

# Évaluation de l'état d'une eau de rivière par analyse multidimensionnelle utilisant certains paramètres caractéristiques de la matière organique dissoute

## Evaluation of river water quality by multidimensional analysis using parameters characteristic of dissolved organic matter

B. Parinet, S. O.B. Boukari et A. Adima

Volume 18, numéro 2, 2005

URI : <https://id.erudit.org/iderudit/705553ar>

DOI : <https://doi.org/10.7202/705553ar>

[Aller au sommaire du numéro](#)

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (imprimé)

1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

Citer cet article

Parinet, B., Boukari, S. O. & Adima, A. (2005). Évaluation de l'état d'une eau de rivière par analyse multidimensionnelle utilisant certains paramètres caractéristiques de la matière organique dissoute. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 18(2), 133–163. <https://doi.org/10.7202/705553ar>

Résumé de l'article

L'évaluation de la qualité de l'eau de rivières pose un certain nombre de problèmes non encore résolus. Parmi ceux-là, nous en avons retenu un qui porte sur la méthodologie généralement adoptée pour réaliser cette évaluation et qui est à la base de nombreux autres problèmes. Actuellement en France, ainsi que dans de nombreux autres pays européens, la qualité de l'eau est évaluée à partir de grilles de valeurs limites de paramètres physico-chimiques ou biologiques. L'usage de telles grilles sous-entend que les paramètres qui la composent sont indépendants les uns des autres alors qu'il n'en est rien. En effet, il est indispensable de considérer les milieux aquatiques comme étant des systèmes chimiques, physiques et biologiques plus ou moins éloignés de leurs états d'équilibre et pour lesquels les paramètres qui les décrivent, considérés à un instant donné, sont liés les uns des autres par des relations qui évoluent avec leurs états.

En plus du problème précédent, il faut rappeler que toute évaluation de l'état d'une masse d'eau (au sens de la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE)) nécessite que soit précisé au préalable un état de référence. La diversité, hors anthropisation, des milieux aquatiques pose alors le problème du choix de telles références.

Ce travail qui a pour cadre un cours d'eau du centre de la France (la Vienne) s'inscrit donc en partie dans cette double problématique.

S'appuyant sur un suivi analytique mensuel en huit points, réalisé au cours d'une période de 27 mois entre 1999 et 2002, nous avons tenté de montrer que la méthode bien connue de l'analyse en composante principale (ACP) avec étude des corrélations, pouvait, moyennant quelques préalables, être un outil permettant de préciser avec une bonne objectivité l'état, ainsi que l'évolution spatio-temporelle de ces eaux.

Nous avons également tenté de montrer que l'un de ces préalables était la prise en compte dans l'ACP de variables caractéristiques de la matière organique dissoute (MOD). Les paramètres classiques actuellement utilisés, en particulier par le système français d'évaluation de la qualité de l'eau (SEQ-Eau), qui sont essentiellement minéraux, ne suffisent pas à eux seuls pour expliquer et mettre en évidence les effets liés aux apports anthropiques.

Dans cette étude, nous nous sommes donc attachés de différentes manières à montrer sur ce milieu, que les représentations ACP prenaient en compte les principales observations connues comme liées aux rejets polluants.

## Évaluation de l'état d'une eau de rivière par analyse multidimensionnelle utilisant certains paramètres caractéristiques de la matière organique dissoute

Evaluation of river water quality by multidimensional analysis using parameters characteristic of dissolved organic matter

B. PARINET<sup>1\*</sup>, S. O. B. BOUKARI<sup>1</sup>, A. ADIMA<sup>2</sup>

---

Reçu le 19 janvier 2004, accepté le 17 février 2005\*\*.

### SUMMARY

Satisfactory systems for evaluating river water quality have not yet been established. In France, as in many other European countries, water quality is evaluated using physico-chemical or biological parameter grids. This method implicitly assumes that these parameters are independent from each other and that a universal state of reference exists. In fact, when taking into account the great diversity of rivers it is clear that any evaluation of water quality requires that reference conditions be specified for each water system. Although it is one of the objectives of the new European Water Framework Directive, this problem has not yet been resolved. In addition, it is important to note that the state of water is characterised by dependent analytical parameters, and that the relationships linking these parameters evolve with the state of the water; this variable dependence must be taken into account. Lastly, it is important to note that organic matter is generally underestimated by current water quality evaluation systems.

In the present study an attempt was made to evaluate the water quality of the Vienne River situated in western France. This study provided us with the opportunity to verify the accuracy of the current system. A monthly analytical monitoring program at eight study sites was carried out during the period 1999-2001. It allowed us to demonstrate that the well-known method of the principal component analysis (PCA), together with correlation analysis, was an appropriate tool for this purpose. More specifically, we showed that when using parameters characteristic of organic matter, this tool is well adapted

- 
1. Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement, UMR CNRS, 6008 ESIP, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.
  2. Laboratoire de Chimie de l'Eau, INP-HB, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

\* Correspondance : Bernard.Parinet@esip.univ-poitiers.fr

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2006.

for monitoring spatial and temporal changes in water quality. As this method is graphical, it made the choice of a reference point possible.

This study showed that traditional parameters currently used, which are primarily inorganic, were not sufficient to identify anthropogenic contributions. For this reason we used unconventional organic variables, formerly used to study the structure of the dissolved organic matter (DOM) in surface waters, such as:

- the distribution of the various organic fractions, such as humic (or hydrophobic) substances and non humic (or hydrophilic) substances, after filtration through macroporous XAD8 and XAD4 resins, under well-defined conditions;
- the distribution of the apparent molecular weights, by ultrafiltration through membranes with molecular weight cut-offs of 30, 10 and 3 kDaltons;
- fluorescence spectrometry;
- the ratio UV-absorbance at 254 nm/dissolved organic carbon (SUVA).

It was noted in this study that these organic variables, coupled with those classically analysed (Chemical Oxygen Demand, COD; Biological Oxygen Demand, BOD<sub>5</sub>), were often mainly responsible for the variations in the water quality. Principal Component Analysis was used to extract the main factors associated with water quality variability. The graphical representation obtained underlined that the greatest variability of the points characteristic of the stations could be observed on the first principal component. This component was linked to the organic variables. The second principal component was linked to inorganic variables indicative of the geological substrate. In addition, it was shown that the temporal dispersion of stations in the PCA graphical representation can be used to evaluate (either from the variance of the PCA factors, or from the box plots of these same factors) the disturbances related to the contributions of anthropogenic origin. The proportion of variability in water quality due to hydrological conditions could be also highlighted by PCA.

**Keywords:** *river water quality, principal component analysis, dissolved organic matter.*

## RÉSUMÉ

L'évaluation de la qualité de l'eau de rivières pose un certain nombre de problèmes non encore résolus. Parmi ceux-là, nous en avons retenu un qui porte sur la méthodologie généralement adoptée pour réaliser cette évaluation et qui est à la base de nombreux autres problèmes. Actuellement en France, ainsi que dans de nombreux autres pays européens, la qualité de l'eau est évaluée à partir de grilles de valeurs limites de paramètres physico-chimiques ou biologiques. L'usage de telles grilles sous-entend que les paramètres qui la composent sont indépendants les uns des autres alors qu'il n'en est rien. En effet, il est indispensable de considérer les milieux aquatiques comme étant des systèmes chimiques, physiques et biologiques plus ou moins éloignés de leurs états d'équilibre et pour lesquels les paramètres qui les décrivent, considérés à un instant donné, sont liés les uns aux autres par des relations qui évoluent avec leurs états.

En plus du problème précédent, il faut rappeler que toute évaluation de l'état d'une masse d'eau (au sens de la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE)) nécessite que soit précisé au préalable un état de référence. La diversité, hors anthropisation, des milieux aquatiques pose alors le problème du choix de telles références.

**Ce travail qui a pour cadre un cours d'eau du centre de la France (la Vienne) s'inscrit donc en partie dans cette double problématique.**

**S'appuyant sur un suivi analytique mensuel en huit points, réalisé au cours d'une période de 27 mois entre 1999 et 2002, nous avons tenté de montrer que la méthode bien connue de l'analyse en composante principale (ACP) avec étude des corrélations, pouvait, moyennant quelques préalables, être un outil permettant de préciser avec une bonne objectivité l'état, ainsi que l'évolution spatio-temporelle de ces eaux.**

**Nous avons également tenté de montrer que l'un de ces préalables était la prise en compte dans l'ACP de variables caractéristiques de la matière organique dissoute (MOD). Les paramètres classiques actuellement utilisés, en particulier par le système français d'évaluation de la qualité de l'eau (SEQ-Eau), qui sont essentiellement minéraux, ne suffisent pas à eux seuls pour expliquer et mettre en évidence les effets liés aux apports anthropiques.**

**Dans cette étude, nous nous sommes donc attachés de différentes manières à montrer sur ce milieu, que les représentations ACP prenaient en compte les principales observations connues comme liées aux rejets polluants.**

**Mots clés :** *qualité des eaux de rivière, analyse en composantes principales, matières organiques dissoutes.*

## 1 – INTRODUCTION

Les pays membres de la Communauté européenne ont mis en place une directive cadre sur l'eau (DCE) qui imposera, en 2015, que soit atteint un bon état écologique c'est-à-dire un bon état biologique et chimique pour toutes les eaux. Cette notion de bon état devant remplacer la notion de qualité qui a rencontré un certain nombre de limites dans son utilisation, induit de nombreuses questions politiques comme celle concernant les moyens à mettre en œuvre pour assurer la protection des ressources en eau, et des questions portant sur la ou les méthodologies à adopter.

