise en place d'une surveillance de base.

Il conviendra de distinguer les paramètres hydrologiques, qui rendent compte des processus naturels, des polluants chimiques, qui sont essentiellement d'origine humaine.

Ce guide concerne surtout les méthodes de collecte et d'analyse des paramètres physicochimiques. Par conséquent, il est conseillé de se référer à des ouvrages spécialisés pour rechercher les méthodes de

corrélations entre les divers paramètres. Une bonne stratégie d'échantillonnage (fréquence et maillage) est également nécessaire pour permettre ensuite de faire parler ces données. Enfin, la rigueur des protocoles et la qualité de la mesure doivent rester au cœur des préoccupations dans la collecte des données.



### POUR PLUS D'INFORMATIONS

> se reporter au guide *Trame méthodologique pour la mise en place de suivis hydrologiques en marais*<sup>1</sup>, édité en août 2003 par le Forum des Marais Atlantiques.

<sup>1</sup> Document téléchargeable sur [www.forum-marais-atl.com/iso\\_album/guide\\_suivi\\_hydrol.pdf](http://www.forum-marais-atl.com/iso_album/guide_suivi_hydrol.pdf)

## 2 • Quelques mesures simples

Si l'on souhaite démarrer une surveillance des milieux aquatiques, il est nécessaire de pouvoir s'appuyer sur un jeu de paramètres minimums permettant d'en caractériser le fonctionnement. Il s'agit de paramètres qui influent sur le développement de la vie, à la fois en structurant l'écosystème dans le temps (changements mesurables journalièrement et au rythme des saisons), et dans l'espace (biotopes bien différenciés).

On peut ainsi lister (tableau ci-après) des paramètres prioritaires (en vert dense), vis-à-vis des paramètres secondaires (en vert clair) et supplémentaires (blanc) :



VARIABLES À MESURER EN ZONES HUMIDES	PRIORITÉ
<b>VARIABLES PHYSIQUES</b>	
O <sup>2</sup> dissous	
débit	
encombrement / rugosité	
accès aux habitats	
ratio cours d'eau/plans d'eau	
salinité	
transparence (disque de Secchi)	
conductivité	
caractéristiques du substrat	
particules en suspension	
température	
minéralité totale	
turbidité	
<b>VARIABLES CHIMIQUES</b>	
DBO5	
minéraux non métalliques : Cl, F	
nutriments : N et P dissous	
nutriments : N et P particulaires et totaux	
métaux : As, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, K, Pb, Mg, Mn, Na, Ni, Zn	
pH	

Il est souvent souhaitable d'élargir ses recherches en ajoutant des paramètres physicochimiques et biologiques (non traités ici, se reporter au guide précédemment cité) :

- dans l'eau : chlorophylle et phéopigments, silice, vitesse du courant, populations de poissons, macrofaune et méiofaune, pesticides ;
- dans les sédiments : potentiel rédox, macrofaune enfouie.

Les paramètres minimums seront mesurés selon un rythme et des localisations bien précises si l'on veut les rendre interprétables. Les recommandations sont les suivantes :

- éviter de se positionner sur des sites atypiques (ponts, barrages, seuils et retenues, etc.),
- inclure au moins une station de référence éloignée de toute perturbation ou source de pollution,
- sélectionner des stations avec des caractéristiques d'habitat identiques (substrat, profondeur, courant...) pour pouvoir faire des comparaisons sur les problèmes de qualité,
- inclure une station directement à l'aval de la source de perturbation,
- établir des stations à des distances variées de la source de perturbation.

Les fréquences les plus adéquates sont très variables et fonction de l'objectif à atteindre : adéquation de la variabilité de la donnée par rapport à la **qualité de la mesure** (incertitude). Se reporter aux rubriques ci-après et au guide Trame méthodologique pour la mise en place de suivis hydrologiques en marais .

<sup>2</sup> Document téléchargeable sur [www.forum-marais-atl.com/iso\\_album/guide\\_suivi\\_hydrol.pdf](http://www.forum-marais-atl.com/iso_album/guide_suivi_hydrol.pdf)

## A. INTRODUCTION : COMMENT BIEN COMMENCER ?

- > 3 • POURQUOI MESURER ? RÉPONDRE À UN QUESTIONNEMENT
- > 4 • COMMENT BIEN MESURER ?

### 3 • Pourquoi mesurer ? Répondre à un questionnement

Après une période initiale d'acquisition de données de références, qui peut s'étendre de quelques semaines à quelques années, il est intéressant de pouvoir exploiter ses données.

Une mesure rentable doit pouvoir avant tout répondre à un questionnement :

- l'acquisition des connaissances base,
- le développement d'une surveillance pour détecter des perturbations,
- la mise en place un suivi pour rétroagir sur la gestion...

Si l'on souhaite remédier à des altérations sur l'hydrosystème dans une optique de réhabilitation, il est possible de choisir des jeux de paramètres différents qui soient susceptibles d'indiquer les causes d'altérations, et donc de tenter d'influer sur celles-ci (tableaux 1, 2 et 3 en Annexe 1).

À terme, le sens que l'on peut donner à un plan d'échantillonnage pour des besoins liés à la gestion des milieux consiste en une surveillance (détection d'altérations / état de santé de référence) ou un suivi (indicateurs de la gestion). Il est possible d'évoluer vers l'un ou l'autre de ces deux systèmes, selon le besoin.

### 4 • Comment bien mesurer ?

Afin d'effectuer les mesures avec un maximum de confiance dans ses résultats, il faut se conformer au plus près aux protocoles de mesures standardisés.

Cette rigueur est nécessaire pour que les données soient fiables, c'est-à-dire qu'elles reflètent au mieux la réalité objective. Pour cela, il faut s'assurer de l'exactitude, c'est-à-dire de la justesse (écart par rapport à la valeur vraie), et de la fidélité (dispersion aléatoire des valeurs mesurées) grâce à des procédures métrologiques.

On obtient tout cela en répétant les mesures avec plusieurs appareils calibrés régulièrement, et en suivant un protocole rigoureux qui réduit les variations dues au manipulateur.

Il faut toutefois toujours garder à l'esprit que des mesures faites en dehors d'un système d'accréditation n'ont aucune valeur juridique. Si le besoin s'en fait sentir, il faut s'appuyer sur des laboratoires ayant obtenu cette accréditation. Ceux-ci assurent la chaîne complète de traitement des données, depuis la collecte de l'échantillon jusqu'à la fourniture de la donnée fiabilisée au travers d'un procédé d'assurance qualité (liste des laboratoires en Annexe 9).

## B. Prélèvements d'eau

### 1 • Mode opératoire

**I** existe plusieurs méthodes de prélèvements : bouteilles hydrologiques, pompage, prélèvement par immersion de flacon, prélèvement de surface. Nous présenterons chacune d'elles avec les paramètres correspondants.

#### > 1.1 Le prélèvement par immersion

Le prélèvement par immersion de flacon est la méthode la plus couramment employée.

##### Bouteille hydrologique

La méthode de prélèvement par bouteille hydrologique répond à l'exigence d'obtenir un échantillon à profondeur voulue dans des conditions de gradient ou de stratification. Il s'agit d'une bouteille ouverte des deux côtés, descendue verticalement et fermée par libération de bouchons à l'aide d'un messageur envoyé depuis la surface.

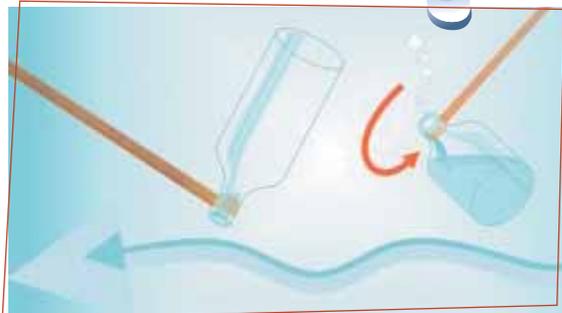
Cette méthode permet de remonter des échantillons dans lesquels aucun gaz n'aura barboté. Elle est donc bien adaptée à la mesure de l'oxygène et, a fortiori, des autres paramètres. En revanche, elle demeure difficile à utiliser dans des marais à faible profondeur (quelques dizaines de centimètres à 3 m), mais peut être employée dans les lacs et les étangs. Ce matériel est onéreux à l'achat (plusieurs centaines d'euros).



Source Ifremer

### Flacon emmanché ouvert

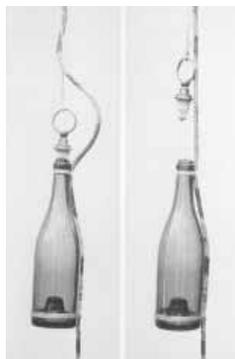
La méthode de prélèvement par bouteille hydrologique répond à l'exigence d'obtenir un échantillon à profondeur voulue dans des conditions de gradient ou de stratification. Il s'agit d'une bouteille ouverte des deux côtés, descendue verticalement et fermée par libération de bouchons à l'aide d'un messageur envoyé depuis la surface.



Dessin L. Antras - FMA

Cette méthode permet de remonter des échantillons dans lesquels aucun gaz n'aura barboté. Elle est donc bien adaptée à la mesure de l'oxygène et, a fortiori, des autres paramètres. En revanche, elle demeure difficile à utiliser dans des marais à faible profondeur (quelques dizaines de centimètres à 3 m), mais peut être employée dans les lacs et les étangs. Ce matériel est onéreux à l'achat (plusieurs centaines d'euros).

Un flacon inerte est maintenu au bout d'une perche éventuellement graduée. Le flacon est immergé ouvert, l'ouverture tournée vers le bas et dos au courant, à la profondeur voulue (1). Il est ensuite retourné légèrement vers le haut, toujours dos au courant pour éviter l'afflux de matériaux figurés dans le cas d'eaux très chargées, puis il est remonté (2). Les inconvénients sont : le barbotage avec l'air de la bouteille au moment où elle se remplit (ce qui interdit un dosage d'oxygène par la suite) et la « contamination » par le goulot ouvert avec de l'eau surnageante lors de la descente et de la remontée.



Source FMA

### Flacon immergé avec ouverture à distance

Un flacon inerte (plastique, verre) de 1 à 5 litres et à petite ouverture (2 à 3 cm) est immergé au bout d'une perche ou d'un filin lesté, éventuellement gradué. Il est équipé d'un bouchon que l'on fait sauter par un filin, à la profondeur voulue. La bouteille est ensuite remontée. Cette méthode est donc peu rigoureuse car peu fidèle. Les inconvénients sont les mêmes que ceux cités précédemment, les contaminations étant toutefois restreintes au moment de la remontée.

## > 1.2 Le prélèvement de surface

Il s'effectue à l'aide d'un flacon et constitue une autre méthode très courante. Elle présente l'avantage d'être extrêmement simple. On peut s'aider d'une perche pour atteindre le cours d'eau s'il n'est pas accessible. Le flaconnage doit être propre et inerte s'il s'agit de prélèvements pour analyses chimiques (nutriments, contaminants). Il convient d'utiliser un flacon ouvert à large col et de laisser s'écouler l'eau de remplissage doucement le long du bord du flacon, sans barbotage.

Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient de prélever l'eau de surface, dont on sait qu'elle présente des propriétés particulières (présence de films de surface, de colloïdes et de surfactants, saturation particulière en oxygène, etc.), susceptibles de biaiser l'appréciation des propriétés de l'eau.



Source FMA



Source FMA

## > 1.3 Le prélèvement par pompage

Cette méthode est particulièrement recommandée en marais. En effet, sa mise en œuvre est simple et permet de garantir un échantillon quasi-conforme (sauf oxygène). Cette méthode nécessite l'utilisation d'un tuyau flexible équipé d'une poire ou d'une pompe à main (cf. photo). Il existe des pompes péristaltiques, dont l'avantage réside dans la moindre interférence du système de pompage avec la contamination de l'échantillon. En revanche, ce dispositif nécessite un matériel lourd (pompe et batterie).

Une telle manipulation peut être menée par une seule personne dans la mesure où l'embout de pompage peut être fixé à une perche immergeable à profondeur choisie (plantation dans le fond et lecture sur perche graduée). L'opérateur peut ensuite tranquillement amorcer, rincer et prélever son échantillon.

Dans tous les cas où un échantillon fait l'objet d'un transvasement, il convient d'opérer un écoulement sur les bords du flacon récepteur afin d'éviter un barbotage avec l'air.

## 2 Conditionnement

### > 2.1 Flaconnages et stockage



Source FMA

Il existe deux grands types de flacons convenant pour le stockage : les flacons en verre et les flacons en matières plastiques.

Contrairement à ce que l'on peut penser, les flaconnages en verre ne sont pas

chimiquement neutres. S'agissant d'un matériau minéral, ils sont soumis à une dissolution lente en présence d'eau. Cela n'a une importance que dans le cas de dosages de nutriments à l'issue d'une longue période de stockage. Cette dissolution est plus importante avec de l'eau salée qu'avec de l'eau douce. Leur préparation préalable par un lavage et un séchage très soigneux nécessite des installations de laboratoire. L'autre inconvénient réside dans leur fragilité. Il est souvent plus avantageux d'employer une collection de flacons fournis par le laboratoire d'analyse.

Un laboratoire de campagne embarqué dans une camionnette comporte un équipement léger comprenant table, glacière, matériel de filtration, de pipetage, de nettoyage, et de rangement. Il permet d'avoir à disposition un environnement adéquat pour réaliser des mesures simples et des analyses avec un photomètre de terrain, quelles que soient les conditions climatiques.

Les flacons en matières plastiques conviennent parfaitement pour la plupart des utilisations de terrain. Ils présentent l'avantage d'être plus solides. Il existe plusieurs qualités de plastiques de natures différentes. Demander conseil au laboratoire d'analyse, il vous confiera les flaconnages adaptés. Le même soin doit être apporté à leur préparation (lavage, stockage).

**IMPORTANT** : sur le terrain, le bouchon et éventuellement sa capsule en téflon doivent faire l'objet de toutes les attentions : lorsqu'on le dépose à l'ouverture du flacon, il faut prendre soin de ne pas toucher l'intérieur ni de le mettre

en contact avec un autre matériau. Les résidus de lavage, les traces de doigts et les souillures de terre peuvent être à l'origine de résultats incohérents. Les dosages de phosphates, par exemple, peuvent ainsi être aisément biaisés.

Le débouchage, transvasement et rebouchage doivent s'effectuer rapidement pour limiter les risques de contamination.

Le stockage est une opération simple, mais elle impose souvent une phase préalable de transport. À ce niveau, il suffit de disposer de glacières munies de plaques eutectiques (réfrigérées) en nombre suffisant pour tamponner les variations thermiques. Il est aussi conseillé de disposer les échantillons au noir pour stopper toute photosynthèse par les microalgues. Les échantillons sont ensuite disposés en chambre froide au laboratoire ou congelés selon le cas (cf. préconisations du laboratoire d'analyse). Il est recommandé d'éviter toute rupture de la chaîne du froid.