En France, la qualité de l'eau est suivie mensuellement sur un très grand nombre de stations de mesure réparties le long de la plupart des cours d'eaux (Réseau National de Bassin (RNB) des Agences de l'Eau) à l'aide d'une cinquantaine de paramètres (physico-chimiques, biologiques, organoleptiques, hydrologiques et climatiques). Les valeurs intrinsèques de douze de ces paramètres considérés séparément, servent de base à la détermination de cinq grandes classes de qualité. Une grille d'interprétation indique pour chacun des paramètres les valeurs limites spécifiques à chaque classe de qualité. Une qualité annuelle est ainsi attribuée à chaque station de prélèvement.

Cette méthode d'évaluation (SEQ-Eau) permet de se faire une certaine idée de l'évolution temporelle de la qualité de l'eau mais ne semble pas appropriée à l'établissement de comparaisons entre différentes eaux. En effet, à partir de ce système de classification, il arrive fréquemment que des eaux de qualités reconnues comme très différentes se retrouvent dans une même classe. La raison de cela provient du fait que les grilles de qualité utilisent des paramètres considérés indépendamment les uns des autres alors qu'en réalité la plupart de

ces paramètres ne sont pas indépendants. En effet, pour faire face aux différents apports polluants (diffus ou non, continus ou non), le milieu aquatique réagit pour tenter de rétablir ses principaux équilibres physico-chimiques et biologiques, de telle sorte qu'il est en constante évolution. De cela, il découle que les valeurs intrinsèques (ou les moyennes) de la plupart des paramètres pris en compte dans ce système d'évaluation, sont autant le reflet des pollutions (causes) que des phénomènes physico-chimiques ou biologiques (conséquences) qui les accompagnent. Ces phénomènes n'agissant bien entendu pas séparément sur chaque paramètre de manière distincte, mais sur l'ensemble d'entre eux, il devient donc indispensable pour évaluer l'état d'une eau de considérer non pas leurs valeurs, ni même des grilles de valeurs, mais l'état des relations qui lient ces paramètres.

Afin de tenter de résoudre ce problème, la DCE propose une approche abandonnant la notion de « qualité » jugée trop subjective et probablement trop difficile à atteindre, pour la notion de « bon état écologique » et de « bon potentiel écologique ». Ces états devront être évalués par rapport à des états de références de masses d'eau choisies de manière à prendre en compte la diversité des eaux naturelles. Les critères de comparaison par rapport à l'état de référence seront essentiellement biologiques (se référant à des bio-indicateurs fiables) et dans une moindre mesure, chimiques. Cependant, à l'heure actuelle, rien n'est encore précisé quant à la méthodologie à adopter (grilles de valeurs ou autres) pour traiter ces données et de ce fait, de nombreux problèmes sont encore à résoudre.

L'interdépendance évidente entre les deux approches biologiques et chimiques, qui a pour corollaire l'interdépendance des paramètres physico-chimiques, suggère pourtant qu'il existe une solution physico-chimique simple de détermination de l'état d'un milieu aquatique. Dans une telle perspective, le traitement statistique multidimensionnel des données physico-chimiques au travers des différentes méthodologies que sont l'analyse en composantes principales (ACP) avec utilisation des corrélations ou les réseaux de neurones artificiels (cartes de Kohonen), paraît tout à fait approprié. En effet, seules de telles approches, qui prennent en compte les interactions entre les différents paramètres semblent être à même de donner des représentations graphiques des eaux avec un minimum de perte d'information.

En ce qui concerne l'ACP, cette méthode a été largement utilisée dans de très nombreux domaines se rapportant à l'environnement pour mettre en évidence les associations entre les individus et/ou les variables (WENNING et ERICKSON, 1994). C'est également un outil de réduction de la dimensionnalité d'un ensemble de variables initialement toutes plus ou moins corrélées entre elles (JAKSON 1991 ; MEGLEN 1992). L'analyse en composantes principales a été utilisée par de nombreux chercheurs afin de mettre en évidence sur des cours d'eaux les influences saisonnières et anthropiques (GOMEZ, 1998 ; VEGA *et al.*, 1998 ; PERONA *et al.*, 1999 ; SINGH et CHOWDHURY, 1999 ; SAKAI *et al.*, 2000 ; VIDAL *et al.*, 2000 ; DA SILVA *et al.*, 2001 ; PETERSEN *et al.*, 2001 ; BRODNJAK-VONCINA *et al.*, 2002). Cette technique s'est avérée également être un outil tout à fait adapté au suivi de la qualité des plans d'eaux et en particulier à l'étude des phénomènes d'eutrophisation (PARINET *et al.*, 2004).

Si les systèmes d'évaluation de la qualité des eaux ont jusqu'à présent largement pris en compte l'aspect physico-chimique, c'est essentiellement au

travers de sa composante minérale. Peu de systèmes d'évaluation et peu d'études ont à ce jour pris en compte de manière exhaustive une composante importante de la qualité des eaux : la composante organique. Chacun s'accorde pourtant à reconnaître que cette composante matière organique dissoute (MOD) naturelle ou pas, joue un rôle important dans le transport des micro-polluants organiques ou minéraux (métaux lourds) et sur l'état biologique ou microbiologique de l'eau et donc sur la qualité globale des cours d'eaux. Actuellement, la Directive Européenne 75/440/GEE concernant la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire impose à 10 mg/l la valeur de l'indice permanganate. Le respect de cette directive qui pose problème, mobilise les gestionnaires et a pour effet d'accélérer la mise en œuvre de nouvelles recherches sur cette problématique.

Si la prise en compte de la MOD s'avère pour ces différentes raisons nécessaire, elle fait cependant apparaître deux questions. La première concerne le choix des variables descriptives à prendre en compte (la matière organique dissoute n'est pas une entité bien définie), la deuxième question concerne la difficulté qu'il y a de différencier la MOD d'origine naturelle de la MOD d'origine anthropique. C'est à cet ensemble de questions que ce travail qui a pris pour cadre un cours d'eau du centre de la France (la rivière Vienne) va tenter d'apporter quelques éléments de réponse.

Dans ce travail, une approche moins globale que les analyses classiques (DCO, DBO<sub>5</sub>, IP, NKJ), basée sur le fractionnement de la matière organique dissoute a été utilisée. Ce fractionnement a été réalisé selon deux approches, une approche par fractionnement sur résines de type XAD qui prend en compte le caractère plus ou moins hydrophobe de la MOD et une approche par ultrafiltration qui prend en compte les différences de tailles des molécules constituant la MOD.

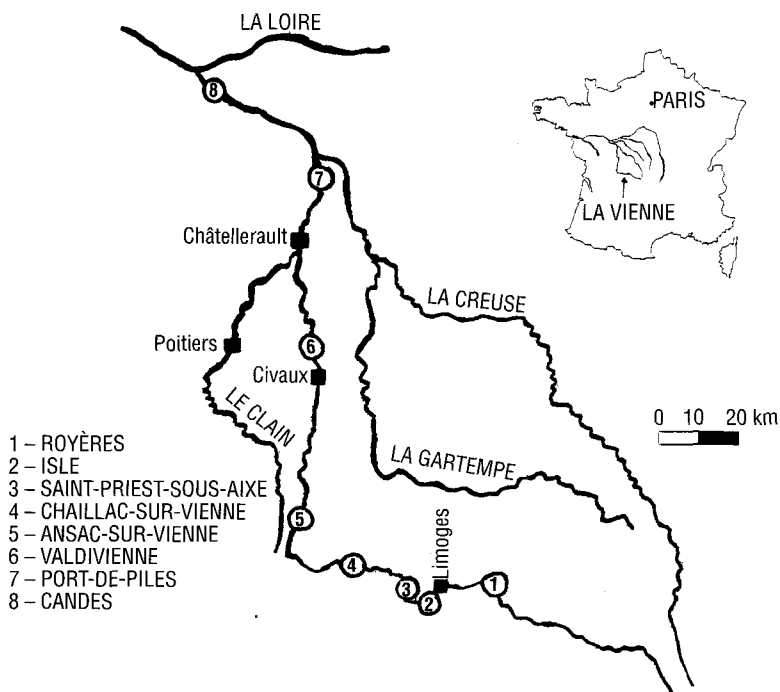
## 2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1 Présentation du site d'étude

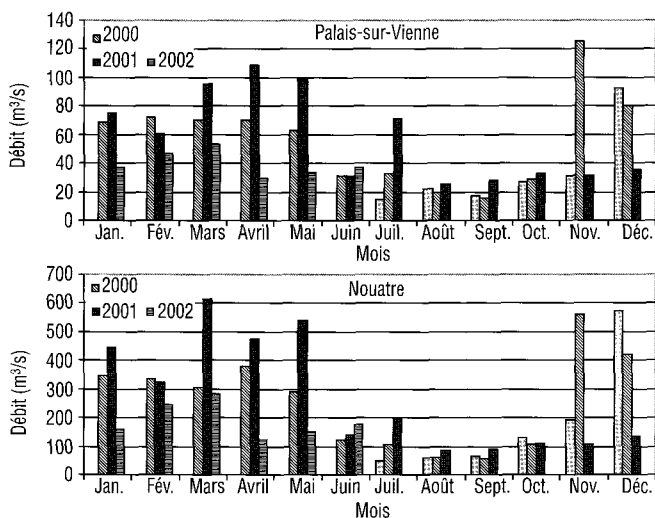
Le bassin de la Vienne (figure 1), qui est un important affluent du fleuve Loire, dépend administrativement de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne. Ce cours d'eau prend sa source dans le département de la Corrèze, traverse les départements de la Haute-Vienne, de la Charente et donc de la Vienne avant de se jeter dans la Loire en Indre-et-Loire après un parcours de 372 km. L'implantation de barrages, d'une centrale nucléaire, de réservoirs d'eau pour Électricité de France, d'écluses ainsi que de microcentrales électriques, en particulier dans le département de la Haute-Vienne, a une influence sur son régime hydrologique.

La figure 2 présente les débits mesurés au Palais-sur-Vienne (amont de l'agglomération de Limoges) et à Nouâtre entre les stations 7 et 8 (figure 1). La variabilité de ces débits peut être très importante.

L'élevage bovin et ovin (partie haute et intermédiaire du bassin) et les exploitations agricoles céréalières (partie basse) sont d'importantes activités de ce bassin versant.



**Figure 1** Localisation des stations de prélèvement sur la rivière Vienne.  
*Location of sampling stations on the Vienne River.*



**Figure 2** Moyenne mensuelle des débits au Palais-sur-Vienne (amont de Limoges) et à Nouâtre (aval confluence avec la Creuse).  
*Monthly mean flows at the Palais station (upstream from Limoges) and Nouâtre station (downstream from the confluence with the river Creuse).*

Les rejets industriels (tableau 1) sont principalement concentrés dans le département de la Haute-Vienne. C'est ainsi que l'on trouve un complexe papetier à Saillat-sur-Vienne, des industries diverses – agroalimentaire, mécanique, traitement de surface, tannerie, etc. –, autour de l'agglomération de Limoges. La centrale nucléaire de Civaux constitue la principale activité industrielle du sous-bassin intermédiaire. L'activité industrielle est moins marquée dans la partie basse de la Vienne où sont dispersées à partir de Châtelleraut des industries mécaniques et papetières.

**Tableau 1** Charges d'origine industrielle dans le voisinage des stations de prélèvement (données : Agence de l'eau Loire-Bretagne-2001).

**Table 1** Industrial discharges in the vicinity of the sampling stations (data: Agence de l'Eau Loire Bretagne-2001).

Stations	Lieu de prélèvement	Activités en amont	Flux de rejet (Kg /Jour)					
			MES	METOX	MI	MO	MP	NR
1	ROYERES (Pont de Brignac D124)	Agroalimentaires, tannerie, rejets urbains	190	2,23	0,64	130	2,64	30,5
2	ISLE (Pont de Condat – Aval de Limoges)	Traitement de métaux et fonderie, mécanique, agroalimentaires, tanneries, rejets urbains	5 027	302	146	3 386	300	354
3	SAINT-PRIEST SOUS-AIXE (Pont de Gabie)	Agroalimentaires, (laiterie...), tannerie, céramique, papeterie, rejets urbains	4 372	2,9	4,5	2 005	11,4	72,6
4	CHAILLAC-Sur VIENNE	Rejets urbains	142	0,83	0,46	163	2,82	20,6
5	ANSAC-SUR-VIENNE (pont d'Ansac D310)	Papeteries, rejets urbains	1 063 71	53	5,14	37 064	140	627
6	VALDIVIENNE (Pont de la D89)	Centrale nucléaire, agroalimentaire, rejets urbains	484	0,25	0	502	15	121
<i>Le Clain</i>	<i>Affluent de la Vienne (avant Châtelleraut)</i>	<i>Agroalimentaires, mécanique et traitement de surface, rejets urbains</i>	583	37	10	5 493	13	6
7	PORT DES PILES (Pont du bec des deux eaux 400 m avant la confluence avec la CREUSE)	Abattages, traitement de métaux et fonderie, agroalimentaires, rejets urbains	2 686	90	98	3 162	113	275
<i>La Creuse</i>	<i>Affluent de la Vienne (avant Ports)</i>	<i>Tannerie (La Roche Posay), papeterie (Descartes)</i>	2 643	130	1	5 579	176	312
8	CANDES-ST-MARTIN (Pont de la D7)	Rejets urbains	16	0	0	74,2	1,82	5,9

MES : matières en suspension ; METOX : métaux et métalloïdes ; MI : matières inhibitrices ; MO : matières oxydables ; MP : matières phosphorées ; NR : azote réduit.



Les rejets domestiques des agglomérations de Limoges, Saint-Junien, Confolens, Lussac-les-Châteaux, Chauvigny et Châtellerauld constituent une cause de l'altération de la qualité de l'eau. Ces agglomérations possèdent des stations d'épuration d'eaux usées urbaines utilisant des filières biologiques. Certaines de ces stations traitent des effluents industriels. La plupart de ces stations d'épuration ne possédaient pas jusqu'à des temps récents d'unités de traitement d'azote et de phosphore. La restructuration des anciennes stations de Limoges, Confolens et Châtellerauld vise précisément à limiter le flux de polluants domestiques par la mise en place de telles unités de traitement. Une nouvelle station d'épuration a été construite à Chauvigny et a été mise en service en 2001.

L'impact des affluents de la Vienne n'est pas négligeable notamment celui du Clain (en aval de Poitiers) et dans une moindre mesure de la Creuse (rejets papetiers et urbains de la commune de Descartes).

## 2.2 Méthodes analytiques

### 2.2.1 Les stations de prélèvement et l'échantillonnage

Afin de pouvoir comparer certaines de nos données avec celles de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne, l'emplacement des 8 stations de prélèvement correspond à celles de l'Agence. Les prélèvements ont été réalisés le même jour ou le jour suivant de ceux réalisés par l'Agence selon une fréquence mensuelle. Le suivi analytique des eaux de la Vienne s'est étendu sur une période de 27 mois entre octobre 1999 et décembre 2002.

Le tableau 2 donne l'ensemble des variables mesurées, leurs unités, les méthodes analytiques utilisées ainsi que les abréviations utilisées dans l'exploitation des résultats.

#### *Paramètres in situ*

Ces paramètres ont été mesurés lors des prélèvements à l'aide d'un multimètre portatif de marque WTW. Il s'agit de : la température (T), du pH, de la conductivité (cond), du potentiel redox (E), de l'oxygène dissous ( $O_2$ ) ainsi que de la saturation en oxygène (satur).

#### *Paramètres mesurés après filtration classique sur membranes microfibrilles*

Au laboratoire, 500 mL de chaque échantillon ont été filtrés (membranes WHATMAN GF/C) pour la détermination des matières en suspension (MES), les filtrats ayant permis d'analyser les paramètres organiques et la plupart des paramètres minéraux.

Le carbone organique dissous (COD) a été analysé à l'aide d'un COTmètre « SHIMADZU TOC-5000A » (oxydation catalytique). L'absorbance UV à 254 nm (attribuée aux chromophores aromatiques contenus dans la matrice organique) a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorbance UV-visible SAFAS « Double Energy System 190 ». Les valeurs de l'absorbance UV relative ou SUVA correspondent au rapport de l'absorbance UV 254 nm sur le COD. Les spectres d'émission de fluorescence qui ont donné lieu à la mesure du maximum d'émission de fluorescence (MEF) ont été réalisés à l'aide d'un spectrofluorimètre « FluoroMax-2 » couplé à un ordinateur. Les spectres d'émission

ont été enregistrés (à 20 °C) dans le domaine de longueurs d'ondes 390-650 nm en utilisant une bande passante de 4 nm, avec un pas de 0,5 nm/s, pour une longueur d'onde excitatrice fixe de 370 nm (BELIN *et al.* 1993). Tous les spectres sont corrigés des variables instrumentales par soustraction d'un blanc d'eau ultra pure. (La fluorescence en trois dimensions n'a pas pu être utilisée dans cette étude mais aurait sûrement contribué à un supplément d'informations (BAKER *et al.* 2002)).

**Tableau 2** Abréviations et techniques analytiques utilisées.

**Table 2** *Abbreviations and analytical techniques used.*

Variable	Abréviation	Technique analytique	Unité
Température de l'eau	T	Sonde de température WTW Sen Tix 41	°C
pH	pH	Potentiométrie/ sonde WTW Sen Tix 41	
Conductivité	Cond	Potentiométrie/ sonde TetraCom 325	µS/cm
Potentiel Redox	E	Potentiométrie/ sonde WTW Sen Tix ORP	mV
Oxygène dissous	O <sub>2</sub>	Potentiométrie/ sonde CellOx 325	mg/L
Saturation	Satur	Potentiométrie/ sonde CellOx 325	%
Carbone organique dissous	COD	SHIMADZU TOC-5000A	mg C/L
Absorbance UV à 254	UV 254	SAFAS Double Energy System 190	
Extinction de fluorescence	Fluo	Spectromètre FluoroMax-2	c.p.s
Calcium	Ca	Titrimétrie (norme NF T90 – 016)	mg/L
Chlorure	Cl	Chromatographie ionique (norme T90 – 042)	mg/L
Bicarbonates	HCO <sub>3</sub>	Norme NF T90-036	mg/L
Demande biologique en oxygène	DBO <sub>5</sub>	Norme NF T90 – 103	mg/L
Matières en suspension	MEST	Filtration (norme NF T90 – 105)	mg/L
Magnésium	Mg	Spectrométrie d'adsorption atomique	mg/L
Azote ammoniacal	NH <sub>4</sub>	Acidimétrie (norme NF T90 – 015)	mg/L
Azote Kjeldhal	NKJ	Titrimétrie (norme NF T90 – 110)	mg N/L
Nitrite	NO <sub>2</sub>	Chromatographie ionique (norme T90 – 042)	mg/L
Nitrate	NO <sub>3</sub>	Chromatographie ionique (norme T90 – 042)	mg/L
Orthophosphates	PO <sub>4</sub>	Spectrométrie (norme NF T90 – 023)	mg/L
Phosphore total	PTOT	Spectrométrie (norme NF T90 – 023)	mg/L