Source FMA

Il est aussi conseillé de traiter ses échantillons sans délai, bien que certains types de mesure puissent être réalisés au bout d'une période de stockage. Malgré tout, il faut éviter de stocker trop longtemps au congélateur (>6 mois). Certains processus de dégradation enzymatiques et bactériens ne sont pas stoppés à  $-20^{\circ}\text{C}$  (pour cela il faudrait  $-60^{\circ}\text{C}$ , mais ces équipements n'existent qu'en laboratoire).

paramètres	analyses		
	immédiate	24 h	après congélation ou fixation
O <sub>2</sub>	+	-	
conductivité	+	-	
pH	+	-	
T°C	+		
turbidité	+	+	
sels nutritifs	+	+	+ (selon paramètre)

Légende : (+) recommandé, (-) acceptable, ( ) inadapté

## > 2.2 Filtration



Seringues de filtration. Source FMA

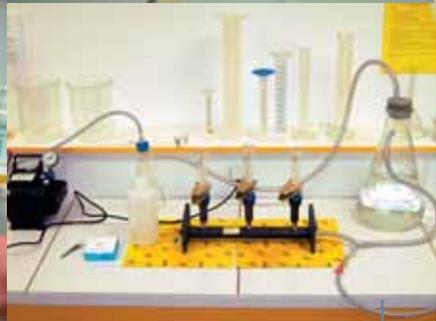
La filtration est la première opération qu'il est nécessaire d'effectuer si on réalise certaines analyses sur site, notamment des analyses avec un spectrophotomètre de terrain. Elle permet de se débarrasser d'une fraction importante, voire de la totalité des particules en suspension.

Elle est réalisée par convention à 1,2  $\mu\text{m}$ , (filtre Whatman GF/F). Pourtant, il s'avère parfois impossible de passer les eaux de marais sur de tels filtres qui se colmatent immédiatement. Une pré-filtration est donc recommandée dans le cas d'eaux très turbides. Il suffit de fixer un support filtre sur l'entonnoir de transvasement avec du filet à plancton de 100 à 150  $\mu\text{m}$  pour éliminer la fraction la plus grossière.

Selon la quantité d'eau nécessaire à l'analyse, il est possible de filtrer un volume variable. Pour ce faire, il faut prélever ou transvaser à partir du flacon de prélèvement, puis filtrer dans un flacon ou un tube à essai dédié au dosage. Il convient dans tous les cas de minimiser le nombre de transvasements afin de limiter les risques de contamination.



Source FMA



Procédures  
pour une filtration  
par dépression.

Source FMA





## C. Mesures physico-chimiques

Deux descripteurs courants servent à caractériser très globalement la qualité du milieu : l'oxygène dissous et le pH. Ce dernier prend une importance particulière dans les milieux à faible salinité pour des raisons d'interactions chimiques entre les ions. Ces deux paramètres fluctuent en fonction de la température. La turbidité fait référence à la transparence et donc à la capacité de la lumière à pénétrer dans l'eau. Ce paramètre est lui-même sous la dépendance des matières en suspension dans l'eau. Malgré son intérêt, la mesure des matières particulières ne sera pas abordée ici en raison des techniques de laboratoire qu'elle requiert.

La métrologie ou science de la mesure est au cœur de ces prélèvements, mesures et dosages. Il convient donc de préciser les différentes notions caractérisant les actions métrologiques, On entend par :

- **étalonnage**, les actions permettant de définir l'erreur de justesse d'un appareil de mesure ainsi que l'incertitude de ce résultat,
- **vérification**, l'aptitude d'un appareil de mesure à répondre à des spécifications, normes, règlements, etc., d'après les résultats d'étalonnage,
- **calibrage**, les actions permettant un réglage de l'appareil par rapport à une valeur de référence.

Pour simplifier la lecture du présent document, nous présenterons, au paragraphe « Métrologie » de chaque descripteur, la notion de calibrage, et de contrôle, en tant que vérification suite à étalonnage simplifié.

Néanmoins, en vue de répondre aux problématiques institutionnelles (type DCE,...), il est nécessaire d'aborder la métrologie comme garante de la qualité du résultat de mesure, et par conséquent, de considérer les limites de ces mesures par une estimation des incertitudes. Cela consiste à réaliser des étalonnages - proprement dits - réguliers conduisant à la définition d'incertitude et à la maîtrise d'éventuelles dérives des capteurs.



Banc de calibration et d'étalonnage.

Source FMA

## 1 • L'oxygène dissous

Le dioxygène  $O_2$ , appelé couramment oxygène, est un gaz présent dans l'air en proportion d'environ 21 %. Il est issu de la photosynthèse des végétaux, pour l'essentiel du phytoplancton océanique et, en moindre partie, des végétaux terrestres. On le trouve donc aussi initialement présent dans les milieux aquatiques, mais sa répartition et sa proportion dans ces milieux est moins homogène que dans l'atmosphère. La solubilité varie selon la pression atmosphérique, la pression de vapeur saturante, la température, la salinité et l'agitation de l'eau. La concentration résultante est aussi sous pression de la vie aquatique qui consomme ou produit de l'oxygène. Ainsi apparaît-il que sa solubilité est relativement plus faible en eau salée qu'en eau douce. Par ailleurs, les eaux froides peuvent se saturer plus facilement en oxygène que les eaux chaudes.

Cette notion de saturation est essentielle pour comprendre le rôle de ce paramètre dans l'eau : cela donne une indication de la quantité biodisponible.

L'oxygène dissous s'exprime généralement en milligrammes par litres ( $mg.l^{-1}$ ), ou en millimoles par litres ( $mmol.l^{-1}$ ).

Conversion :  $1 mg.l^{-1} = 11,20 mmol.l^{-1}$

Le pourcentage de saturation représente la fraction dissoute par rapport au potentiel que peut contenir l'eau à une température et une salinité données et, en moindre mesure, à la pression atmosphérique. Dans certains cas de figures, le pourcentage de saturation (Solubilité de l'oxygène),  $O_2$  %, pourra être utilisé pour pallier les variations environnementales, telles que la température et la salinité qui affectent les concentrations en oxygène ; **cette notion est définie par :**

$$O_2 \% = 100 \frac{\text{concentration } O_2 \text{ mesurée}}{\text{coefficient de saturation}^*}$$

\* exprimé dans la même unité / suivant abaque approprié

Une eau à 100 % de saturation, indique qu'elle est au maximum de son potentiel théorique de dissolution. Il s'agit d'apport par dissolution de l'air de l'atmosphère, dans le cas où l'eau n'est pas agitée.

Si des végétaux viennent à produire de l'oxygène supplémentaire, on peut dépasser ce chiffre et atteindre 160 % par exemple. Quelquefois, on peut même observer un dégazage : des micro-bulles se forment ; l'eau ne pouvant plus accueillir ce surplus d'oxygène produit par les végétaux, ce dernier se transforme en gaz qui repart vers l'atmosphère. Ces phénomènes se produisent lors de l'eutrophisation qui se solde souvent en marais confiné par une crise dystrophique (mort des organismes, ce qui achève une boucle trophique et initie un nouveau cycle de production).

Dans les marais, on observe fréquemment des désaturations, souvent à hauteur de 20 à 50 %.

Par ailleurs, les valeurs de 3 à 5 mg.l<sup>-1</sup> sont des seuils en deçà desquels le maintien de la vie animale devient critique, en particulier pour les poissons.

### > 1.1 Intérêt : Rôle de l'oxygène

Dans l'eau, la forme la plus courante de l'oxygène dissous est le dioxygène (noté O<sub>2</sub>). Il provient de la simple dissolution de l'air à la surface de l'eau et aussi du dégazage par les producteurs primaires végétaux aquatiques en condition d'éclairement. Il est essentiel à la vie aérobie\* (vertébrés et invertébrés) et aux microorganismes hétérotrophes\* qui l'utilisent. Il constitue le comburant de la majeure partie des phénomènes d'oxydoréduction cellulaires et extra-cellulaires qui conduisent à la dégradation et au recyclage de la matière organique (déchets issus du vivant).



Source FIMA



## > 1.2 Méthodes et matériels de mesures

Le fort développement de l'utilisation des sondes pour des mesures de terrain permet d'obtenir des résultats fiables dans des conditions de « campagne » avec un minimum de matériel. Il faut noter que la méthode de référence demeure la méthode iodométrique de Winkler, mais elle est peu praticable sur le terrain.

### Méthode électrochimique



Source FMA

Il s'agit de mesures effectuées à l'aide de sondes. Différents couples d'électrodes sont utilisés (or-argent, argent-plomb, argent-carbone) ; une membrane en téflon ou en polyéthylène de perméabilité sélective isole l'ensemble. Le courant obtenu est proportionnel à la pression partielle en oxygène dissous. Lorsqu'on utilise une sonde, on mesure en réalité un taux de saturation. L'appareil est étalonné de manière à lire directement une teneur en mg/l.

Cette méthode présente l'avantage de réaliser des mesures ou des enregistrements sur le terrain avec une lecture immédiate. Il existe peu d'interférences avec d'autres substances dissoutes, si ce n'est avec l'hydrogène sulfuré  $\text{SH}_2$ . Ce problème peut se produire dans les marais côtiers aux eaux très confinées, où l'on reconnaît aisément, dans des bassins ou des fossés, l'odeur caractéristique « d'œuf pourri » du  $\text{SH}_2$ . Il convient donc d'être vigilant sur l'emploi des capteurs dans de telles conditions, au risque de fausser les mesures.

### Méthode optique

Cette méthode repose sur un tout nouveau principe optique. La mesure est effectuée via une couche sensible à l'oxygène et éclairée par une diode lumineuse bleue. La couche renvoie alors en différé de la lumière rouge. Ce temps entre l'éclairage et la réflexion indique le taux d'oxygène. Une seconde diode lumineuse rouge permet de compenser les variations de la cellule.



Source FMA

Cette méthode optique permet d'éliminer les inconvénients liés aux mesures électrochimiques classiques, dont le résultat est très aléatoire en cas de maintenance non conforme. Elle permet d'obtenir des mesures sûres et fiables pour un minimum de maintenance. Contrairement aux détecteurs électrochimiques, cette méthode optique ne consomme pas d'oxygène, c'est pour cette raison qu'elle est résistante aux dépôts de salissures.

## > 1.3 Comment bien effectuer les mesures ?

### 1.3.1 Métrologie

Il existe trois principes de sondes :

- la cellule de mesure à deux électrodes : le point zéro est réglé à l'aide d'une solution exempte d'oxygène. Il faut effectuer des contrôles fréquents, voire des calibrages (**tous les jours** si utilisée quotidiennement, sinon à **chaque campagne** de mesures) et réaliser des changements de l'électrolyte et de membrane (moins fréquents). De plus, l'oxygène diffuse continuellement, et la précision de la mesure risque d'être affectée par l'encrassement de la membrane. Ces sondes se destinent donc à des milieux peu chargés en éléments dissous minéraux ou organiques. En marais, il convient donc de lui préférer les cellule suivante.
- la cellule de mesure à trois électrodes : une électrode de référence indépendante des deux autres intervient sur les mécanismes des réactions chimiques et évite un changement d'électrolyte.
- la sonde optique : le détecteur est calibré en usine ; un calibrage ultérieur n'est donc plus nécessaire. La vitesse du courant ne compromet pas non plus la fiabilité des mesures. Le détecteur est généralement résistant aux toxines sur les électrodes, telles que le  $H_2S$  ou le  $CO_2$  qui contaminent, voire même détruisent les détecteurs d' $O_2$  polarographiques traditionnels. Le détecteur ne requiert aucune polarisation, il est opérationnel dès sa mise en service.

Dans tous les cas, un contrôle avant (voire après) utilisation de l'appareil, dans la gamme de mesure généralement observée, est nécessaire afin de garantir la qualité du résultat.

### 1.3.2 Utilisation de l'appareil

Sondes à électrodes : tout d'abord, afin d'assurer un fonctionnement optimal de l'appareil, la sonde doit subir une légère agitation. En effet, cette dernière consomme de l'oxygène. Si elle reste immobile, elle affiche donc une valeur qui décroît constamment. Il est donc recommandé de s'équiper d'une sonde avec agitateur incorporé ou de réaliser soi-même une légère agitation : agiter le fil de la sonde dans un rayon d'un demi-centimètre.

Les sondes optiques ne nécessitent pas d'agitation et sont donc d'utilisation plus simple.

Attention, à proximité du fond, à ne pas soulever les sédiments pour ne pas souiller la sonde et réduire son efficacité. Il est conseillé d'évaluer la profondeur au préalable.

### 1.3.3 Réaliser la mesure

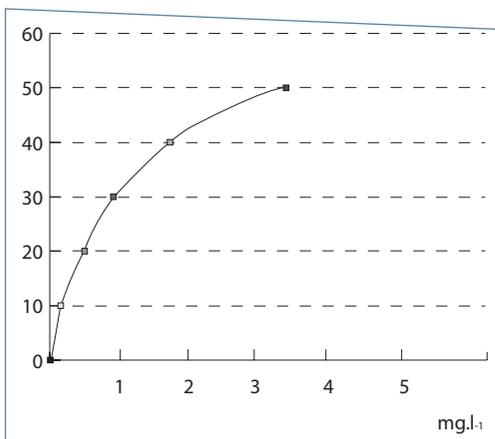
Dans le cas particulier des marais, l'oxygène est un facteur qui fluctue beaucoup dans le temps, mais aussi dans l'espace. Par exemple, dans un fossé de 50 cm de profondeur, peu circulant, le sédiment peut être partiellement ou totalement désoxygéné en surface. L'eau du fond peut ne contenir que 0,5 à 2 mg.L<sup>-1</sup>, tandis qu'à la surface de l'eau, on mesure 5 à 8 mg.L<sup>-1</sup>. Il existe ainsi très souvent un gradient\* de haut en bas. Parfois, l'eau peut être entièrement désoxygénée, comme sous un tapis de lentilles d'eau, par exemple.