Autres abréviations :

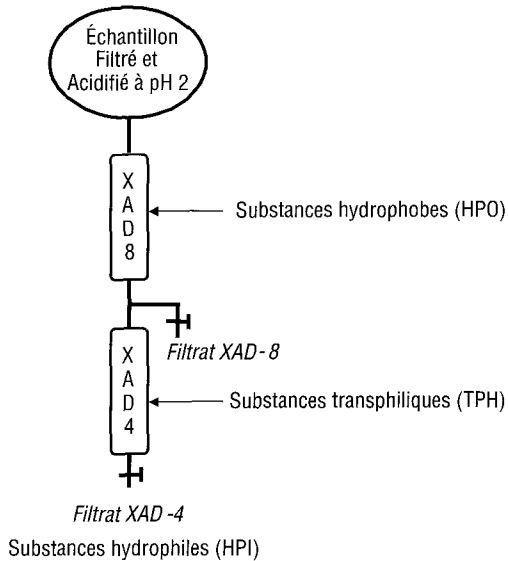
**COD\_8** : Carbone organique dissous du filtrat XAD8 (mg/l) ; **UV254\_8** : Absorbance UV à 254 nm du filtrat XAD8 ; **FLUO\_8** : Maximum de l'extinction de fluorescence du filtrat XAD8 (c.p.s) ; **COD\_4** : Carbone organique dissous du filtrat XAD4 (mg/l) ; **UV254\_4** : Absorbance UV à 254 nm du filtrat XAD4 ; **FLUO\_4** : Maximum de l'extinction de fluorescence du filtrat XAD4 (c.p.s) ; **COD\_30** : Carbone organique dissous du ultrafiltrat 30 KD (mg/l) ; **UV254\_30** : Absorbance UV à 254 nm du ultrafiltrat 30 KD ; **FLUO\_30** : Maximum de l'extinction de fluorescence du ultrafiltrat 30 KD (c.p.s) ; **COD\_10** : Carbone organique dissous du ultrafiltrat 10 KD (mg/l) ; **UV254\_10** : Absorbance UV à 254 nm du ultrafiltrat 10 KD ; **FLUO\_10** : Maximum de l'extinction de fluorescence du ultra filtrat 10 KD (c.p.s) ; **COD\_3** : Carbone organique dissous du ultrafiltrat 3 KD (mg/l) ; **UV254\_3** : Absorbance UV à 254 nm du ultrafiltrat 3 KD ; **FLUO\_3** : Maximum de l'extinction de fluorescence du ultrafiltrat 3 KD (c.p.s).

#### *Paramètres mesurés après filtration sur résines de type XAD8 et XAD4*

Le système utilisé pour filtrer l'eau est constitué de deux petites colonnes en verre superposées verticalement en série (figure 3). Elles sont remplies de 7 mL de résines XAD8 et XAD4 préalablement rincées et conditionnées dans l'eau ultra-pure selon la méthode de THURMAN et MALCOLM (1981). Les échantillons prétraités, filtrés et ramenés à pH 2, sont passés d'abord sur la résine XAD8 qui adsorbe la fraction de la matière organique dite hydrophobe ou HPO,

puis XAD4 qui adsorbe la fraction dite transphilique ou TPH ; enfin la fraction non adsorbée par les deux résines est dite hydrophile ou HPI (AIKEN, 1992 ; MALCOLM et Mc CARTY, 1992 ; CROUE, 1999). Après passage d'environ 200 mL d'échantillon, un prélèvement est effectué à la sortie de chaque résine XAD8 et XAD4 pour l'analyse du COD, du spectre de fluorescence et de l'absorbance UV à 254 nm. Les paramètres suivants ont été déterminés :

- Teneur en carbone de la fraction HPO :  $C_{HPO} = C_{initial} - C_{filtrat\ XAD8}$  ;
- Teneur en carbone de la fraction TPH :  $C_{TPH} = C_{filtrat\ XAD8} - C_{filtrat\ XAD4}$  ;
- Teneur en carbone de la fraction HPI :  $C_{HPI} = C_{filtrat\ XAD4}$



**Figure 3** Système de filtration sur résines macroporeuses de type XAD.  
*The XAD macroporous resin filtration unit.*

#### *Paramètres mesurés après fractionnement par ultrafiltration*

Le module de filtration est constitué d'une cellule « AMICON » modèle 402 d'une capacité de 400 mL. Afin de ne pas modifier la stéréochimie des molécules présentes dans les échantillons, le pH n'a pas été modifié. Lors de la filtration, la pression est maintenue constante à 2 bar afin de conserver des conditions de filtration constantes (flux et diamètres des pores). Trois types de membranes ont été utilisés, permettant d'effectuer le fractionnement des poids moléculaires équivalents à 30, 10 et 3 KDaltons. Il en résulte donc quatre fractions :

- Fraction de poids moléculaire supérieure à 30 KD :
- $$C_{sup30} = C_{initial} - C_{ultrafiltrat\ 30\ KD}$$

- Fraction de poids moléculaire entre 10 et 30 KD :

$$C_{10-30} = C_{\text{ultrafiltrat 30KD}} - C_{\text{ultrafiltrat 10 KD}} ;$$

- Fraction de poids moléculaire entre 3 et 10 KD :

$$C_{3-10} = C_{\text{ultrafiltrat 10 KD}} - C_{\text{ultrafiltrat 3 KD}} ;$$

- Fraction de poids moléculaire inférieure à 3 KD :  $C_{\text{inf 3}} = C_{\text{ultrafiltrat 3 KD}}$

#### *Paramètres à caractère minéral*

L'ensemble des paramètres à caractère minéral tels que les cations Ca, Mg etc. ou les anions tels  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , etc. ont été mesurés selon les méthodes décrites dans le tableau 2. La plupart de ces analyses ont été réalisées conformément aux normes françaises.

### **2.3 Traitement statistique des données**

Le traitement statistique des données et en particulier l'ACP a été effectué à l'aide de la version 11 du logiciel SPSS®.

## **3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION**

### **3.1 Statistiques des données**

La matrice des données comporte 216 lignes (8 stations de prélèvement mensuel et 27 mois d'étude) et 36 colonnes relatives aux différents paramètres pris en compte, soit au total environ 7 800 données. Certains tests statistiques ont été réalisés sur ces données. Le test d'adéquation de Kolmogorov-Smirnov (normalité de la distribution des données), basé sur la plus grande valeur absolue des différences entre les distributions cumulées observées et les distributions normales a été réalisé sur les 8 stations de prélèvement. Le tableau 3, qui récapitule les résultats des statistiques descriptives, indique que la distribution de tous les paramètres organiques ainsi que celle de quelques paramètres physico-chimiques sont proches de la distribution normale (niveau de signification asymptotique calculé  $P > 0,05$ ). L'utilisation de la moyenne lors de l'interprétation de ces paramètres est donc justifiée. En ce qui concerne la pertinence du traitement par ACP, les tests de Bartlett ont montré que la base des données est satisfaisante de ce point de vue.

### **3.2 Étude séparée de quelques variables**

#### **3.2.1 Évolution spatiale**

Dans cette étude de l'évolution spatiale des paramètres destinée à mettre en évidence l'influence des régions traversées sur les caractéristiques de l'eau de la Vienne, seules les moyennes de quelques paramètres minéraux et organiques sont commentées. Le but est de montrer la cohérence existant entre les valeurs mesurées et les observations macroscopiques du milieu pour certaines stations tout en relevant l'insuffisance de ces mesures.

**Tableau 3** Statistiques descriptives des données analytiques recueillies.**Table 3** Statistical description of the analytical data.

Station		Teau	pH	O2	SATUR	E	Cond	MEST	CA	HCO3	CL	MG	NH4
1	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	11,47	6,75	10,09	99,26	267,03	47,93	11,97	2,94	14,01	4,60	1,20	0,07
	$\sigma$	4,36	0,40	1,20	2,65	57,54	13,36	17,60	0,35	5,30	1,54	0,53	0,10
	S. A.	0,69	0,97	0,91	0,78	0,91	0,01	0,00	0,43	0,01	0,00	0,00	0,04
2	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	12,16	6,84	9,85	99,41	260,77	74,73	10,97	4,67	19,09	6,58	1,44	0,17
	$\sigma$	5,03	0,23	1,50	3,08	56,29	23,25	11,63	0,62	7,67	1,74	0,47	0,16
	S. A.	0,75	0,43	0,82	0,97	0,36	0,06	0,01	0,69	0,44	0,15	0,02	0,06
3	N	27	27	27	27	27	27	27	27	19	19	19	27
	Moy	12,47	7,09	9,68	99,86	262,44	73,33	12,78	5,66	20,56	7,02	1,78	0,17
	$\sigma$	5,01	0,24	1,56	3,80	58,75	15,04	14,94	0,91	6,23	1,75	0,55	0,12
	S. A.	0,78	0,14	0,49	0,66	0,47	0,52	0,02	0,95	0,33	0,22	0,12	0,14
4	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	13,16	7,25	9,71	99,96	256,80	94,86	17,44	6,07	27,38	7,86	2,09	0,08
	$\sigma$	5,89	0,37	1,53	5,29	41,21	57,96	18,92	0,87	26,85	2,40	0,75	0,06
	S. A.	0,69	0,50	0,90	0,46	0,05	0,00	0,00	0,67	0,00	0,06	0,01	0,66
5	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	13,98	7,19	9,56	97,96	255,08	125,11	18,81	7,07	33,04	10,93	2,26	0,12
	$\sigma$	6,10	0,23	1,40	5,88	42,66	35,47	31,54	1,50	22,65	3,42	0,68	0,07
	S. A.	0,57	0,19	0,47	0,96	0,26	0,46	0,00	0,45	0,02	0,50	0,02	0,36
6	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy	13,03	7,06	9,66	95,84	272,55	148,05	14,23	11,21	43,65	11,63	3,14	0,10
	$\sigma$	5,37	0,39	1,35	4,49	58,90	47,00	13,95	3,35	20,41	3,53	0,96	0,13
	S. A.	0,57	1,00	0,71	0,46	0,43	0,24	0,04	0,77	0,33	0,18	0,20	0,00
7	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy	13,39	7,50	9,63	95,32	249,62	230,47	14,29	27,25	91,28	14,68	3,92	0,09
	$\sigma$	5,17	0,43	1,11	4,14	66,43	79,84	10,33	13,78	34,29	3,90	0,96	0,06
	S. A.	0,62	0,45	0,93	0,69	0,19	0,46	0,23	0,90	0,69	0,62	0,88	0,29
8	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy.	13,48	7,39	9,49	93,42	248,96	266,85	18,18	33,94	112,71	15,42	4,17	0,08
	$\sigma$	5,02	0,40	1,24	4,88	49,14	79,87	20,23	15,09	34,23	2,99	0,79	0,06
	S. A.	0,75	0,51	0,95	0,99	0,27	1,00	0,02	0,46	0,92	0,89	0,81	0,01

N : Effectif ; Moy : Moyenne ;  $\sigma$  : Écart-type ; S. A. : Signification Asymptotique du test de Kolmogorov-Smirnov.

Tableau 3 (suite)

Station		NKJ	NO2	NO3	PO4	PTOT	DBO5	COT	UV254	FLUO	COT_8	UV254_8	FLUO_8
1	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	1,01	0,02	4,69	0,05	0,04	1,59	3,41	0,16	165,34	1,72	0,05	40,90
	$\sigma$	0,76	0,02	1,33	0,07	0,07	1,11	1,05	0,04	36,15	0,53	0,03	13,39
	S. A.	0,07	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,10	0,34	0,37	0,20	0,20	0,47
2	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	1,08	0,04	5,42	0,13	0,07	2,47	4,00	0,18	194,64	2,17	0,06	48,89
	$\sigma$	0,41	0,03	0,86	0,11	0,06	1,00	1,28	0,05	39,77	1,00	0,03	12,90
	S. A.	0,45	0,06	0,43	0,38	0,31	0,10	0,50	0,78	0,99	0,06	0,79	0,42
3	N	27	19	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	1,90	0,05	5,84	0,30	0,16	2,43	3,96	0,19	200,59	2,03	0,07	51,99
	$\sigma$	1,77	0,03	0,95	0,37	0,15	0,96	0,96	0,04	42,61	0,49	0,03	23,89
	S. A.	0,02	0,05	0,90	0,02	0,33	0,38	0,53	0,95	0,84	0,76	0,99	0,07
4	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	1,06	0,04	6,09	0,11	0,06	2,39	3,91	0,18	201,51	2,15	0,08	51,20
	$\sigma$	0,40	0,03	2,43	0,09	0,05	1,12	0,91	0,05	44,56	0,53	0,03	13,74
	S. A.	0,60	0,01	0,02	0,26	0,02	0,12	0,18	0,39	0,96	0,35	0,76	0,58
5	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	1,19	0,07	6,29	0,16	0,08	2,60	5,19	0,24	244,42	2,59	0,09	57,44
	$\sigma$	0,44	0,04	2,31	0,13	0,06	1,12	1,45	0,07	53,94	0,77	0,04	14,81
	S. A.	0,33	0,46	0,04	0,12	0,18	0,12	0,84	0,79	0,89	0,99	0,92	0,75
6	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy	0,72	0,05	7,03	0,14	0,11	2,41	5,02	0,23	246,99	2,67	0,09	61,42
	$\sigma$	0,31	0,02	1,54	0,08	0,04	0,90	1,15	0,05	49,29	0,57	0,03	14,18
	S. A.	0,11	0,14	0,19	0,18	0,32	0,00	0,84	0,75	0,66	0,58	0,84	0,94
7	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy	0,80	0,07	12,80	0,15	0,13	2,40	4,32	0,18	212,39	2,35	0,07	54,04
	$\sigma$	0,34	0,04	3,95	0,07	0,05	0,77	0,94	0,05	51,54	0,51	0,03	15,22
	S. A.	0,13	0,07	0,71	0,66	0,31	0,00	0,53	0,90	0,55	0,81	0,81	0,61
8	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy.	0,72	0,07	14,06	0,15	0,10	2,43	4,75	0,20	229,73	2,66	0,08	64,68
	$\sigma$	0,34	0,03	3,51	0,07	0,05	0,85	1,11	0,07	64,55	0,61	0,03	19,49
	S. A.	0,03	0,24	0,65	0,36	0,17	0,00	0,38	0,39	0,31	0,28	0,51	0,44

N : Effectif ; Moy : Moyenne ;  $\sigma$  : Écart-type ; S. A. : Signification Asymptotique du test de Kolmogorov-Smirnov.

Tableau 3 (suite)

Station		COT_4	UV254_4	FLUO_4	COT_30	UV254_30	FLUO_30	COT_10	UV254_10	FLUO_10	COT_3	UV254_3	FLUO_3
1	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	0,94	0,03	15,01	2,69	0,12	141,06	1,67	0,05	84,23	0,99	0,02	44,85
	$\sigma$	0,29	0,02	7,58	0,74	0,03	33,38	0,63	0,03	29,59	0,47	0,02	19,49
	S. A.	0,48	0,17	0,47	0,49	0,64	0,82	0,65	0,95	0,96	0,10	0,43	0,98
2	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	1,28	0,02	17,46	3,21	0,13	171,79	2,05	0,06	106,76	1,30	0,02	65,04
	$\sigma$	0,88	0,01	7,95	1,22	0,04	43,32	0,95	0,03	37,13	0,58	0,02	35,97
	S. A.	0,12	1,00	0,11	0,40	0,97	0,97	0,25	0,81	0,88	0,07	0,76	0,28
3	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	26	27	27
	Moy	1,15	0,03	16,48	3,23	0,14	180,24	2,09	0,08	123,38	1,14	0,03	65,96
	$\sigma$	0,33	0,02	8,03	0,78	0,03	39,80	0,70	0,04	42,87	0,29	0,02	23,41
	S. A.	0,96	0,81	0,38	0,90	0,96	0,99	0,38	0,78	0,64	0,96	0,22	0,76
4	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	1,22	0,03	17,67	3,17	0,13	176,53	2,16	0,07	124,80	1,26	0,03	72,78
	$\sigma$	0,44	0,02	9,49	0,75	0,03	41,81	0,63	0,03	42,11	0,38	0,02	35,70
	S. A.	0,28	0,64	0,36	0,58	0,84	0,61	0,94	0,86	0,78	0,68	0,13	0,12
5	N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Moy	1,46	0,04	19,09	4,37	0,19	222,75	2,88	0,11	152,10	1,59	0,04	84,23
	$\sigma$	0,63	0,02	7,42	1,29	0,05	53,81	0,83	0,05	57,93	0,59	0,03	40,92
	S. A.	0,43	0,98	0,93	0,99	0,71	0,91	0,91	0,96	0,81	0,62	0,61	0,51
6	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy	1,50	0,04	21,93	4,14	0,17	230,93	2,76	0,09	165,41	1,56	0,03	99,68
	$\sigma$	0,51	0,02	8,11	0,91	0,03	44,98	0,63	0,04	53,06	0,48	0,02	52,66
	S. A.	0,72	0,92	0,76	0,75	0,79	0,67	0,62	0,99	0,76	0,52	0,95	0,37
7	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy	1,27	0,03	19,23	3,57	0,14	199,71	2,56	0,09	164,38	1,61	0,04	100,07
	$\sigma$	0,34	0,02	7,60	0,88	0,03	49,89	0,66	0,03	55,07	0,39	0,02	41,47
	S. A.	0,67	0,91	0,23	0,66	0,91	0,83	0,84	0,86	0,86	0,31	0,72	0,88
8	N	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	Moy.	1,43	0,04	23,33	3,95	0,15	216,31	3,00	0,11	182,98	1,83	0,05	117,64
	$\sigma$	0,38	0,02	10,91	1,09	0,04	61,39	0,96	0,04	60,43	0,71	0,02	54,22
	S. A.	0,83	0,69	0,39	0,30	0,99	0,47	0,56	0,83	0,39	0,74	0,96	0,47

N : Effectif ; Moy : Moyenne ;  $\sigma$  : Écart-type ; S. A. : Signification Asymptotique du test de Kolmogorov-Smirnov.