Source FMA

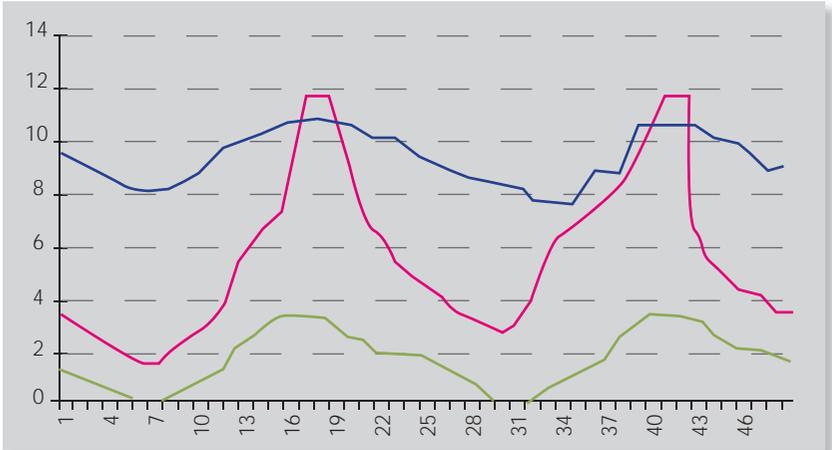
Dans des cas comme ceux décrits ci-dessus, il convient de prendre deux à trois mesures dans la tranche d'eau pour connaître ce gradient. C'est en fonction de cet élément que l'on peut évaluer si on retient une seule mesure (cas de masse d'eau homogène) ou plusieurs mesures faisant apparaître ce gradient vertical de concentration.

Généralement, plus la tranche d'eau est faible, plus elle évolue vite (désaturation en oxygène, ou recharge). Le plus souvent, les eaux de quelques cm à 20-30 cm sont très faiblement oxygénées, l'oxygène étant constamment absorbé par le sédiment (en réalité, les bactéries qui dégradent lentement la matière organique des vases). Les eaux plus « profondes », de 50 cm à 2 m, ont une inertie plus grande (elles évoluent un peu plus lentement).(courbe ci-après)



Exemple de gradient de concentration en oxygène rencontré dans un fossé avec 50 cm d'eau saumâtre en marais (source L. Anras).

Toutefois, s'agissant de marais, l'apparition du plancton et des végétaux aquatiques dans ces eaux plus profondes rend ces fluctuations elles aussi très importantes. C'est alors selon un rythme diurne/nocturne que l'on observe le phénomène, à savoir une eau riche en oxygène vers le milieu de la journée et une eau très appauvrie au petit matin. (courbe ci-après)



*Evolution jour/nuit de la concentration d'oxygène en  $\text{mg.L}^{-1}$  dans des canaux et fossés en marais.*

*En haut : dans un canal de 2 m avec circulation d'eau ;*

*au milieu : dans un fossé confiné avec 50 cm d'eau ;*

*en bas : dans un fossé confiné avec 15 cm d'eau (source L. Anras).*

Pour effectuer la mesure, il faut ainsi se placer au bon moment, selon ce que l'on recherche.

### 1.3.4 Qualité de la mesure

S'il y a un prélèvement pour effectuer cette mesure (cas de la méthode iodométrique dite de « Winckler »), le respect du protocole adapté est essentiel (absence d'agitation et de barbotage notamment).

S'il n'y a aucun prélèvement tout repose sur la rigueur des contrôles réalisés sur l'appareillage en matière de calibration et d'entretien. Il convient de se référer au manuel du constructeur à cet effet.

## > 1.4 Comment exploiter les mesures ?

Afin d'éviter le risque non négligeable qu'elles soient inexploitable, ces mesures doivent être effectuées avec des hypothèses a priori.

Des mesures réalisées à des heures différentes sur le même site ou sur des sites différents seront difficilement comparables. L'absence d'information sur la présence ou l'absence de gradients verticaux d'oxygène ou d'observations sur la vitesse du courant ou la connexion au reste du système hydraulique conduit à des impasses en matière d'interprétation. Par conséquent, un soin particulier doit être porté au plan d'échantillonnage pour lui donner toute sa cohérence.

Le principe de base pour un réseau de surveillance est de réaliser des mesures aux périodes limitantes, c'est-à-dire au petit matin, avant la reprise de la photosynthèse.

Si l'on désire comprendre les fluctuations et l'amplitude de variation de l'oxygène dissous sur un canal, pour des besoins de préservation des habitats piscicoles, il faudra effectuer une campagne de mesures à la journée dans plusieurs conditions de circulation de l'eau, d'ensoleillement et de température, en plusieurs endroits en travers et le long du canal. C'est seulement ensuite, à l'issue du dessin de cette « cartographie », que le système de surveillance pourra être simplifié.

Dans tous les cas, un contrôle avant (voire après) utilisation de l'appareil, dans la gamme de mesure généralement observée, est nécessaire afin de garantir la qualité du résultat.

## 2 • Le pH

Le pH, ou potentiel hydrogène, est un paramètre qui donne une mesure de l'acidité. Il correspond à l'activité de l'ion hydrogène ( $H^+$ ) dans une solution.  $pH = -\log(H^+)$ .

Le pH est conditionné par la température. L'échelle de mesure s'étend de 0 à 14. Le pH neutre est représenté par la valeur 7 (à 25°C) : il y a autant d'ions  $H^+$  que d'ions  $OH^-$ . En dessous de 7, les  $H^+$  prédominent et donnent une eau acide ; au dessus de 7, ce sont les ions  $OH^-$  qui prédominent et l'eau devient basique.

### > 2.1 Intérêt de ce paramètre

La mesure du pH en hydrologie présente un intérêt pour apprécier la qualité des eaux. Elle sert à détecter des anomalies qui peuvent être liées à une pollution ou à un changement important des caractéristiques physico-chimiques du milieu aquatique.

Le pH traduit la plus ou moins forte alcalinité/acidité des eaux. En marais littoraux, il est courant d'observer des eaux plutôt basiques (autour de 8) qui reflètent la nature des sols, souvent argileux, issus des dépôts fins alluvionnaires et marins chargés en sels. Des cas particuliers permettent d'observer des eaux acides lorsque les sols riches en sulfures s'oxydent en sulfates acides suite à des exondations prononcées.



Source FMA

Les marais tourbeux tempérés ou des pays froids connaissent également des pH acides, mais pour une autre raison : ce sont les acides humiques et fulviques issus de la dégradation lente de la litière végétale qui en sont la cause.

Contrairement à l'eau de mer, dont le pH est tamponné et stable, celui des eaux en marais peut fluctuer en fonction d'un certain nombre de modifications des équilibres chimiques. Des dilutions lors d'épisodes pluvieux ou des concentrations de l'eau lors des fortes évaporations estivales sont susceptibles d'influer sur ce paramètre. Des apports d'eaux, contaminées ou non, d'origine urbaine ou agricole, doivent également être pris en compte.

## > 2.2 Matériels et méthode

La mesure de terrain s'avère simple et accessible grâce aux appareils portables. Elle ne doit pas masquer le fait que pour tirer bénéfice de leur grande précision (deux décimales sur une échelle logarithmique), les conventions qui garantissent la fiabilité et la reproductibilité des mesures doivent être respectées.



Source FMA

Les appareils de terrain sont composés d'un boîtier de lecture (un voltmètre calibré) et d'électrodes reliées par un câble. La sonde peut être composée d'un couple d'électrodes (indicatrice et de référence) combinées ou séparées. On recommandera le premier type pour des raisons de commodité.

Il existe aussi des pHmètres compacts, employés en surveillance industrielle ou pour des effluents. Ils ont l'avantage de la légèreté et de la robustesse tout en présentant la même résolution.

## > 2.3 Comment bien effectuer les mesures ?

### 2.3.1 Métrologie

La variation d'une unité de pH traduit une multiplication/division par 1000 de la concentration en ions  $H^+$ . Il est donc particulièrement important de disposer d'un appareil correctement calibré afin que les variations observées soient significatives. Un contrôle, voire un calibrage, est nécessaire avant chaque campagne de mesure, c'est-à-dire à chaque utilisation.

Pour ce faire, l'utilisation de solutions de tampon pH raccordées aux étalons internationaux (type NIST par exemple) est recommandée, particulièrement les solutions à usage unique (sachet de 20 à 30ml). On utilisera des tampons pH 4 et 7 qui se conservent plusieurs mois, et un tampon pH 9 à utiliser uniquement pendant quelques jours. Remettre les tampons à température ambiante avant emploi (20 +/- 3°C) et considérer la valeur de référence en fonction de la température du tampon (des correspondances pH fonction de la température existent dans la littérature, et figurent généralement sur l'emballage de la solution tampon). Il ne faut pas replonger les électrodes dans un tampon déjà utilisé, il convient de le jeter. Il est nécessaire d'attendre l'équilibre thermique, marqué par la stabilisation du signal, avant de faire la mesure ou avant d'effectuer le réglage de l'appareil. Il est important de noter que le temps de stabilisation est un indicateur du bon fonctionne-



*pHmètre de laboratoire pour les mesures en différé ou le contrôle métrologique (source FMA).*

ment de l'électrode pH : un temps de stabilisation long est synonyme d'un vieillissement de l'électrode.

Il convient également d'utiliser deux tampons qui encadrent la valeur à mesurer sur le terrain. En marais littoral, ce seront souvent les tampons 7 et 9.

Une fois cette opération réalisée, il faut maintenir le bout de l'électrode dans une solution tampon appropriée (généralement de KCl) à l'aide d'un bouchon rempli de cette solution. Dans le cas qui nous intéresse, les électrodes combinées à traiter de la sorte sont les plus fréquentes.

**IMPORTANT** : Si l'on désire comparer des données collectées ensemble sur divers points d'un même site, il est conseillé de les ramener à l'abri

pour effectuer les mesures lorsque les échantillons ont tous atteint la même température.

### 2.3.2 Mode opératoire

Les sondes à électrodes sont rarement immergeables intégralement. Il est donc nécessaire d'effectuer la mesure dans un flacon contenant de l'eau prélevée dans le milieu.

Il faut bien noter la température afin de la régler sur le pHmètre s'il n'est pas doté d'une correction automatique. Les pHmètres délivrent une valeur de pH à la température de mesure rendant difficile la comparaison de données à des températures différentes (difficulté d'autant plus marquée lorsque l'amplitude thermique est importante). Dans tous les cas, il convient d'attendre que la valeur se stabilise. Cette durée est plus ou moins longue selon l'appareil et la température.



*Bouteille de rinçage à l'eau distillée (source FMA).*

Il est nécessaire d'effectuer un rinçage de l'électrode à l'eau distillée après chaque utilisation, puis de coiffer à nouveau celle-ci avec un bouchon rempli de solution de conservation adapté.

S'il est nécessaire de mesurer tous les échantillons à la suite, il est préférable de procéder à un rinçage à l'eau distillée suivi d'un essuyage délicat.

### 2.3.3 Qualité de la mesure

La qualité de la mesure repose pour l'essentiel sur le contrôle métrologique et sur l'appréciation de la dérive de l'électrode dans le temps, afin d'y apporter des corrections si nécessaires.

## 2.4 Comment exploiter les mesures ?

La mesure du pH et de ses variations renseigne sur :

- la capacité biologique du milieu. Un certain nombre d'espèces sont inféodées à des gammes de pH données, avec des tolérances variables à des expositions plus ou moins longues à des pH plus ou moins élevés. Dans les eaux hyper-acides (<3) ou hyper-alkalines (>10), seuls quelques invertébrés et des bactéries peuvent vivre.
- la stabilité du milieu. La durée d'exposition à ces conditions contraignantes renseigne aussi sur la capacité biotique du milieu. Des pH occasionnellement hauts ou bas peuvent soumettre les organismes à un stress physiologique passager et supportable. Des modifications répétées ou durables induisent un impact sur la nature et la densité des peuplements.



### 3 • La conductivité et la salinité

La conductivité représente l'activité des ions présents dans l'eau. La salinité correspond à la concentration de l'eau en sels dissous. La conductivité est bien corrélée à la salinité dans le cas de l'eau de mer, c'est moins vrai pour les eaux sub-saumâtres et douces.

#### > 3.1 Intérêt de ces paramètres

En milieux côtiers et en marais, la conductivité/salinité est un traceur très pratique pour estimer les mélanges entre eaux douces et eaux salées. Il s'agit d'un paramètre conservatif, et donc particulièrement intéressant pour suivre le comportement de substances dissoutes dans ces milieux, comme par exemple les polluants, les nutriments, etc.. Par ailleurs, il s'agit d'un facteur essentiel déterminant la répartition spatiale des espèces vivantes.

Les eaux côtières ont une conductivité/salinité relativement stable (milieu sténohalins\*) d'environ 35, tandis que les estuaires, les lagunes et les marais connaissent de fortes variations quotidiennes ou saisonnières (milieu euryhalins) de 2 à 37.

Le sel est un facteur limitant à forte concentration pour les organismes : les salines (>40) « sélectionnent » quelques espèces d'insectes, de crustacés, d'invertébrés et de bactéries, tandis que l'eau de mer (33) et les eaux douces (<0,5) présentent un foisonnement d'espèces. Les marais connaissent des salinités allant de l'eau douce à l'eau de mer (1 à 6 en marais « doux », 15 à 33 en marais salés). Tous les cas peuvent donc se rencontrer.

#### > 3.2 Méthodes et matériels de mesure

Les mesures de conductivité et de salinité se font désormais à l'aide de sondes qui simplifient considérablement les anciennes pratiques (méthode volumétrique de chlorinité, densitomètres, réfractomètres).

Parmi les salinomètres à sonde, les capteurs à électrode sont les plus couramment employés en raison de la facilité de leur mise en œuvre. Ces appareils comportent une mesure de température qui permet de corriger automatiquement la mesure (en considérant la compensation thermique des eaux naturelles, dite généralement NLF) et d'obtenir des résultats de l'ordre du centième de décimale de résolution.

Les salinomètres expriment une mesure absolue, par exemple, 28. Les conventions récentes ont fait abandonner le « pour mille », c'est-à-dire, une expression en « grammes de sels par litre ». La valeur s'exprime désormais sans unité.



Source FMA

L'appareil qui donne cette valeur effectue en réalité une mesure de conductivité, dont l'unité est le milliSiemens par centimètre ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Une fonction intégrée à l'appareil opère la conversion en salinité.

Cette mesure de salinité est fiable en eau de mer car les ratios des sels sont connus. En eau douce et en eau saumâtre, il convient d'être beaucoup plus prudent et de ne retenir qu'une mesure de conductivité. En effet, les cortèges de sels et leurs proportions, qui servent normalement à établir le calcul, ne sont pas les mêmes qu'en eau de mer.

NB : l'utilisation de la conductivité nécessite de distinguer :

- la conductivité absolue : conductivité à la température de mesure ;
- la conductivité relative : conductivité ramenée à une température de référence (20 ou 25°C).

## > 3.3 Comment bien effectuer les mesures ?

### 3.3.1 Métrologie des appareils électroniques

Le contrôle (voire calibrage) des appareils électroniques doit être réalisé avec des étalons d'eau de mer standard. Dans le cas de la conductivité, un intérêt particulier sera prêté à la température de la solution étalon. Il faut surveiller régulièrement l'éventuelle dérive de la cellule de mesure.