Parmi l'ensemble des paramètres suivis, ceux connus comme étant liés au substrat ou à une évolution de la position géographique, montrent une évolution spatiale de la partie amont à la partie aval, tout à fait conforme à la géologie des terrains traversés ou au régime hydrologique. Ceci est le cas pour les paramètres conductivité (figure 4a). Il en est de même des paramètres calcium, bicarbonates, chlorures, magnésium (tableau 3) dont les valeurs croissent dans le sens amont-aval et de l'oxygène dissous (figure 4b) dont la valeur décroît dans le même sens. Pour ces paramètres peu de fluctuations semblent directement imputables à des facteurs anthropiques.

Les orthophosphates (exprimés en mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$ ) ainsi que le phosphore total (exprimé en mg/L de P) montrent de fortes et anormales augmentations à la station 3 (tableau 3) par rapport aux stations 2 et 4 qui ne peuvent être expliquées que par les rejets urbains de l'agglomération de Limoges ou par ceux des industries de cette région (tannerie, laiterie, papeterie, conserverie). En ce qui concerne l'azote ammoniacal (figure 4c) élément caractéristique des rejets urbains dans la plupart des cas, il a été noté une forte augmentation de ce paramètre pour les stations 2 et 3 qui sont toutes deux situées en aval de Limoges. Enfin en ce qui concerne les nitrates (figure 4d) dont l'origine est essentiellement agricole, on n'observe leur augmentation qu'à partir des stations 7 et 8 situées toutes deux dans la plaine céréalière.

D'une manière générale pour les eaux brutes, le COD (figure 4e) tend à légèrement augmenter dans le sens amont-aval. Cependant, les stations 5 et 6 présentent des valeurs plus fortes vraisemblablement causées par les rejets de la papeterie du Saillat-sur-Vienne située en amont de la station 5. Cette observation est également vérifiée pour la station 8 avec ici pour cause les rejets de la papeterie de Descartes située sur la Creuse juste avant son confluent avec la Vienne.

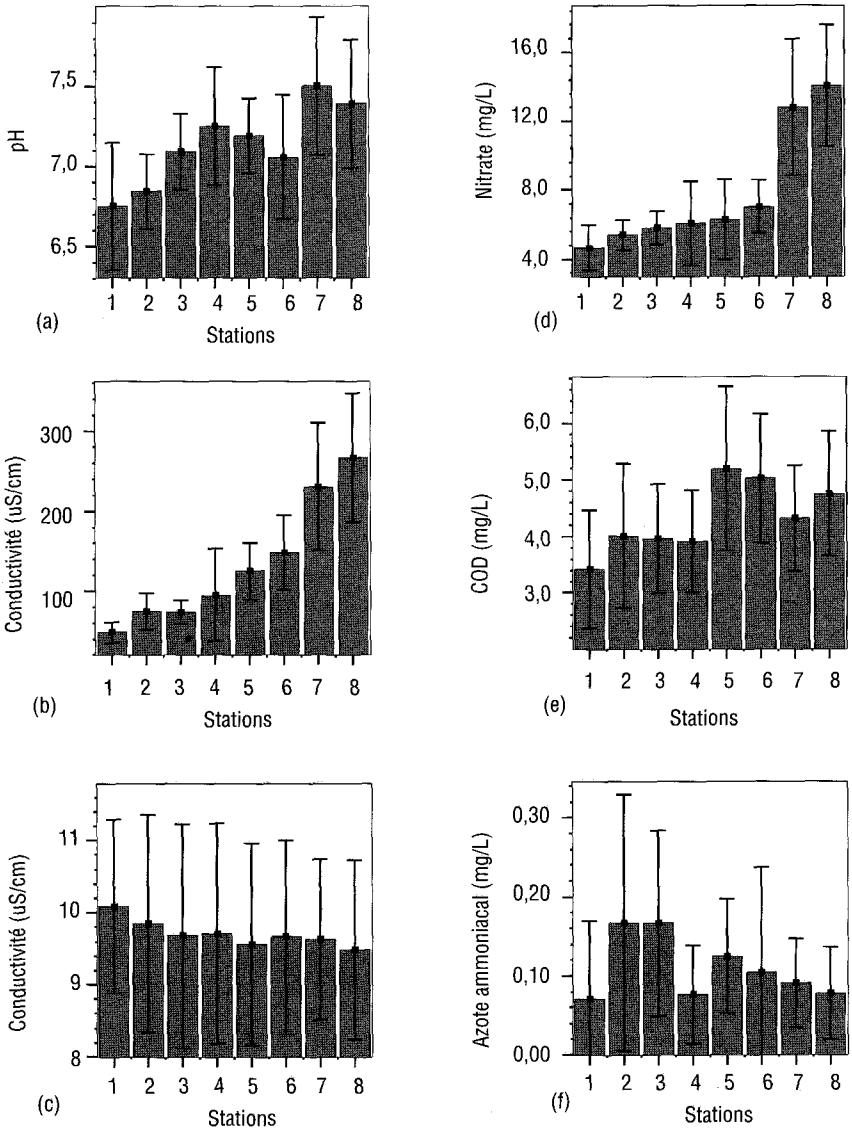
En ce qui concerne les autres paramètres mesurés, on peut mettre en évidence une ou plusieurs anomalies liées probablement à des facteurs anthropiques. C'est le cas pour la station 6 (aval de la centrale de Civaux) du pH (figure 4f) qui est abaissé de 0,2 ou 0,3 unité par rapport à la station précédente et le potentiel redox qui subit une augmentation d'environ 20 mV (tableau 3)

### 3.2.2. Évolution temporelle

L'étude de l'évolution au cours du temps (deux années) doit aider à mettre en évidence la variabilité des paramètres mesurés en liaison avec les données climatiques et/ou les changements intervenus dans les activités d'origine anthropique par l'analyse des boîtes de Box (bBox) encore appelées « boîtes à moustaches ». Sur les graphiques (figure 5) sont représentées la médiane (traits pleins à l'intérieur des boîtes) et les limites inférieures et supérieures des boîtes qui correspondent au premier et au troisième quartiles. Plus la boîte est grande, plus l'étendue des observations est importante. Quelques paramètres à caractère minéral et organique de l'eau brute sont brièvement analysés.

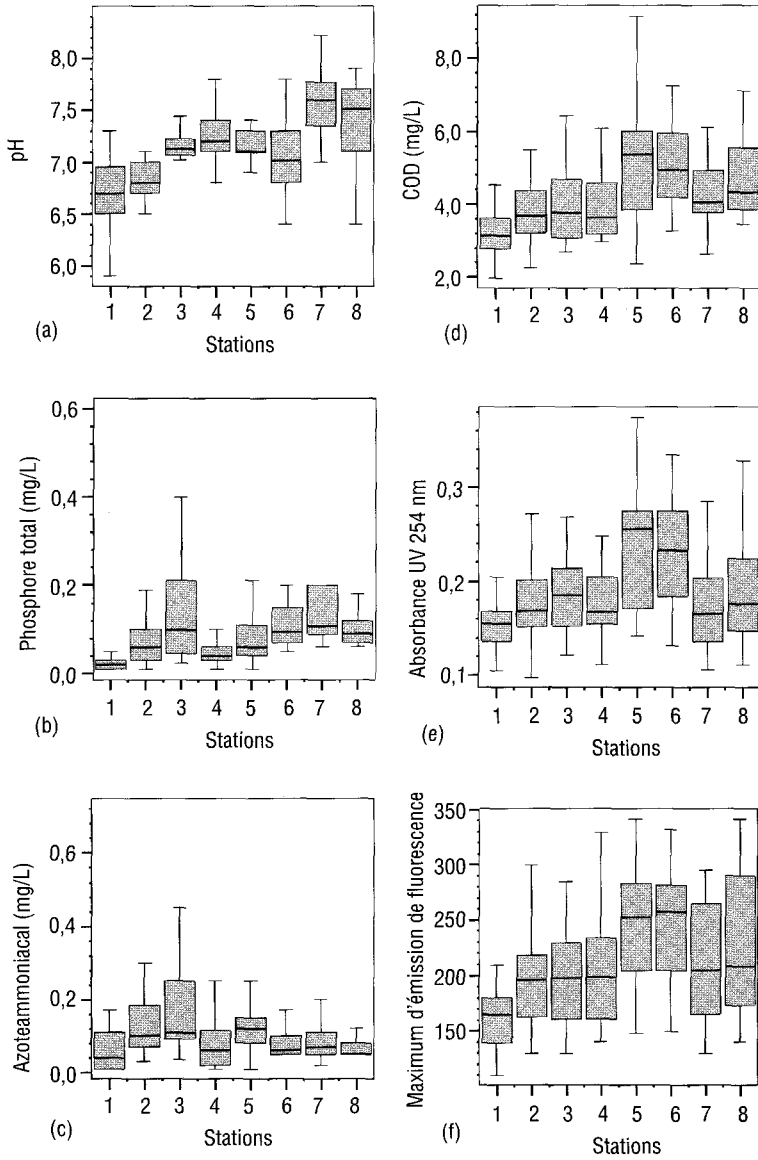
La figure 5a présente les bBox du pH. On observera particulièrement la faible variabilité temporelle de ce paramètre pour la station 3 et dans une moindre mesure pour la station 5.





**Figure 4** Valeurs moyennes et écart-type de quelques paramètres physico-chimiques : pH (a) ; Conductivité (b) ; Oxygène dissous (c) ; Nitrates (d) ; COD (e) ; Azote ammoniacal (f).

*Mean values and standard deviation of some physico-chemical parameters: pH (a); conductivity (b); dissolved oxygen (c); nitrate (d); dissolved organic carbon (e); ammonia (f).*



**Figure 5**

Boîtes de Box de quelques paramètres physico-chimiques. pH (a) ; Phosphore total (b) ; Azote ammoniacal (c) ; COD (d) ; Absorbance UV à 254 nm (e) ; Maximum d'extinction de fluorescence (f).

*Box plot of some physico-chemical parameters: pH (a); total phosphorus (b); ammonia (c); dissolved organic carbon (d); UV absorbance at 254 nm (e); maximal fluorescence extinction (f).*

Les bBox représentant la variabilité du phosphore total (figure 5b), ont toutes une taille très restreinte excepté encore pour la station 3.

En ce qui concerne  $\text{NH}_4^+$  (figure 5c), les stations 2 et 3 présentent des valeurs relativement plus élevées que les autres stations, la station 3 ayant la plus forte variabilité temporelle. Les plus fortes valeurs de ce paramètre sont habituellement observées en hiver, sauf pour cette station 3. Cela suggère que les apports polluants (ville de Limoges et industries précédemment mentionnées) sont probablement insuffisamment traités, et contribuent pour une bonne part à la concentration en cet élément dans les eaux de cette station. La variabilité de ce paramètre serait de ce fait davantage liée aux variations de débits qu'aux variations de température.

L'étude de l'évolution temporelle des paramètres organiques (figures 5d, 5e et 5f) fait apparaître certaines similitudes en ce qui concerne les valeurs médianes qui sont maximales pour les stations 5 et 6. Les variabilités temporelles du COD et de l'absorbance UV à 254 nm (Abs UV) sont les plus grandes pour ces deux stations alors que la variabilité du maximum d'émission de fluorescence (MEF) croît continuellement de la station 1 à la station 8. L'étude de la variabilité temporelle des stations 5 et 6 montre que cette variabilité n'est pas ou peu liée aux conditions de débit, mais semble assez bien liée aux variations saisonnières de température en particulier pour les stations 1 et 5 (non montré ici). Cette variabilité est donc en partie liée aux fluctuations saisonnières de la partie naturelle de la matière organique ; les rejets polluants organiques mineurs n'apparaissent pas. On observera que la variabilité croissante du MEF le long du linéaire du cours d'eau peut être reliée au niveau trophique des eaux qui croît dans le même sens. L'aspect saisonnier des phénomènes d'eutrophication lié aux propriétés de fluorescence importantes des pigments et exsudats d'algues semble pouvoir justifier cette observation.

### 3.3 Étude des corrélations liant les paramètres deux à deux

L'étude spatiale ou temporelle des paramètres séparés montre qu'il n'est pas aisé d'évaluer la contribution des rejets polluants minéraux et organiques à l'état d'une eau. En particulier, la contribution des rejets organiques industriels et urbains (sujets à de nombreux processus de transformation au sein du milieu aquatique) est à première vue assez indiscernable de celle des matières organiques naturellement présentes dans l'eau. Enfin, la nature globale des paramètres utilisés, et la grande complexité de cette matière organique ne permettent pas l'étude distincte par molécule de cette matière.

Afin de mieux appréhender les contributions respectives de ces deux formes de MOD, nous tenterons, dans cette partie de l'étude, de montrer que les relations liant les paramètres deux à deux sont à même d'apporter un complément d'information. L'approche qui est proposée ici pour le suivi des relations bivariées sera faite au travers de l'évolution spatiale du coefficient de corrélation de Pearson.

Pour illustrer l'intérêt de ces corrélations, nous ne considérerons ici que l'étude du couple de variables COD-Abs UV (figure 6). L'étude de l'évolution spatiale du coefficient de corrélation de Pearson (figure 6a) de ce couple, pour l'eau brute comme pour les autres fractions, fait apparaître des variations très significatives d'une station à une autre. Or, la valeur de ce coefficient est

nécessairement liée à la variabilité temporelle des structures des molécules organiques présentes dans les eaux, la relation  $COD = f(Abs\ UV)$  s'écartant alors plus ou moins de la linéarité. Étant donné qu'entre deux stations successives la nature des molécules de la matière organique d'origine naturelle varie peu, les différences observées peuvent être attribuées notamment à la part anthropique de la matière organique. C'est cette part qui va modifier la relation  $COD = f(Abs\ UV)$  originelle.

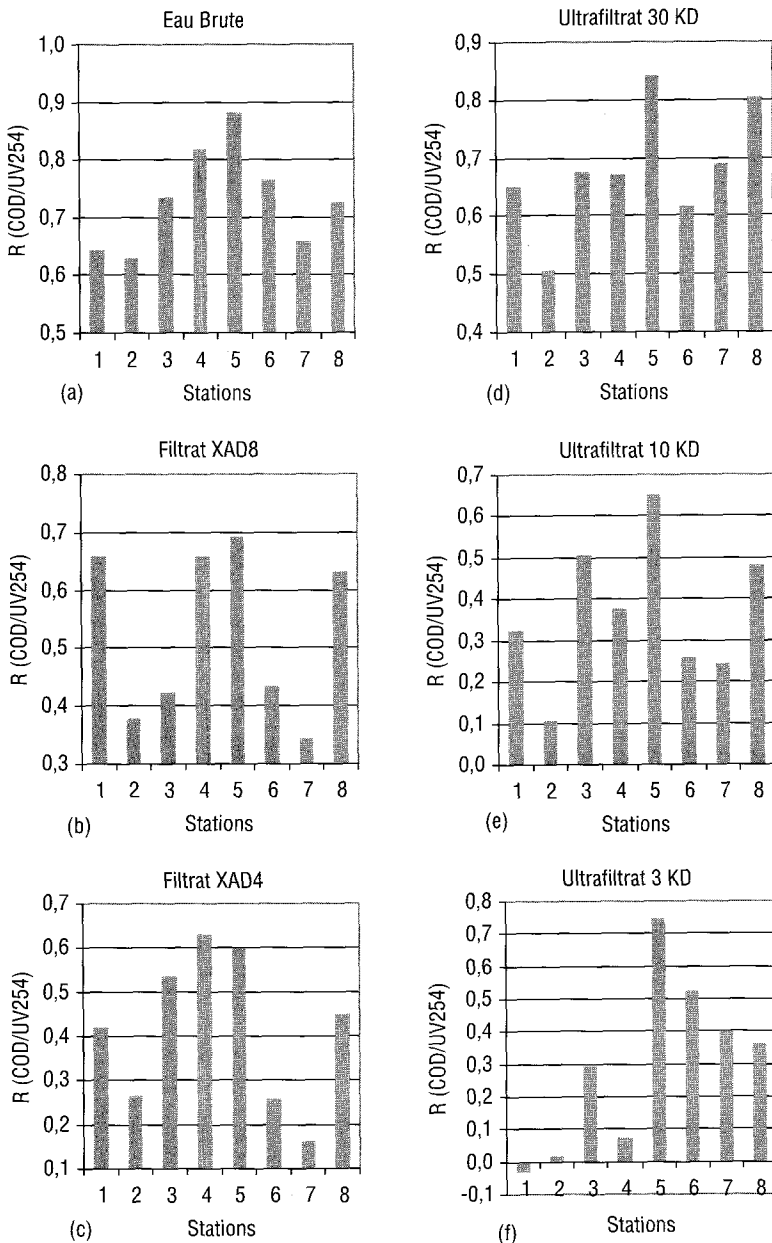
Ce coefficient est particulièrement faible pour la station 2 quel que soit le filtrat analysé. L'influence de la ville de Limoges et la diversité des rejets sont très probablement la cause de ce faible coefficient.

La station 5 située en aval de la papeterie du Saillat-sur-Vienne présente les valeurs les plus élevées quel que soit le filtrat. La différence de valeur de ce coefficient comparé à celui de la station précédente est maximale pour l'ultrafiltrat 3 KD (figure 6f), c'est-à-dire pour des molécules de tailles faibles. L'usine du Saillat-sur-Vienne (rejets en matières oxydables évalués à 25 700 kg/J) apporte probablement dans le milieu de manière régulière des molécules de tailles inférieures à 3KD, dont la structure est assez constante dans le temps et en quantité supérieure à celles existant au niveau de la station 4. Notons que l'augmentation du coefficient de corrélation intervenant entre ces deux stations est peu visible pour les fractions XAD8 et XAD4 (figures 6b et 6c) alors qu'il est visible pour tous les ultrafiltrats (maximum pour l'ultrafiltrat à 30 KD). La nature hydrophile ou hydrophobe des molécules rejetées ne permettrait pas d'identifier la pollution. À l'inverse, la taille est un facteur plus discriminant.

L'observation des coefficients pour la station 8 située également en aval de la papeterie de Descartes mais dont les rejets en matières oxydables sont moindres (5 400 Kg/J) que ceux du Saillat-sur-Vienne, montre comparative-ment à la station 7 une évolution marquée des coefficients qui augmentent tous, quel que soit le filtrat considéré, excepté pour l'ultrafiltrat à 3KD. En particulier, on observera que les rejets de la papeterie de Descartes semblent plus caractérisés par des molécules de tailles comprises entre 30 et 10 KD ( $r$  voisin de 0,8). Par rapport à la station 5, la nature des rejets de la papeterie de Descartes se caractérise par des variations fortes du coefficient en ce qui concerne l'hydrophilie, mais moindre en ce qui concerne les molécules de faible taille (figure 6f).

Pour les stations 1, 2 et 4, la fraction inférieure à 3KD présente une corrélation très faible entre COD et Abs UV alors qu'elle est légèrement plus forte (0,3) pour la station 3 expliquant le rejet probable et cependant variable de composés aromatiques de petite taille en amont de cette station.