### 3.3.2 Mode opératoire

**Réfractomètre** : commencer par l'ajustement du zéro : déposer une ou deux gouttes d'eau étalon puis refermer le prisme. Tout en effectuant la lecture, régler le zéro de l'appareil. Sécher le prisme à l'aide d'un mouchoir en papier non pelucheux puis déposer l'échantillon liquide à analyser. Effectuer la lecture, noter le résultat.

Nettoyer le prisme à l'eau distillée puis le sécher. Ranger la lunette dans son étui.

**Salinomètre à sonde** : Disposer l'échantillon d'eau dans un gobelet en plastique et mettre la sonde à tremper jusqu'à stabilisation de la valeur. Effectuer la lecture, noter le résultat. Rincer l'électrode à l'eau distillée et la ranger dans son étui.

Les capteurs doivent être entretenus par un rinçage abondant (eau distillée) car ils ont tendance à se couvrir d'un dépôt de sel.



Source FMA



Les capteurs sont souvent immergeables, il est donc intéressant de les tenir en bout de câble. Un câble peut être gradué pour connaître les variations éventuelles dans la tranche d'eau. C'est couramment le cas en marais où des intrusions douces ou salées créent des stratifications (couches), y compris sur des épaisseurs de moins d'un mètre.

### 3.3.3 *Qualité de la mesure*



Ce sont les conditions d'utilisation ainsi que la qualité de l'étalonnage qui garantissent la fiabilité de la mesure.

## > 3.4 Comment exploiter les mesures ?

Les mesures de conductivité sont des indicateurs très importants du fonctionnement hydraulique des marais. Elles rendent compte des épisodes de confinement, avec les sur-salures estivales dues à l'évaporation ou les adductions d'eau douce que l'on peut suivre le long de cheminements, ou permettent de suivre l'impact des rejets de drainages agricoles lors des périodes de pluie, leur dilution, etc.

Ce paramètre essentiel, combiné à l'oxygène et à la température, permet également de surveiller la stabilité/instabilité du milieu et les difficultés qu'il peut y avoir à maintenir les habitats suffisamment accueillants pour la vie aquatique.



## 4 • La température

La température est une expression de l'agitation thermique des particules composant un corps. Les particules qui composent un corps (atomes, molécules) sont en constante agitation. Selon que la température est basse ou élevée, l'énergie cinétique mise en œuvre est plus ou moins grande. La température s'exprime en degrés Celsius (°C).

### > 4.1 Intérêt de ce paramètre

La température est le facteur primordial garantissant les conditions de vie adéquates à diverses catégories d'organismes vivants. Elle conditionne la nature des peuplements aquatiques ainsi que leur dynamique et la croissance des organismes qui les composent.

Par ailleurs, c'est un paramètre important pour le calage et le paramétrage de la mesure d'autres paramètres environnementaux



Source FMA

### > 4.2 Matériels et méthode

Il existe deux méthodes simples adaptées au terrain :

- la lecture directe sur un thermomètre à alcool.
- la lecture sur un appareil numérique à sonde thermique (thermocouple, résistance de platine, ...). Dans ce cas, il s'agit soit d'un thermomètre « crayon », solution économique et robuste, soit du capteur thermique intégré à un appareil combiné (oxymètre, pHmètre, conductimètre, etc.).

### > 4.3 Comment bien effectuer les mesures ?

#### 4.3.1 Métrologie

Généralement, les thermomètres numériques sont fiables et robustes. Il est néanmoins nécessaire de s'assurer de la justesse des mesures (écart constant à la valeur « vraie ») par des étalonnages réguliers auprès des organismes accrédités (type accréditation COFRAC) sur ce paramètre. Cela permet ainsi de considérer d'éventuelles erreurs de justesse (induisant parfois des corrections systématiques dépendantes du besoin) et de définir l'incertitude associée aux résultats.

Le « raccordement » d'appareil de terrain peut s'effectuer à partir d'un appareil de référence (étalonné comme ci-dessus) dans un milieu de comparaison

maîtrisé et adapté au besoin (procédure métrologique). La sous-traitance de ces actions est parfois préférable.

### 4.3.2 Mode opératoire

En cas d'utilisation d'un thermomètre à alcool, la mesure doit être effectuée sur un échantillon prélevé dans le milieu. Il en est de même pour l'emploi des thermomètres « crayons », qui ne peuvent pas être totalement immergés.

Mode d'emploi : disposer le thermomètre dans un gobelet en plastique contenant l'échantillon. Attendre la stabilisation de la valeur, effectuer la mesure. Noter le résultat. Rincer l'embase du thermomètre et la sécher avec un chiffon. Ranger l'appareil dans son étui.



Source: FMA

Si l'on utilise un appareil électronique à capteur et que la sonde est immergeable, il est possible d'établir un profil vertical de température.

### 4.3.3 Qualité de la mesure

Elle repose sur le mode opératoire et sur l'étalonnage de l'appareil en adéquation avec le besoin.

## > 4.4 Comment exploiter les mesures ?

Les mesures de la température sont primordiales pour rendre compte de son effet. Les sur-chaieurs rencontrées en été dans les canaux et fossés de marais littoraux sont sources de mortalité pour toute une gamme d'organismes vivants. Le froid pose aussi ce problème en hiver. La mesure de séquences permet de montrer la très faible inertie thermique de ces milieux fortement contraignants et de chercher des solutions pour y remédier. Les variations au sein d'une même journée peuvent être aussi amples qu'entre les saisons et réduire considérablement l'éventail des espèces susceptibles d'y résister.

Cette mesure, associée à celle de l'oxygène et de la conductivité, rend compte du confinement ou de la dynamique de renouvellement de l'eau qui influe sur les peuplements. C'est également un indicateur de l'activité bactérienne dont l'intensité augmente avec la température. Attention toutefois, en marais, même à des températures proches de zéro, les processus biochimiques au fond des fossés et des canaux restent intenses et l'auto-épuration, ainsi que les phénomènes d'oxydo-réduction, se produisent quand même (dénitrification, relargages de phosphore, etc.).

## 5 • La transparence et la turbidité

### > 5.1 Intérêt de ces paramètres

La mesure de la transparence de l'eau traduit la capacité de la lumière à atteindre une profondeur donnée. C'est dans la tranche d'eau où les radiations lumineuses sont utiles à la photosynthèse que se développent les végétaux et le phytoplancton.

La transparence d'une eau stagnante dépend de trois facteurs : la quantité de plancton (animaux et plantes microscopiques), la quantité de matières inertes en suspension (matière minérale, déchets organiques) et la couleur apportée par les substances organiques dissoutes (acides humiques et fulviques). Les étangs de plaine et les eaux des marais littoraux ont, en général, des eaux opaques en raison de la vie intense qui y règne et de la grande quantité de matières qui y transitent avant d'être déposée.

### > 5.2 Matériels et méthode

La mesure de transparence la plus simple est effectuée à l'aide d'un disque d'évaluation de la transparence, appelé disque de Secchi, du nom de son inventeur.

Les eaux de marais sont très souvent particulièrement turbides. L'emploi du disque y est facilité, même pour de petites profondeurs (15 à 20 cm).

Il s'agit d'une mesure visuelle simple mais relativement imprécise selon l'opérateur et la lumière ambiante (mesure semi-quantitative). Toutefois, il convient de choisir des conditions d'éclairage situées au milieu de la journée et reproductibles d'un site à l'autre.

Les mesures de transparence s'effectuent grâce à un disque blanc et noir de 20 cm de diamètre fixé à une règle ou une ficelle graduée. Le cercle est divisé en quatre secteurs, colorés alternativement en noir et blanc.

La mesure s'effectue de la manière suivante : tenir la perche ou le filin à bout de bras, à l'aplomb de la visée, et laisser descendre doucement le disque dans l'eau. Dès que le disque disparaît entièrement à la vue, prendre la valeur de profondeur indiquée sur le filin ou la perche graduée. Remonter le matériel et noter la valeur. Rincer à l'eau claire et débarrasser le disque des salissures. Ranger l'appareil.

Il existe une autre méthode nécessitant un prélèvement et un appareil (néphélomètre) mesurant la dispersion de la lumière par les particules en suspension (turbidité). Il existe dorénavant de nombreux appareils portables pour le terrain, dont l'intérêt est manifeste, malgré un coût relativement élevé (environ 600 euros).

## > 5.3 Comment bien effectuer les mesures ?

### Disque de Secchi

L'emploi du disque nécessite de se positionner à l'aplomb de celui-ci. Le disque est ensuite descendu doucement jusqu'à ce qu'il disparaisse. Noter la profondeur. Continuer à descendre et remonter, puis noter la profondeur de réapparition. Conserver la valeur moyenne. Opérer la mesure trois fois de suite et en faire la moyenne.

L'inconvénient majeur réside dans le fait qu'il peut y avoir une profondeur insuffisante pour que le disque disparaisse.

### Néphélomètre

Cet appareil permet de s'affranchir du problème précédent lié à la profondeur et aux aléas de la vision directe. Il convient de prélever un échantillon que l'on transvase directement dans un tube, disposé dans le lecteur optique. La valeur obtenue est en unité néphélogrammétrique (FNU et FAU). Elle s'étend de 0 à plusieurs milliers. Il faut donc disposer d'un appareil capable de mesurer la gamme correspondante. En marais, la turbidité atteint plusieurs dizaines à centaines de FNU.



Source FMA

## > 5.4 Comment exploiter les mesures ?

Des mesures répétées sur un même site permettent de suivre les variations de transparence et de mettre en évidence certains phénomènes (augmentation de la quantité de seston, présence de courants ramenant les matières en suspension, pollutions, etc.).

Pour en savoir un peu plus, il est possible de prélever de l'eau et de la laisser reposer quelques heures à l'abri. Ensuite, une observation à la loupe binoculaire permet de distinguer les organismes et les particules inertes. Cela ouvre potentiellement un vaste champ d'investigations complémentaires. Toutefois, ce n'est pas l'objet de ce guide. Pour aller plus loin, il conviendra de se reporter aux ouvrages cités en référence.

## 6 • La hauteur d'eau

### > 6.1 Intérêt de ce paramètre

La mesure de la hauteur d'eau dans les marais côtiers est une donnée essentielle. En effet, l'absence de pente oblige les gestionnaires à maintenir des niveaux d'eau différenciés par secteur pour générer des possibilités d'écoulement par gravité. C'est le principe des vases communicants qui permet cette circulation d'eau, dès lors qu'une vanne séparant deux compartiments est ouverte.

La connaissance des niveaux d'eau renseigne sur la capacité hydraulique d'un secteur donné (la quantité d'eau qui peut être stockée, avec une cote de fond connue) et a un impact direct sur les habitats aquatiques : en l'absence d'eau, ou si celle-ci est insuffisante, la vie ne pourra pas se maintenir ou les peuplements seront considérablement appauvris.

### > 6.2 Méthode et matériel de mesure

La mesure d'une hauteur d'eau nécessite de se référer à une cote connue. Il est important de disposer d'un ou de plusieurs points référencés par rapport au zéro altimétrique à proximité de son site.

En marais côtiers, il existe deux niveaux qui se côtoient :

- le Nivellement Général de la France (NGF), basé sur le niveau moyen de la mer à Marseille ;
- le zéro hydrographique des cartes marines (niveau de basse mer pour un coefficient de 120).

Ces niveaux sont utilisés pour caler les règles limnimétriques\* en marais. En Atlantique, il existe entre 2,5 m et 3 m de différence entre ces deux références selon les sites.



Règle limnimétrique sur un ouvrage en marais (source FMA).

### > 6.3 Comment bien faire les mesures ?

La mesure de hauteurs d'eau s'effectue sur des règles disposées le long de supports fixes, que l'on nomme échelles limnimétriques. La disposition sur un site approprié et le calage de la règle par rapport à une cote connue sont primordiaux.



Source FMA

### 6.3.1 Calage

L'emploi des outils de géomètre (théodolite) et du protocole adapté permet de reporter de loin en loin (en fonction de la portée optique limite de l'appareil) le niveau de référence d'un point connu. Il convient de travailler de manière circulaire si l'on dispose plusieurs échelles, afin de vérifier en bout de course si l'on retombe sur la cote de départ. En cas de cumul

d'erreurs, il faut reprendre la course dans l'autre sens, en repartant du point de référence, afin de réduire l'erreur et la confiner au point le plus distant, situé à mi-course du cheminement de calage.

Lorsque l'on pose une échelle en marais il faut le faire avec une précision inférieure à 0,5 cm. Pour les échelles normalisées, il convient de les adosser à un ouvrage stable en dur.

Afin de multiplier les échelles, il est possible d'en disposer fichées dans la vase du fond des fossés, mais leur fiabilité décroîtra dans le temps (2 à 3 ans). Il est intéressant d'utiliser des liteaux en bois gradués à la peinture, d'une durée de vie équivalente, mais cela nécessite de vérifier la cote de ces points au moins au rythme du changement de ces échelles.



Source FMA

### 6.3.2 Lecture

La lecture s'effectue directement sur l'échelle graduée au centimètre ou au demi-centimètre près.

### 6.3.3 Qualité de la mesure

Elle repose sur la qualité du calage altimétrique.

## > 6.4 Comment exploiter les mesures ?

Les mesures de hauteurs d'eau sont essentielles à la compréhension des régimes hydrologiques en marais, où la hauteur de la colonne d'eau est faible. De plus, elle est soumise à des variations amples. Il peut s'agir de variations lentes entre les saisons mais, le plus souvent, les variations amples et rapides se produisent à l'échelle de la journée, avec des mouvements de quelques centimètres à plusieurs dizaines de centimètres, selon la proximité d'un ouvrage. Ce sont les modes de gestion des marais qui conditionnent ces évolutions au travers des séquences de manœuvre des ouvrages.

Le suivi à partir d'échelles limnimétriques ne permet qu'une visite quotidienne au mieux, mais peut déjà fournir une information riche. En hiver, ce suivi prend toute son importance, les variations étant plus faibles en été. Une mesure par semaine peut s'avérer insuffisante en hiver, tandis qu'elle sera suffisante en été. Au-delà d'une fréquence d'une fois par semaine les mesures de hauteurs d'eau ont un intérêt très limité mais, pour s'en assurer, il convient au préalable de réaliser une campagne de mesures à chacune de ces deux saisons, afin d'établir la variabilité du paramètre et d'adapter la fréquence de visite.

## 7 • La vitesse du courant

### > 7.1 Intérêt de ce paramètre

La mesure de la vitesse du courant est une donnée intéressante à deux titres. Tout d'abord, elle traduit le fait que l'eau se renouvelle sur un même site, ce qui est globalement bénéfique et réduit le confinement, source d'eutrophisation. De plus, elle peut être répétée à un pas de temps donné, ce qui permet de réaliser une appréciation du débit, si on la multiplie par un coefficient donné. Ces calculs de débit, associés à des dosages de produits dissous (voir chapitre suivant), permettent d'apprécier des flux circulants, c'est-à-dire des quantités exportées ou qui transitent par l'endroit où l'on effectue le suivi. La mesure du courant peut donc ouvrir la porte à des bilans quantitatifs très intéressants.

### > 7.2 Méthodes et matériels de mesure

La vitesse du courant s'exprime en mètre par seconde ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Les fractions d'unités peuvent être employées quand les vitesses sont lentes, comme c'est souvent le cas en marais :  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  ou  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Il existe plusieurs méthodes pour réaliser des mesures. Nous présenterons les plus simples et les plus économiques, sachant que la fiabilité et la robustesse des estimations reposent sur des techniques beaucoup plus onéreuses.

La première méthode consiste à évaluer la vitesse de déplacement d'un mobile flottant ; la seconde à utiliser un courantomètre à hélice.



Sonde de courantomètre à hélice

Certaines méthodes, onéreuses, comprennent notamment l'emploi de courantomètres de grande précision (sonde électromagnétique) ou la mise en œuvre de centrales de mesures avec enregistreur.

Ces appareils de mesure sont basés sur différentes technologies (ultrasons, Doppler, etc.). Ces méthodes ne seront pas abordées ici.



Sonde de courantomètre à effet Doppler

## > 7.3 Comment bien faire les mesures ?

La mesure de hauteurs d'eau s'effectue sur des règles disposées le long de supports fixes, que l'on nomme échelles limnimétriques. La disposition sur un site approprié et le calage de la règle par rapport à une cote connue sont primordiaux.

### 7.3.1 Méthode du mobile flottant

Avantage : simplicité de mise en œuvre.

Inconvénient : la mesure d'un courant de surface n'est pas représentative de la vitesse moyenne sur toute la tranche d'eau. En théorie, il faut donc la corriger par une fonction intégrant cette relation. Toutefois, cette mesure peut suffire à comparer des sites et à estimer leur degré de confinement.

#### Métrologie

Le mobile doit être un objet flottant sous la surface, insensible au vent et de volume suffisant pour présenter une certaine inertie sur le parcours où s'effectue la mesure. Une bouteille en plastique de 0,5 litre remplie d'eau aux trois quarts convient très bien dans des eaux de plus de 30 cm de profondeur. En deçà, il est possible d'utiliser une bulle d'eau de grande taille (matériel de pêche à la ligne), mais sa sensibilité au vent sera plus grande.

Afin de réaliser une mesure de vitesse correcte, il convient de se munir d'un chronomètre ou de disposer d'un décompte des secondes sur sa montre. De plus, il faut délimiter précisément un linéaire le long de la berge à l'aide un décamètre. Si la vitesse du courant est élevée ( $0,5$  à  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), il convient de positionner au sol des repères espacés, par exemple, de  $5$  à  $10 \text{ m}$ . Si la vitesse du courant est faible, une distance plus faible suffira (de  $2$  à  $5 \text{ m}$ ).

#### Mesure

La mesure s'effectue selon un protocole simple :

- disposer le mobile au milieu du cours d'eau, là où le courant est le plus élevé.
- lâcher le mobile en amont du premier repère, afin qu'il passe devant celui-ci à vitesse stabilisée. Lancer le chronomètre et suivre le mobile au pas. Arrêter le décompte lors du passage du mobile à l'aplomb du second repère. Noter le temps.
- répéter cette mesure deux fois. Pour récupérer le mobile, penser à se munir d'une épuisette.
- retenir la moyenne des trois temps.

Calcul de la vitesse :  $V \text{ (m}\cdot\text{s}^{-1}) = \text{distance (m)} / \text{temps (s)}$ .

### Qualité de la mesure

Elle repose sur le respect du protocole, ainsi que sur l'adéquation de la méthode au milieu : courant laminaire et non turbulent, absence de matériels flottants ou d'embâcles.

### 7.3.2 Emploi d'un courantomètre à hélice

Les courantomètres à hélice demeurent les instruments les plus anciens et les moins onéreux. Ils disposent d'une excellente fiabilité lorsqu'ils sont correctement calibrés.

Toutefois, lorsqu'on en a les moyens, il est préférable d'utiliser des capteurs électromagnétiques modernes dans des conditions de fortes charges en matières en suspension, et ce en raison de la très forte sensibilité de ces capteurs capables de mesurer des vecteurs de vitesse dans les trois dimensions de l'ordre du  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Leur intérêt est donc certain dans les marais où les vitesses sont souvent très faibles, mais leur coût peut être rédhibitoire.

### Métrologie

Les courantomètres à hélice sont de deux types :

- les hélices simples, dont le nombre de tours par minutes est corrélé à une vitesse. Le comptage se fait à l'œil et nécessite d'immerger l'hélice dans des conditions où elle reste visible. Ces hélices sont calibrées en usine et sont livrées avec un tableau de correspondances.
- les courantomètres électroniques, dont le nombre de tours est compté par un fréquence-mètre et traduit en vitesse sur le boîtier de lecture. Le calibrage est réalisé en usine par le fabricant. Se conformer aux instructions de ce dernier pour l'entretien.



Source FMA

L'aspect métrologique associé à ces appareils peut s'avérer lourd à gérer (technicité liée à l'emploi d'un canal hydrodynamique et maîtrise de l'incertitude / coût), il sera préférable dans de nombreux cas de sous traiter les étalonnages (à fréquence régulière) afin d'obtenir le résultat escompté.

**Mode opératoire et lecture**

Disposer le courantomètre avec l'hélice orientée face au courant. Il faut toujours maintenir le courantomètre bras tendus devant soi pour ne pas perturber les écoulements.

La lecture s'effectue directement sur le boîtier et est exprimée dans l'unité de son choix.

Quand le courant n'est pas laminaire (rectiligne), il est bon d'effectuer plusieurs mesures dans un rayon étroit de quelques décimètres aux alentours et/ou de prendre des mesures à +/- 5° et 10° à droite et à gauche de l'axe médian du courant. Cela permet de déterminer la moyenne et la variation.

**Qualité de la mesure**

Elle repose sur le calibrage des appareils ainsi que sur l'adéquation de la méthode au milieu : courant laminaire et non turbulent, absence de matériels flottants ou d'embâcles.

**> 7.4 Comment exploiter les mesures ?**

Les mesures de vitesse apportent une information ponctuelle. La vitesse peut être variable dans le temps mais aussi dans l'espace.

Cette mesure doit être utilisée avec les autres mesures et observations, auxquelles elle apporte une information importante : le transport des matières dissoutes et en suspension.

Précautions : il est recommandé de ne jamais considérer la mesure de vitesse comme valable pour toute la tranche d'eau. En effet, les forces de friction sur les rives, la rugosité et le dessin du fond ainsi que la nature de l'écoulement (laminaire, turbulent) induisent des vitesses très différentes selon les endroits dans la tranche d'eau. Le courant est quasi-nul au contact des rives et croît plus ou moins progressivement vers le milieu et la surface.

Si l'on souhaite réellement calculer un débit, il faut jauger le canal sur lequel se fait la mesure.

Une méthode simple est proposée en annexe 7 pour estimer un débit par le calcul, à partir d'un ensemble de mesures avec un courantomètre.

L'évaluation du débit apporte donc une information capitale permettant de calculer des flux, c'est-à-dire des quantités importées ou exportées par unité de temps : en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'eau, en  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les produits transportés par l'eau.

Ces informations permettent par la suite d'aborder les questions de l'autoépuration, du pouvoir tampon chimique de la zone humide, etc.



*Relevés de grilles de vitesses sur une section de cours d'eau*  
(source FMA).

## D. Dosage des nutriments : Le nitrite, le nitrate, l'ammonium, le phosphate et la silice

L'azote, premier constituant de l'air (78%), est l'élément présent dans le nitrate, l'ammonium et le nitrite. C'est un élément biogène très important avec le carbone, l'oxygène et l'hydrogène qui composent pour l'essentiel les protéines et les acides nucléiques.

Dans les milieux aquatiques, où l'on rencontre ces molécules sous formes libres et ionisées, l'ammonium  $\text{NH}_4^+$ , le nitrate  $\text{NO}_3^-$ , et l'orthophosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  constituent des nutriments, c'est-à-dire des formes assimilables par les organismes.

Le nitrite  $\text{NO}_2^-$  est une forme de transition, toxique pour les organismes supérieurs.

Le phosphate, sel de l'acide orthophosphorique, est composé de phosphore. Très faiblement présent dans la lithosphère\*, il est un composant crucial de la matière vivante à travers les acides nucléiques (ADN) et les moteurs énergétiques de la cellule (ATP, ADP, AMP). C'est cette rareté dans les eaux et les sols qui en fait un facteur limitant pour la vie.

La silice ( $\text{Si}_2\text{O}$ ) est un constituant des roches de la croûte et du manteau du globe terrestre. Elle est très légèrement soluble et constitue un élément biogène\* pour la majorité des êtres vivants : structures membranaires chez les végétaux et exosquelette\* chez les diatomées (plancton végétal) et certains animaux.

### 1 • Intérêt de ces paramètres

Le dosage du nitrate, de l'ammonium et de l'orthophosphate est important pour évaluer le niveau trophique de l'eau, c'est-à-dire la charge en éléments nutritifs pour la production primaire par les végétaux.

Les marais littoraux présentent ordinairement un niveau trophique élevé, cause de forte productivité végétale. Ces niveaux élevés peuvent être encore accrus par une eutrophisation d'origine humaine. Ces phénomènes augmentent la fréquence des crises dystrophiques (fin brutale d'une boucle dans le recyclage vivant/inerte) qui existent naturellement dans les marais plus ou moins confinés.

Les cas dans lesquels l'un de ces éléments est limitant sont rares en marais. Il y a profusion d'ammonium, qui se transforme éventuellement en nitrate, et les phosphates connaissent des relargages continus par les sédiments dans les conditions de pH habituelles (environ 7,5 à 8,5). Ils ne sont donc pas considérés comme limitants.

Au niveau de l'azote, c'est l'ammonium la molécule prépondérante dans les processus d'assimilation par les microphytes, le nitrate jouant un rôle secondaire en conditions trophiques «habituelles», où la pousse des macrophytes est contrainte par des fortes turbidités. De plus, le nitrate est naturellement très vite réduit en ammonium dans les conditions qui président dans les marais. Mais c'est lui qui est préférentiellement assimilé par les macrophytes aquatiques dès que les conditions d'éclairement dans la tranche d'eau leur permettent de se développer.



Filtration d'échantillons avant analyses à l'aide d'un kit de dosage de terrain (source FMA).



La présence chronique de nitrate, au-delà de quelques milligrammes par litres en marais, traduit une contamination par des effluents urbains ou agricoles. Des observations ponctuelles de teneurs inhabituelles peuvent aussi rendre compte d'une réoxygénation temporaire du milieu (vents forts, circulations d'eau turbulentes à proximité d'ouvrages, etc.).

En théorie, les teneurs en nitrate sont corrélées à celle d'ammonium et de nitrite. Mais la réalité est plus complexe, et les équilibres chimiques dépendent de vitesses de recyclage différentes entre les compartiments eau/sédiments/particules en suspension/organismes. Le nitrite est souvent absent (forme de transition rapide entre deux états chimiques) et sa présence est symptomatique d'un dérèglement passager mais susceptible d'occasionner des mortalités dans les peuplements de poissons et d'invertébrés.



Spectrophotomètre d'usage mixte terrain-laboratoire (source FMA).

La silice peut être un facteur limitant en marais, où les diatomées présentes dans les eaux turbides constituent la biomasse primaire principale. Or, leur développement et la constitution de leur squelette siliceux reposent sur la disponibilité de cet élément. La plupart du temps, les sols argileux des marais côtiers leur permettent d'en disposer en quantité suffisante.



## 2 • Méthodes et matériels de mesure

Plusieurs méthodes de terrain sont disponibles pour réaliser des dosages :

**Méthode colorimétriques** : des bandelettes à réactif coloré sont trempées dans l'échantillon puis, après un délai de latence, la couleur ayant viré est comparée visuellement à une gamme colorée avec correspondance des concentrations. Cet outil est peu fiable mais peut être commode pour détecter certains événements et permettre de déployer un protocole plus rigoureux.

**Méthode électrochimique** : une sonde munie d'un capteur chimique spécifique est trempée dans un échantillon. La présence de l'ion est détectée et transformée en signal électrique au niveau du boîtier de lecture, qui délivre une valeur en mV ou une valeur concentration si celui-ci est calibré. Cette méthode est à déconseiller dans les marais littoraux en raison de la forte présence d'ions sulfate (issus des anciens sols marins) qui interfèrent au niveau de l'électrode. Elle fonctionne, par contre, très bien en eaux très douces dépourvues de sulfate et de chlorures.

**Méthode spectrophotométrique** : des réactifs sont mélangés à un échantillon. Après un délai de réaction, la densité optique de la solution colorée est appréciée par un appareil mesurant précisément le taux d'extinction d'un rayon traversant la solution (spectrophotomètre). C'est la méthode que nous développerons ci-après.

## 3 • Comment bien faire les mesures ?

Il faut se doter du matériel et des consommables adaptés pour le terrain (Annexe 3, Annexe 4) :

- spectrophotomètre avec cuves réutilisables ou cuves jetables (1500 à 3000 euros) ;
- entonnoir verre ou plastique inerte, gaze-filtre à plancton de porosité 150  $\mu\text{m}$  ;
- 2 à 10 petits bechers de 100 à 250 ml en verre borosilicaté ou en plastique inerte ;
- pipettes en verre et poire de pipetage (50 euros) ou pipettes mécaniques (150 à 250 euros) avec embouts jetables ;
- pissette (20 euros), eau distillée ;
- filtres porosité 1,2  $\mu\text{m}$  Watmann GF/F et portes-filtres (diam. 45 mm et 25 mm) pour seringue plastique 50 ou 100 ml ; une paire de pinces ;
- détergents de laboratoire, eau distillée pour la vaisselle des flacons et instruments ;
- glacière, blocs réfrigérants (100 euros) ;
- une table, une chaise pliante (100 euros)

## > 3.1 Métrologie

Les spectrophotomètres portables du commerce doivent être soigneusement entretenus et contrôlés. Se référer à la notice du fabricant.

Il existe des étalons permettant d'effectuer des opérations de métrologie (étalonnage, vérification, calibrage). Ils permettent, d'une part, de contrôler les valeurs d'absorbance (aspect quantitatif) et, d'autre part, de visualiser le calage du spectre d'émission/absorption. Il est préférable d'effectuer ces opérations régulièrement pour s'affranchir d'éventuelles dérives.

Si l'on emploie un appareil dédié à une ligne de réactifs, celui-ci est calibré en usine. Les gammes étalons et les conversions automatiques sont déjà entrées en mémoire, afin de permettre une lecture directe de la concentration du soluté dosé.

## > 3.2 Préparation des échantillons



Kit de filtration de terrain  
(source FMA).

Filtration : les eaux chargées en particules doivent être, au préalable, débarrassées de celles-ci. Pour cela, une filtration doit être réalisée. Il convient de passer le petit volume nécessaire à l'analyse sur filtre à 1,2  $\mu\text{m}$  (filtre Whatman GF/F).

Il faut éviter les transvasements inutiles autant que possible afin de limiter les contaminations ou réactions chimiques possibles au contact de nouveaux récipients

## > 3.3 Dosage

Le dosage s'effectue par lecture sur un spectrophotomètre.

Il existe des kits pré-dosés permettant de simplifier la procédure. Ces kits sont conformes aux normes AFNOR (nature des réactifs, protocole). Pour des raisons pratiques, il est recommandé d'employer ces kits.

Il est également possible d'acquérir séparément chacun des consommables nécessaires aux réactions chimiques. En revanche, cette procédure requiert des compétences en analyse chimique et, malgré les économies réalisées, elle alourdit considérablement la procédure technique et nécessite la plupart du temps de travailler hors du site, en laboratoire avec un ensemble conséquent de matériels.

Les réactifs, les temps de réactions et, plus généralement, les modalités pratiques associées à la réaction chimique de ces kits doivent être scrupuleusement respectés.

Il convient de se doter des kits correspondant à la gamme de concentration recherchée, sinon l'on s'expose à des erreurs. Lorsque l'on ne sait pas, ou que les variations sont potentiellement importantes, il faut se doter de deux à trois kits complémentaires pour couvrir la gamme.

### > 3.4 Protocoles

**Azote** : le nitrate et le nitrite sont dosés à partir de la même méthode, au sulfate d'hydrazine et N.E.D. Les protocoles sont de plusieurs types selon que l'on a affaire à une eau saumâtre ou douce. Il convient de se doter des kits correspondants. Pour toutes les eaux au-dessus de  $2 \text{ g.l}^{-1}$  ou  $3000 \text{ mS.cm}^{-1}$ , il convient d'utiliser les kits dédiés à l'eau de mer. En dessous, il est possible d'utiliser les kits eau douce, mais un risque d'interférence persiste.

Dans les méthodes pour l'eau douce, les interférences se produisent avec les ions chlorure, les sulfures, les ions ferriques et le phosphate. Tous ces produits peuvent être présents en eaux de marais à des doses très variables.

Dans les méthodes pour l'eau de mer, des interférences sont plus rares, mais possibles avec les sulfures, l'iode (au-delà de  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ), le cuivre (au dessus de  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ), et des amines aromatiques. Ces problèmes sont habituellement traités par la dilution de l'échantillon.

**Ammonium** : il est dosé selon la méthode au bleu d'indophénol. Le terme d'ammonium recouvre celui du  $\text{NH}_3$  (ammoniac) et du  $\text{NH}_4^+$  (ion ammonium), présents en équilibre variable selon le pH, souvent sous forme adsorbée. C'est en réalité la totalité du  $\text{NH}_3$  qui est dosé sous toutes ses formes. Cette forme étant particulièrement instable et entrant dans de nombreuses réactions biologiques et chimiques, il convient d'être très soigneux pour le dosage, notamment en limitant les transvasements, en travaillant en atmosphère sans fumée et en l'absence de contact avec du caoutchouc (bouchons, joints)...

Il existe parfois des interférences avec le sulfure (au-delà de  $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ ), souvent présent en marais. Dans ce cas, il est recommandé de diluer l'échantillon. Le mercure interfère également (au-delà de  $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ ), il convient donc de ne pas l'utiliser comme conservateur.

**Phosphore** : c'est l'ensemble des formes de l'orthophosphate qui est dosé, en se basant sur la méthode de Murphy et Riley (1958), qui mesure l'intensité de la coloration d'une réaction virant au bleu lors de la réduction du complexe phosphomolybdique.

Les eaux de marais sont très chargées en matières en suspension, qui contiennent elles-mêmes du phosphore adsorbé. On en rencontre aussi dans les microalgues, qui peuvent le libérer à la mort de la cellule (lyse). Une fraction de ces phosphates pouvant être dosée lors de l'emploi de ce protocole d'analyse, il convient de se débarrasser du maximum des MES par pré-filtration et/ou filtration. Il peut également se produire des interférences avec les sulfures, souvent présents dans les eaux des marais confinés, ainsi qu'avec les silicates. La solution pour réduire ces problèmes consiste à diluer l'échantillon.

Il faut privilégier l'emploi de flacon en plastique, car le verre relargue des éléments phosphorés par dilution lente et favorise des adsorptions lorsque l'on réalise des stockages prolongés.

Les échantillons de phosphate doivent être immédiatement analysés (< 5h), sinon il convient de les congeler à -25°C, pour éviter tout relargage ou adsorption-désorption.

**Silice** : il faut en réalité parler de silicates pour désigner l'acide orthosilicique (majoritaire) et différentes formes de l'ion orthosilicate. Plusieurs méthodes coexistent, mais il est recommandé d'utiliser celle qui s'adapte à l'eau de mer (Hansen et Koroleff, 1999), basée sur l'obtention de l'acide silicomolybdique qui est réduit en produisant une coloration bleue.

La méthode employant la norme NF T90-007 n'est à employer que pour des eaux douces, jamais avec des eaux sub-saumâtres et saumâtres.

Pour ce dosage, il est recommandé de n'utiliser que des flaconnages en plastique, surtout en cas de stockage prolongé. La préfiltration est également nécessaire dans ce cas pour se débarrasser des microalgues (diatomées) qui, à la mort cellulaire, peuvent induire la dissolution des tests (squelettes siliceux).

### > 3.5 Qualité de la mesure

Elle repose sur le calibrage des appareils, l'étalonnage, ainsi que sur l'adéquation de la méthode au milieu et, bien entendu, sur le respect du protocole analytique.

Il est ordinairement convenu que les échantillons doivent être analysés en plusieurs aliquotes\* afin de minimiser les problèmes de qualité. D'habitude, trois aliquotes sont traitées, et c'est la valeur moyenne qui est retenue, affectée d'un coefficient de variation. Par ailleurs, si une dérive de plus de 5 % apparaît entre deux échantillons, il doit y avoir rejet et traitement d'une aliquote supplémentaire.

## 5 • Comment exploiter les mesures ?

Les dosages de nutriments/fertilisants sont très délicats à interpréter. Ils doivent être réalisés en association avec des mesures simultanées en physicochimie et en s'appuyant sur des observations de terrain (courant, vent, ombrage, couleur, végétation aquatique, etc.).

Les mesures associées telles que celles de nutriments et de salinité/conductivité, permettent, par exemple, d'essayer de comprendre des phénomènes de dilution.

Mais il existe un certain nombre de phénomènes de consommation, fixation et de relargages qui peuvent aussi être étudiés avec des investigations plus poussées.

Dans les marais, c'est la forme ammonium qui est la plus fréquemment rencontrée, en raison des conditions de pH et d'oxydoréduction du milieu, à l'issue du recyclage de la matière organique effectué par les micro-organismes dans les sédiments. Les végétaux microscopiques, qui sont les plus abondants dans l'eau quelles que soient les saisons, sont adaptés à consommer préférentiellement cette forme azotée.

Lorsque du nitrate est disponible, ce sont les végétaux opportunistes (algues vertes : ulves et entéromorphes) et un certain nombre de végétaux supérieurs qui le captent préférentiellement. Certaines espèces peuvent ainsi proliférer exagérément (lentilles, etc.). Ce nitrate n'est pas forcément issu des activités humaines, mais peut résulter de l'oxydation de l'ammonium présent en abondance, grâce au déplacement d'équilibres chimiques causés par des facteurs naturels.

Il est donc souvent important de prendre un ensemble de facteurs en compte, si l'on désire rechercher des causes de perturbations ou simplement expliquer des phénomènes, en combinant la lecture de divers paramètres physiques (le courant, les circulations d'eau, l'ensoleillement, la température,...) avec la dynamique d'évolution des nutriments.





## E. Dosage des contaminants

**P**armi les trois catégories de contaminants évoqués ici, seules les méthodes relatives aux pesticides et aux contaminants organiques sont abordées. En effet, les techniques de terrain pour les métaux lourds dans les eaux de marais ne sont pas fiables. Les données issues des analyses avec kits de terrain ne permettent de tirer aucune conclusion en raison de comportements chimiques imprévisibles et très variés tenant aux conditions du prélèvement, au stockage et au protocole analytique lui-même, qui ne garantissent aucune assurance quant à la phase analysée (phase dissoute/phase adsorbée).

Les contaminations par hydrocarbures et HCH ne constituent pas aujourd'hui un sujet de préoccupation prioritaire pour les gestionnaires de marais, même si l'on doit se poser des questions sur ce sujet en l'absence de données, et malgré de fréquentes suspicions de pollutions.

Les kits de terrain qui existent pour le dosage de ces éléments n'ont pas été testés en condition réelles et confrontés aux caractéristiques particulières des eaux de marais : salinité de 1 à 5, matière organique dissoute, forte charge en MES.

Un ajout à ce guide sera réalisé dès que des connaissances pratiques et des recommandations pourront être formulées sur le sujet.

### 1 • Les pesticides

Les principales molécules rencontrées aujourd'hui en marais sont :

- glyphosate : désherbant systémique maïs,
- AMPA : produit de dégradation du glyphosate,
- diuron : désherbant,
- isoproturon : désherbant céréales,
- atrazine, deséthylatrazine, 2-hydroxyatrazine : désherbants maïs,
- trichlopyr : débroussaillant,
- 2-4D : désherbant sélectif, débroussaillant...

Plusieurs dizaines d'autres molécules sont également présentes. L'atrazine, abondamment utilisé cette dernière décennie, est aujourd'hui interdite. Ce produit disparaît progressivement des eaux, mais demeure encore présent à travers ses formes de dégradation.

## > 1.1 Intérêt de ces paramètres

Les pesticides constituent un ensemble très vaste de molécules de synthèse, d'extraits purifiés ou de molécules chimiques d'origine minérale. Ils sont employés dans la lutte contre les organismes vivants, animaux et végétaux. Leur emploi massif depuis une cinquantaine d'années, leur mode de fonctionnement faiblement sélectif, leur capacité à s'adsorber et se combiner avec la matière vivante pour interagir avec elle, ainsi que leur solubilité relative ont permis la dissémination de ces produits dans tous les compartiments de l'écosphère. Les risques induits sur les organismes non ciblés ne sont pas neutres et leur impact négatif est avéré dans de très nombreux cas. L'eau de surface est à la fois un réceptacle, un vecteur et un milieu de vie.

Selon les besoins, l'analyse de l'eau peut servir à détecter une contamination par un ou plusieurs produits (méthode semi-quantitative) ou à effectuer un dosage précis (méthodes quantitatives). Le second intérêt réside dans le coût unitaire d'analyse : entre 8 et 15 euros, soit 10 à 20 fois moins cher qu'une analyse CG/CHLP.



Source FIMA

### Liste des molécules et familles pour lesquelles des kits d'analyses ont été mis au point :

**Firme Abraxis :** glyphosate, atrazine, alachlore, acetochlore, metolachlore, diuron, oragnophosphorés, carbamates, pyrethrinoides, DDT/DDE, cyclodienes.

**Firme Enviroligix :** acetanilides , aldicarb, benomyll/carbendazim, chlorpyrifos, cyanazine, cyclodienes, DDT, fluometuron, imidacloprid, isoproturon, metalaxyl, methoprene acide, organochlorés, paraquat, parathion, pyrethroides de synthèse, triazines.

L'adresse des fournisseurs est indiquée en annexe 2.

## > 1.2 Matériels et méthode

Trois principes analytiques coexistent :

- l'analyse par méthode immuno-enzymatique. Cette méthode est exposée ici car elle peut être réalisée sur le terrain (laboratoire de campagne) ou en laboratoire. Cette méthode, semi-quantitative ou quantitative selon le cas, est fiable et applicable en marais (exemple en annexe 8)



Kit d'analyse immuno-enzymatique avec son spectrophotomètre

Malgré leur fiabilité et l'existence de nombreuses intercalibrations, ces méthodes ne disposent pas de l'agrément des pouvoirs publics. Elles peuvent toutefois être utilisées dans une stratégie de gestion des coûts analytiques, en complément des méthodes traditionnelles (4.1.3).



- l'analyse par chromatographie en phase liquide (CHLP) et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CG). Ces analyses sont réalisées exclusivement en laboratoire et constituent des méthodes quantitatives très fiables. En raison de l'effet de matrice très important des eaux de marais occasionné en CHLG (matière organique dissoute), il est fortement recommandé de faire réaliser les analyses en CG.



Chaîne d'analyse par chromatographie en phase gazeuse.  
(source FMA).

## > 1.3 Comment bien effectuer les mesures ?

La technique immunoenzymatique applique le principe ELISA (Enzyme Linked Immunosorbant Assay) pour la détermination d'un pesticide et des produits voisins (annexe 8). Il faut savoir que le principe étant basé sur la reconnaissance de la forme moléculaire, les molécules de physionomie très voisine répondent aussi positivement au test. C'est ainsi que ce dosage peut reconnaître indifféremment une molécule active et ses principaux produits de dégradation, tant que ceux-ci sont de conformation moléculaire voisine. Il s'agit donc d'une spécificité relative.



Cela fait à la fois la force et la faiblesse de ce dosage.

Par exemple : le dosage de l'atrazine conduit à obtenir la concentration de celle-ci à laquelle s'ajoute celle de ses deux principaux produits de dégradation. C'est intéressant d'un point de vue écotoxicologique puisque ces molécules ont le même pouvoir de transfert, de bioaccumulation, toxique, etc. On obtient une évaluation d'intérêt écotoxicologique en un seul dosage, qui aurait été sous-évalué si l'on n'avait recherché que la molécule source (l'atrazine). En revanche, pour distinguer les concentrations de chaque molécule, il faut se tourner vers un dosage par CG.

Les fabricants de tests ELISA travaillent à réduire cette propriété et à augmenter leur spécificité (liste annexe 2).

### 1.3.1 Métrologie

Le contrôle est réalisé à partir d'échantillons préparés à différentes concentrations de la molécule recherchée, de manière identique aux courbes de correspondance établies pour la chromatographie entre l'absorbance et la concentration.

### 1.3.2 Préparation des échantillons

Les échantillons doivent avoir été filtrés au préalable. Ils doivent être remis à température ambiante s'ils ont été stockés au froid.

### 1.3.3 Protocole

Un exemple de protocole est cité en annexe 8.

### 1.3.4 Qualité de la mesure

Elle repose sur le respect du protocole. Il faut toutefois répéter que ces méthodes ne reçoivent pas l'agrément des pouvoirs publics en France. Les résultats ne sont donc pas opposables au tiers.

## > 1.4 Comment exploiter les mesures ?

Les mesures peuvent être réalisées selon deux optiques :

- la détection : un dosage peut être effectué pour détecter des pics de concentration (pollutions, etc.) liés à un événement climatique susceptible d'entraîner des flux, par exemple (orage estival, pluies automnales ou printanières). Il est recommandé de tripler le dosage (analyse sur trois aliquotes). Cet outil peut servir à prélever des échantillons complémentaires qui seront confiés à un laboratoire d'analyse agréé, afin de disposer de références fiables, éventuellement opposables aux tiers...



- la surveillance : un dosage régulier pour connaître le bruit de fond de certaines molécules.

L'association de ces deux protocoles, avec un usage occasionnel d'analyses CG-CHLP auprès de laboratoires accrédités, peut apporter un plus considérable dans une stratégie de surveillance et de contrôle du milieu. Avec des coûts analytiques unitaires dix fois moindres, un budget peut être alloué à la méthode ELISA pour l'acquisition d'informations qui font largement défaut dans les marais, en raisons de coûts prohibitifs qu'occasionnent les méthodes traditionnelles CG-HPLC.

## 2 • Métaux lourds, hydrocarbures et autres contaminants organiques

### > 2.1 Micropolluants métalliques

Les métaux lourds que l'on est susceptible de rencontrer en marais sont identiques à ceux qui contaminent les cours d'eau et les bassins versants. Il s'agit du cuivre, du plomb, du mercure et du cadmium issus des effluents urbains ou de pollutions ponctuelles ou diffuses liés à des usages particuliers.

Il n'existe pas de points de mesure au sein de compartiments de marais qui permettent aujourd'hui de connaître les concentrations «repères» (valeurs de base naturelles courantes), et donc les altérations de ces concentrations.

Les méthodes de terrain à base de kits sont connues pour être difficilement interprétables sans un protocole extrêmement rigoureux. En effet, les comportements très complexes de ces éléments métalliques, présents dans différentes phases, doivent être « prévus », et nécessitent une connaissance approfondie pour pouvoir faire parler les données. Ce travail devra donc être confié à un laboratoire spécialisé pour l'analyse. Il est aussi vivement recommandé de s'adresser au préalable à des spécialistes du comportement de ces molécules en milieux naturels pour prévoir le plan d'échantillonnage et envisager l'interprétation des campagnes de mesures.



*Cours d'eau en zone de décharge, contaminé par les métaux lourds et chargé en MES*

## > 2.2 Hydrocarbures et autres contaminants organiques

Il s'agit de produits pétroliers naturels ou transformés ainsi que de molécules de synthèse ou issues de la dégradation de celles-ci : chloroanilines, chloronitro-benzènes, dibutylétains, dichlorophénols, trichlorobenzènes, trichlorophénols, triphénylétains, xylènes, etc.

Ces produits sont malheureusement couramment présents dans la nature en raison des activités humaines et de leur affinité avec un vaste ensemble de composés, les tissus et membranes vivantes, ainsi qu'en raison de propriétés physiques et chimiques favorisant leur dispersion.

Leur présence dans les eaux de marais, comme celle des métaux, ne fait pas encore l'objet de suivis permettant d'évaluer des concentrations naturelles et des concentrations « repère » correspondant à des contaminations courantes.

Des kits d'analyse de terrain existent pour déterminer ces familles de composés, sur le mode de ceux employés pour les éléments minéraux (cf. chapitre 3). Ils fonctionnent assez bien puisqu'ils sont conçus pour être utilisés notamment avec des eaux résiduaires, aux caractéristiques proches des eaux de marais aux fortes charges organiques et en MES. La différence demeure, toutefois, au niveau des valeurs seuils auxquelles se rencontrent potentiellement ces molécules en marais, et qui devraient être considérablement plus basses, sauf pollution accidentelle.



Il convient de s'adresser aux fabricants et distributeurs cités en annexe et de se rapprocher des centres de traitement des eaux usées pour récolter leur avis sur l'efficacité des kits de détection.

Là encore, les kits de terrain ont plutôt vocation à être utilisés comme systèmes de détection qualitative (présence/absence) et semi-quantitative (estimation grossière d'une famille de composés).

Un protocole de suivi répétant à un enjeu particulier devrait quant à lui s'appuyer sur un système combiné comprenant en plus des analyses de laboratoire et un plan d'échantillonnage adapté.

Il est aussi recommandé de s'adresser, préalablement à tout échantillonnage, aux laboratoires agréés pour les analyses, ainsi qu'à des spécialistes du comportement de ces composés dans la nature, pour envisager l'interprétation de ces données.

## F. Interprétation des données

### 1 • Grilles de valeurs de référence : quelle utilisation ?

En pratique, il conviendrait de se référer à des grilles de qualité adaptées aux milieux considérés et en fonction des altérations d'usages en question.

Ces grilles ont été établies pour les cours d'eau dans le cadre d'un système d'évaluation de la qualité (annexe 10). Un certain nombre de seuils de toxicité sont notamment utilisables, en marais comme ailleurs, mais les classements proposés sont souvent inadaptés car ils sont relatifs à des milieux méso et oligotrophes (moyennement et faiblement riches en éléments nutritifs), contrairement aux marais qui présentent naturellement un caractère eutrophe. Cela induit un déclassement, en raison de l'application d'une grille inadéquate.

Toutefois les grilles « rivière » sont parfois utilisables dans les biefs de cours d'eau dévalant dans les marais, qui présentent des caractéristiques résiduelles correspondantes (régime, physionomie, peuplements, etc.). Les grilles « eau de mer » sont aussi partiellement utilisables sur des espaces en eau et des étiers sous forte influence marine.

La recherche d'un état de référence marais par marais et de valeurs courantes, avec des mini-maxi, des fréquences de variation, etc. est un préalable qui permet, par la suite, d'interpréter les données et, après quelques saisons, autorise sa corrélation avec des actes de gestion.

Pour en savoir plus sur la manière d'établir un plan et une stratégie d'échantillonnage dans le cadre d'un suivi, se référer au guide édité par le Forum des Marais Atlantiques : Trame méthodologique pour la mise en place de suivis hydrologiques en marais (2004).

Afin d'aider à l'interprétation de phénomènes physico-chimiques dans l'eau, le tableau ci-après présente une synthèse des variations conjointes de différents paramètres.

	SALINITE	pH	TEMP°	OXYGENE
SALINITE	○	↘ ↗	↘ ↗	↘ ↗
pH	↘ ↗	○ Var.	↘ ↗	↘ ↗
Température	↘ ↗	Var.	○	↘ ↗
Oxygène	↘ ↗	↘ ↗	↘ ↗	○

- *Corrélation positive* : les deux paramètres varient dans le même sens, sans qu'il y ait forcément de relation de cause à effet.
- *Corrélation négative* : les deux paramètres varient en sens inverse.

Lorsque l'on connaît les évolutions conjointes de certains paramètres, surtout si elles sont confirmées par une étude statistique lors d'une première campagne de mesures, il devient ensuite plus aisé d'élaborer un nouveau plan d'échantillonnage.

## 2 • Gestion des données temporelles, analyse de valeurs, de moyennes, de tendances

Il est recommandé de s'appuyer sur des guides statistiques tels que celui de Scherrer (1984).

Les statistiques sur les données de concentration n'ont qu'une représentativité limitée, les concentrations pouvant rapidement et considérablement varier suivant le débit du cours d'eau (pour les composés généralement apportés au milieu par les eaux de ruissellement tels que les nitrates, le phosphore total ou les matières en suspension) ou le rythme des activités humaines (dans le cas de composés généralement issus de rejets domestiques ou industriels tels que l'ammoniaque ou les nitrites).

### Résultats mensuels

Il s'agit de valeurs de concentration instantanée. Le pas de temps choisi est mensuel. Lorsqu'une station est suivie plusieurs fois par mois, c'est le résultat le plus mauvais qui est représenté (minimum ou maximum mensuel selon les paramètres).

### Moyenne

Valeur calculée sur un nombre  $N$  fixe de données, constitué par la somme des valeurs numériques d'une liste divisée par le nombre de ces valeurs numériques. La valeur moyenne annuelle peut être calculée pour un paramètre donné au cours de l'année considérée. Elle permet de situer la moyenne des résultats par rapport à l'ensemble de la chronique disponible (plusieurs années par exemple).

### Moyenne mobile

Moyenne qui, au lieu d'être calculée sur  $N$  valeurs fixes, est calculée sur  $N$  valeurs consécutives « glissantes »

La moyenne mobile pour un mois donné est la moyenne des douze résultats mensuels précédents. Elle permet de lisser les variations saisonnières et ainsi d'apprécier la tendance générale d'évolution du paramètre considéré.

Si elle est très adaptée pour les pollutions d'origine diffuse fortement liées aux conditions de ruissellement (nitrates, phosphore), elle peut masquer une variation brutale liée à un rejet ponctuel.

Dans la mesure où l'on masque les douze premiers mois de la chronique, cet indicateur n'est intéressant que si on dispose d'au moins 3 années de mesures. Il est à noter que la dynamique à long terme de la plupart des paramètres mesurés (particulièrement influencés par les pollutions d'origine diffuse) est très lente et s'apprécie en terme de décennies plutôt que d'années.

### Moyenne mensuelle inter-annuelle

Il s'agit de la moyenne mois par mois des résultats sur l'ensemble de la chronique disponible (moyenne de tous les mois de janvier, moyenne de tous les mois de février, etc.). Elle permet de situer l'année, voire le mois en cours, par rapport à l'ensemble de la chronique disponible (au-delà de la chronique représentée).

La représentativité de la moyenne mensuelle inter-annuelle varie avec la longueur de la chronique de mesures mais également avec l'historique de la station (le nombre de mesures effectuées chaque mois peut évoluer au fil des ans).

### Ecart type

Valeur calculée qui donne une estimation de la dispersion des données autour de la moyenne. Elle est obtenue en faisant la moyenne de l'écart entre chaque valeur de la série et la moyenne des données de la série.

### Médiane

La valeur médiane est une valeur à laquelle 50% des valeurs observées sont inférieures. Elle n'est pas (sauf exception ou hasard) équivalente à la moyenne arithmétique de l'ensemble. En supposant que l'on ait, au préalable, rangé les valeurs observées de sorte qu'elles se trouvent indexées suivant l'ordre des valeurs croissantes ( $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, x_{i+1}$  etc.) :

- pour un nombre pair  $2n$  de valeurs, la médiane est la moyenne des deux valeurs centrales, soit  $(x_n + x_{n+1}) / 2$ , ou toute autre valeur strictement comprise entre  $x_n$  et  $x_{n+1}$
- pour un nombre impair  $2n+1$  de valeurs, la médiane est unique et égale à  $x_{n+1}$ .

### Maximum

Il permet de situer le résultat maximum par rapport à l'ensemble de la chronique disponible. Il peut s'agir de la valeur minimale annuelle, par exemple.

### Minimum

Il permet de situer le résultat minimum par rapport à l'ensemble de la chronique disponible.

### Percentile 90

L'objectif de calcul du percentile 90 est de fournir un résultat représentatif de conditions critiques, en évitant de prendre en compte les situations exceptionnelles. On cherche à retenir les prélèvements donnant la moins bonne aptitude ou la moins bonne qualité à condition qu'elle soit constatée dans au moins 10 % des prélèvements. C'est la règle dite des 90 %. Cette règle permet de ne retenir que 90 % des résultats observés sur une période.

*Exemple : pour 12 mesures sur une année, on commence par classer les valeurs de la meilleure à la plus mauvaise. Ensuite, on retire les 10 % de mesures les plus mauvaises (ici, on retire donc une seule mesure car  $10\% \times 12 = 1,2$  arrondi à 1). Enfin, on retient la plus mauvaise des mesures restantes, soit le 11ème résultat du classement initial. Si l'on dispose au plus de 10 mesures, c'est le résultat le plus mauvais qui est retenu.*



# Bibliographie

## > Documents de référence

**Directive cadre eau, 3 octobre 2000 (Europe) :**

[http://europa.eu.int/eur-lex/fr/lif/dat/2000/fr\\_300L0060.html](http://europa.eu.int/eur-lex/fr/lif/dat/2000/fr_300L0060.html)

**Loi sur l'eau 3 janvier 1992 (France) :** <http://www.legifrance.gouv.fr/>

Rechercher : Loi 92-3 du 03 Janvier 1992 . Loi sur l'eau

**Loi sur l'eau 16 décembre 1964 (France) :** <http://www.legifrance.gouv.fr/>

Rechercher : loi 64-1245 du 16 décembre 1964, loi relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution

**Loi sur l'eau 4 février 2005 (France):** <http://www.legifrance.gouv.fr/>

**SDAGE Loire-Bretagne (France) :** <http://www.eau-loire-bretagne.fr/sdagetemp/>

**Wetland National Practice Standards (USDA/NRCS, EU) :** <http://www.pwrc.usgs.gov/wli/constds/wlicps.htm>

Agences de l'eau. 1999. Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau. Seq eau ; Rapport de présentation ; Grille de seuils par altération avec justifications ; Grilles de seuils par usage et fonction ; Principes généraux. Etude Inter Agences n° 64, 282 p.

## > Auteurs

**Aminot A., Kerouel R. (2004).** *Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses.* Éd. Ifremer, 336 p.

**Brockman U. H., Kramer K. J. M., Warwick R. M. (1994).** *Tidal estuaries manual of sampling and analytical procedures.* Éd. A.A. Balkema, Rotterdam, 304 p.

**Hayes D. F., Olin T. J., Fischenich J. C., Palermo M. R. (2000).** *Wetlands Engineering Handbook.* ERDC/EL TR-WRP-RE-21, U. S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg. <http://www.wes.army.mil/el/wetlands/pdfs/wrpre21/wrpre21.pdf>

**Le Pimpec P. (2002).** *Guide pratique de l'Agent préleveur chargé de la police des eaux.* Cemagref édition. 159 p.

**Rodier J. (1984).** *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer.* 7<sup>ème</sup> édition. Éd. Dunod, 1 365 p.

**Scherrer B. (1984).** *Biostatistiques.* Ed. Scherrer B., Chicoutimi, Québec, Canada, Pub. Gaétan Morin, 850 p.

# Glossaire

**Aliquote** : sous-échantillon.

**Biogène** : qualifie un élément ou un processus favorable à la vie.

**Eutrophe** : qualifie des conditions de niveau trophique élevé (richesse en éléments nutritifs).

**Exosquelette** : squelette externe ou périphérique.

**Gradient** : évolution progressive ou régulière, tendancielle ou spatiale d'un paramètre.

**Hétérotrophe** : qualifie un être vivant qui ne peut élaborer lui-même tout ses constituants et doit donc s'alimenter à partir de matière organique.

**Lithosphère** : couche supérieure rigide du manteau terrestre, épaisse de 70 à 150 km. Elle comprend la croûte océanique et les croûtes continentales, posées sur une couche plus épaisse.

**Microorganismes hétérotrophes** : organismes microscopiques (non visibles à l'œil nu) qui se nourrissent de matière organique en décomposition.

**Milieu Hypereutrophe** : milieu très riche en éléments nutritifs.

**Milieu Mésotrophe** : milieu moyenne riche en éléments nutritifs.

**Milieu Oligotrophe** : milieu pauvre en éléments nutritifs.

**Règles limnimétrique** : règle graduée disposée verticalement dans l'eau pour effectuer la mesure régulière des variations des niveaux d'eau d'un plan d'eau ou d'une rivière.

**Sténohalin** : relatif à une gamme de variation étroite de la salinité.

**Vie aérobic** : vie qui se développe en présence d'oxygène.

Un glossaire scientifique du littoral plus complet est consultable sur :

[www.ifremer.fr/envliit/glossaire/index.htm](http://www.ifremer.fr/envliit/glossaire/index.htm)

# Annexe 1

## Tableaux de groupes de variables à retenir pour des suivis ciblés

**Tableau 1** : groupes de variables pertinentes pour le suivi de différents types de problèmes de qualité d'eau dans les hydrosystèmes. (Source L. Anras, d'après National Water Quality Handbook, USDA - NRCS, 1996.)

variables	problème					
	esthétique paysager	algues	macrophytes	salinité	algues	produits toxiques
Variables physiques						
O <sub>2</sub> dissous						
débit						
salinité / conductivité						
transparence (disque de Secchi) / turbidité / MES						
température						
minéralité totale						
variables chimiques						
demande biochimique en O <sub>2</sub>						
minéraux non métalliques : Cl, F						
nutriments : N et P dissous						
nutriments : N et P particulaires et totaux						
métaux : As, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, K, Pb, Mg, Mn, Na, Ni, Zn						
pH						

Il est ensuite possible d'affiner le choix des variables en combinant ces informations avec celles du *tableau 2*, qui présente les paramètres adaptés au suivi d'enjeux particuliers liés à des usages :

**Tableau 2** : groupes de variables pertinentes pour le suivi de différents types d'usage dans les hydrosystèmes. (Source L. Anras, d'après *National Water Quality Handbook, USDA - NRCS, 1996.*)

variables	usage de la ressource				
	piscicole	récréatif	paysager-esthétique	irrigation	eau de boisson
variables physiques					
O <sub>2</sub> dissous					
débit					
salinité / conductivité					
transparence (disque de Secchi) / turbidité / MES					
température					
minéralité totale					
variables chimiques					
DBO <sub>5</sub>					
minéraux non métalliques : Cl, F					
nutriments : N et P dissous					
nutriments : N et P particuliers et totaux					
métaux : As, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, K, Pb, Mg, Mn, Na, Ni, Zn					
pH					

Enfin, dans le cas des usages agricoles du territoire, le *tableau 3* permet d'affiner le choix des variables, en fonction des altérations de l'eau induites par ces activités :

**Tableau 3 :** groupes de variables pertinentes pour le suivi de différents types d'activités polluantes diffuses d'origine agricole dans les hydrosystèmes.

(Source L. Anras, d'après National Water Quality Handbook, USDA – NRCS, 1996.)

variables	activités - sources agricoles						lisiers - purins
	écoulements de parcelles agricoles <sup>3</sup>	pesticides	fertilisants	granges - aires de stockage d'aliments	jonction au cours d'eau	pâturages	
variables physiques							
O <sub>2</sub> dissous							
débit							
salinité / conductivité							
transparence (disque de Secchi) / turbidité / MES							
température							
minéralité totale							
variables chimiques							
DBO <sub>5</sub>							
minéraux non métalliques : Cl, F							
nutriments : N et P dissous							
nutriments : N et P particulaires et totaux							
métaux : As, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, K, Pb, Mg, Mn, Na, Ni, Zn							
pH							

## Annexe 2

### Fournisseur de kits d'analyses de pesticides selon la méthode ELISA

#### **Abraxis LLC**

Northhampton Center  
54 Steamwhistle Drive  
Warminster, Pennsylvania, 18974, USA  
Tél. : (215) 357-3911- fax : (215) 357-5232  
Email : [info@abraxiskits.com](mailto:info@abraxiskits.com)  
Web : [www.abraxiskits.com](http://www.abraxiskits.com)

#### **EnviroLogix Inc.**

500 Riverside Industrial Parkway  
Portland, Maine 04103-1486, USA  
tél. : (866)-408-4597 - fax : (207)-797-7533  
Email : [mary.harbison@envirologix.com](mailto:mary.harbison@envirologix.com)  
Web : [www.envirologix.com](http://www.envirologix.com)

## Annexe 3

### Distributeurs de matériels scientifiques d'analyse et de terrain

#### **Palintest Ltd.**

Kingsway, Team Valley  
Gateshead  
Tyne & Wear NE11 0NS, UNITED KINGDOM  
tél. : 191 491 0808 - fax : 191 482 5372  
Email : [palintest@palintest.com](mailto:palintest@palintest.com)  
Web : [www.palintest.com/products](http://www.palintest.com/products)

#### **FISHER BIOBLOCK SCIENTIFIC**

Bd Sébastien Brant - BP 50111 - 67403 Illkirch Cedex - France  
tél. 03 88 67 14 14 - fax : 03 88 67 11 68  
Web : <http://www.bioblock.com>

#### **POLYLABO PAUL BLOCK**

10 rue de la Durance - B.P. 36 - 67023 Strasbourg Cedex 1  
Tél. : 03.88.65.80.20 - fax : 03.88.39.74.41

## Annexe 4

### Fabricants et Distributeurs de matériel et de produits chimiques

#### **COFRALAB (produits PROLABO)**

27 boulevard des Minimes - 31087 Toulouse  
Tél : 05.61.13.53.33 - fax : 05.61.21.30.24

#### **MERCK – PROLABO**

«Le Périgares» - Bâtiment B  
201, rue Carnot - F-94126 Fontenay-sous-Bois cedex  
Tél. : 01 45 14 85 00 - Web : <http://pb.merck.de/>

#### **PROCHILAB**

24-26 rue Ducau - 33000 Bordeaux  
Tél. : 05.56.48.36.13 - fax. : 05.56.48.36.10

## Annexe 5

### Normes et documents de référence concernant les laboratoires d'essais

**Norme globale :** prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais» NF EN ISO/CEI 17025 (AFNOR).

Cette norme renvoie aux méthodes ci-dessous :

paramètres	unité		
pH	paramètres	électrochimie	NF T90-008
conductivité	mS/cm <sup>-1</sup>	électrochimie	NF EN 27888
O <sub>2</sub> dissous	mg.l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	iodométrie électrochimie	NF EN 25813 NF EN 25814
matières en suspension totale	mg.l <sup>-1</sup>	filtration	NF EN 872
transparence / turbidité	m / FNU FAU	transparence / néphélométrie	NF EN ISO 7027
ammonium	mg.l <sup>-1</sup>	colorimétrie	T90-015-2
nitrites	mg.l <sup>-1</sup>	colorimétrie	EN 26777
nitrates	mg.l <sup>-1</sup>	colorimétrie	EN 26777
orthophosphates	mg.l <sup>-1</sup>	colorimétrie	EN 1189
silicates	mg.l <sup>-1</sup> SiO <sub>2</sub>	colorimétrie	T90-007
turbidité	mg.l <sup>-1</sup> NTU	néphélométrie	NF EN ISO 7027

**Normes technique** : système de management de la mesure / exigences pour les processus et les équipements de mesure NF EN ISO 10012 (AFNOR)

**Guide de référence** : métrologie dans l'entreprise / outil de la qualité AFNOR (Edition AFNOR)

## Annexe 6

### coût des matériels et des analyses

#### DOSAGES DE PESTICIDES

**Attention : les coûts sont purement indicatifs. Il convient de se référer à un catalogue de matériel et à un distributeur pour bâtir un budget précis.**

Les coûts analytiques sont de l'ordre de 100 € à 150 € pour une analyse d'atrazine + simazine+ DEA + DIA en CG-CLHP, et de 10 € en technique immunoenzymatique pour une analyse de triazines totales.

#### Coûts de matériels :

Une chaîne HPLC : 50 k€

Une chaîne chromatographique en phase gazeuse (CG) 80 k €

Un kit Ohmicron : 3 k€

#### DOSAGES ÉLECTROCHIMIQUES

PHmètre : stylo 45 €, appareil portable 450 €

(idem pour appareil à mesures simples de température ou de conductivité)

Appareil portable avec sonde combinée pH+T°C+Conductivité : 1 000 €

Oxymètre portable (avec T°C) : 1 000 €

Enregistreur et sonde multi-paramètres de terrain (T°C, O<sub>2</sub>, pH, conductivité, redox, turbidité) : 8 000 €

#### MESURES PHYSIQUES

Thermomètre à alcool : 20 à 80 €

Photomètre pour mesures de réactions colorées : 1 000 à 2 000 €

Turbidimètre : 1 500 €

## MÉTROLOGIE - ÉCHANTILLONNAGE

courantomètre : moulinet+hélice 500 à 1 000 € ; appareil électronique avec capteur hélice 2 300 €, avec capteur électromagnétique pour les vitesses très lentes 3 800 €

Débitmètre à fente jaugée : 500 à 1 000 €

Limnimètre : à flotteur (lecture directe) 50 à 150 € ; à enregistreur 1 000 € à 1500 €

Mire limnimétrique : 30 € à 150 €

## DOSAGES PHYSICO-CHIMIQUES

Mallette HACH : 3 000 €

Ajouter ensuite les kits correspondant à chaque type d'analyse et les consommables : de 1 à 20 € par paramètre mesuré.

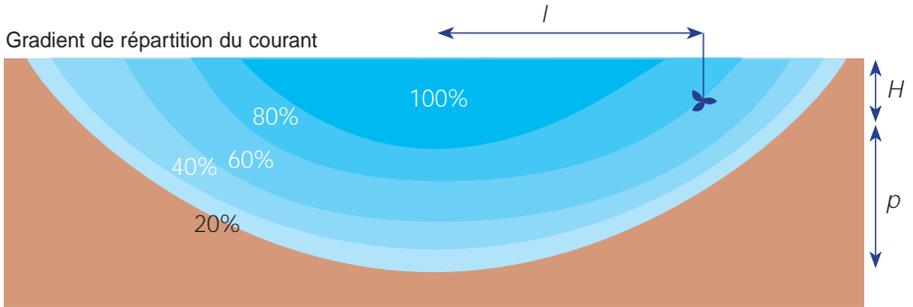
Nutriments : de 1€ (mallette de terrain avec photomètre) à 3 € (sur auto-analyseur de laboratoire).

Métaux : de 2 € (fer, cuivre) à 20 € (mercure, autres éléments traces) sur analyseurs de laboratoire.

## Annexe 7

Il est ainsi possible de mesurer les vitesses selon une grille et de faire simplement la somme algébrique de cette matrice de mesures pour approcher une mesure de débit. Cette méthode est malheureusement trop lourde pour être souvent répétée.

Il est donc recommandé d'utiliser une formule mise au point à cet effet. A partir d'une seule mesure sur un transect, le modèle suivant adapté aux marais calcule le débit intégré sur toute la tranche d'eau. Il est commode de rentrer cette formule sous un tableur pour faciliter le calcul.



$$Q = 0,534V (H+p)^{3/2} \sqrt{\frac{(H+k_1) + \sqrt{(H+k_1)^2 - k_2}}{2p}}$$

avec  $k_1 = p + 2,13 P$

et  $k_2 = 8,52 P^2 p$

Vous pouvez télécharger la feuille de calcul Excel sur : [www.forum-marais-atl.com](http://www.forum-marais-atl.com) dans la rubrique téléchargement.

Il faut toutefois rester prudent dans l'exploitation de ces données calculées, une certaine variabilité pouvant être rencontrée qui nécessite de moduler le coefficient principal de la formule (ici = 0,534)

## Annexe 8

### Exemple de protocole d'analyse de pesticides par méthode immunoenzymatique

Ces analyses sont réalisées à l'aide de la méthode ABRAXIKITS® (ABRAXIS™, Warminster, Pennsylvania, USA). L'échantillon filtré est disposé en tube à raison de 200 µl. Un conjugué enzymatique (analogue antigénique) est ajouté, suivi d'un composé d'anticorps spécifique combiné à des particules magnétiques. Le pesticide de l'échantillon et le conjugué enzymatique sont alors en compétition pour la combinaison avec l'anticorps.

À la fin d'une période d'incubation, un champ magnétique est appliqué. Il permet de conserver sur les parois du tube les particules magnétiques combinées au pesticide et celles combinées à son analogue, dans les proportions de leur concentration d'origine. Les réactifs non liés sont éliminés par rinçage. Après décantation, un substrat enzymatique et un chromogène sont ajoutés. Le conjugué enzymatique analogue du pesticide et lié à l'anticorps catalyse la conversion du mélange substrat/chromogène. Un produit coloré est obtenu après une période d'incubation. La réaction est stoppée et fixée par ajout d'acide.

La couleur développée est inversement proportionnelle à la concentration du pesticide dans l'échantillon.

Sensibilité : de quelques nanogrammes à plusieurs microgrammes par litre.

## Annexe 9

### Laboratoires d'analyses accrédités

Afin d'accéder à la liste des laboratoires accrédités, actualisée chaque année, consulter la suite Internet suivant :

<http://www.cofrac.fr/fr/recherche/default.htm>

## Annexe 10

### Grilles des systèmes d'évaluation de la qualité des Agences de l'Eau pour le nitrate et le phosphate.

Extrait d'une grille d'interprétation SEQ-eau établie par les Agences de l'Eau pour les rivières, qui propose 5 classes d'eau selon les concentrations en éléments.

Voici celles concernant les nitrates et les phosphates (les silicates étant d'origine exclusivement naturelle, ils ne font pas l'objet d'un classement) :

		phosphates	nitrates
	très bonne	(<0,1 mgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /l)	(<2 mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)
	bonne	(0,1 à 0,5 mgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /l)	(2 à 10 mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)
	passable	(0,5 à 1 mgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /l)	(10 à 25 mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)
	mauvaise	(1 à 2 mgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /l)	(25 à 50 mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)
	très mauvaise	(>2 mgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /l)	(>50 mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)

Afin de se repérer, il convient de consulter les documents édités par les Agences de l'Eau : ETUDE N°64. Toutes les grilles de qualité pour les cours d'eau y figurent.