L'examen des coefficients d'autres couples de variables pourrait de même apporter des compléments d'information sur l'état des eaux aux différentes stations. On notera toutefois que l'interprétation qui peut en être faite n'est pas toujours aisée.



**Figure 6** Évolution spatiale du coefficient de corrélation de Pearson entre le COD et l'absorbance UV à 254 nm (a) de l'eau brute, (b) du filtrat XAD8, (c) du filtrat XAD4, (d) de l'ultrafiltrat 30 KD, (e) de l'ultrafiltrat 10 KD, (f) de l'ultrafiltrat 3 KD.

*Spatial evolution of the Pearson correlation coefficient between dissolved organic carbon and UV absorbance at 254 nm: for raw water (a); for the XAD8 filtrate (b); for the XAD4 filtrate (c); for the 30KD ultrafiltrate (d); the 10KD ultrafiltrate (e); the 3 KD ultrafiltrate (f).*

### 3.4 Étude par analyse en composantes principales (ACP)

#### 3.4.1 Évolution spatiale

Si l'étude des corrélations bivariées apporte un complément d'information, elle présente cependant des insuffisances. En effet, elle ne donne qu'une idée partielle de l'impact des apports anthropiques (par couples de variables). Les perturbations de l'ensemble du système liées à de tels apports ne peuvent pas être décrites par ces seules corrélations. Nous proposons d'examiner dans cette partie de l'étude, les possibilités offertes par l'analyse multidimensionnelle et en particulier par l'ACP.

Afin de justifier l'utilité des variables descriptives de la MOD, nous avons choisi de comparer deux types de représentations. Une représentation prenant en compte la plupart des variables de la grille des seuils pour l'état physico-chimique du SEQ-Eau auxquelles ont été rajoutées les variables à caractère organiques considérées dans cette étude (soit un ensemble de 25 variables) et une représentation ne prenant en compte que les variables du SEQ-Eau (soit un ensemble de 15 variables). La figure 7 représente les variables ainsi que les valeurs moyennes des nuages de points représentatifs de chaque station dans le plan des deux premières composantes pour ces deux cas. L'ACP réalisée avec les 25 variables correspond aux figures 7(a) et 7(b), l'ACP réalisée avec les variables dites du SEQ-Eau correspond aux figures 7(c) et 7(d). Le pourcentage de variance totale expliquée par les deux premières composantes est de 47,8 % pour l'ACP à 25 variables, et 56,75 % pour l'ACP à 15 variables. Compte tenu du nombre important de variables, ces valeurs indiquent qu'assez peu d'informations ont été perdues lors de ces extractions. L'indice KMO (Kaiser-Meyer-Olkin), qui est une mesure de l'adéquation de l'échantillonnage avec la faisabilité de l'ACP, est de l'ordre de 0,8 dans les deux cas, impliquant une adéquation très satisfaisante. Le test de Bartlett dont la valeur est proche de 0 indique qu'il existe des relations significatives entre les variables justifiant l'usage de l'ACP. Il faut également préciser que les différentes ACP présentées ici ont été réalisées comme il convient, à partir des variables standardisées et ont fait l'objet d'une rotation de type Varimax.

La figure 7a présente la projection des 25 variables retenues pour cette analyse ( $O_2$  et E mal représentés ont été éliminés). On observera (valeurs grisées du tableau 4a) que la composante 1 représente principalement et presque exclusivement les variables à caractère minéral liées au substrat auxquelles il convient de rajouter les nitrates qui apparaissent logiquement comme un polluant minéral diffus (groupe 1 figure 7a) alors que la composante 2 représente majoritairement les variables à caractère organique naturel ou pas. Les corrélations entre variables organiques et minérales sont donc faibles, ce qui signifie qu'il existe peu de lien entre ces deux entités.

Pour les variables à caractère organique, on notera qu'il est possible de les séparer en deux groupes. Le groupe 2, très proche de la composante 2, est constitué des paramètres globaux organiques de l'eau brute COD, Abs UV et MEF auxquels on peut associer le COD de la fraction HPO. Il faut noter que ces trois derniers paramètres analytiques (Abs UV, MEF et COD de la fraction HPO) sont caractéristiques de la présence de matières organiques de nature aromatique, donc probablement d'origine naturelle ou de type lignine. Le groupe 3 est constitué par la plupart des autres variables organiques auxquelles se

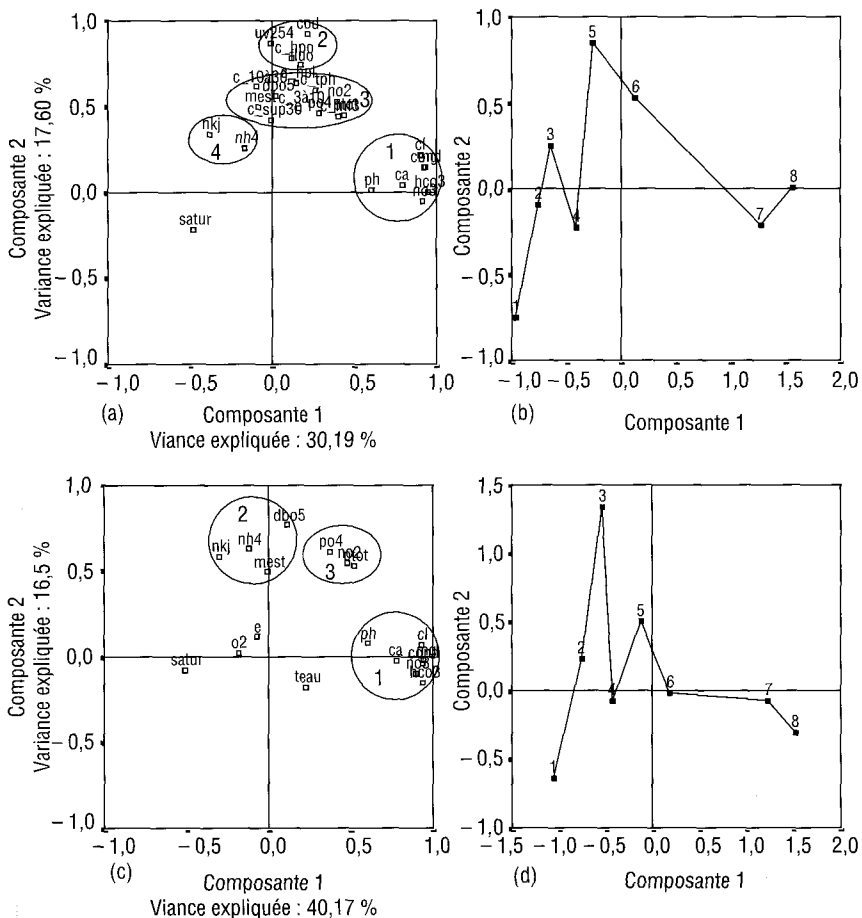
mêlent des variables comme MES,  $\text{NO}_2^-$ , ainsi que  $\text{PO}_4^{3-}$  et Ptot. Ces variables généralement caractéristiques de pollutions domestiques peuvent accompagner des rejets de nature organique. Les variables  $\text{NH}_4^+$  et NKJ (groupe 4) sont assez mal représentées dans cet ensemble. En ce qui concerne la projection des stations (figure 7b), seules les projections des moyennes de chaque station ont été représentées. En fait elles synthétisent l'ensemble du nuage des 27 points mensuels de l'étude qui seront exploitées plus loin dans l'étude de l'évolution temporelle. Tous les points de ces stations occupent des positions conformes à ce qui est connu de leurs environnements sur le cours d'eau. En effet, de la station 1 à la station 5 l'évolution se fait essentiellement selon la composante 2 montrant l'importance de la matière organique et en particulier des rejets anthropiques sur l'évolution de la qualité de l'eau de ces stations. Entre les stations 3 et 4, on notera cependant un déplacement dans le sens d'une diminution du caractère organique témoignant d'une amélioration de la qualité des eaux entre ces stations dont l'environnement industriel et urbain est peu important. Ceci est confirmé par le flux de rejets de MO entre ces stations voisin de 163 kg/j qui est l'un des plus faibles de l'ensemble du bassin intermédiaire (tableau 1). L'évolution le long de la composante 1, qui est relativement faible entre les stations 1 et 5, s'accroît nettement après cette dernière station avec une diminution conjointe du rôle de la matière organique. Il est important de noter que si les rejets de MO en amont des stations 6 et 7 correspondent à un total d'environ 8 000 kg/j, ces rejets se répartissent sur un linéaire très important d'environ 150 km. La légère reprise du rôle de la matière organique entre les stations 7 et 8 est attribuable aux rejets de la papeterie de Descartes. Enfin, la centrale nucléaire de Civaux (entre 5 et 6) n'a pas d'impact visible sur la qualité de l'eau.

#### *ACP avec prise en compte des variables du SEQ-Eau*

Nous rappelons que ces variables sont essentiellement à caractère minéral même si certaines peuvent être considérées comme indicatrices de pollutions organiques ( $\text{DBO}_5$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

La figure 7c représente les projections de ces variables dans le plan des deux premières composantes. Cette figure ainsi que le tableau 4b, font apparaître que la composante 1 est comme dans l'analyse précédente caractérisée par des variables liées au substrat calcaire caractéristique du bassin aval de la Vienne (groupe 1). La présence des nitrates dans ce groupe s'explique comme précédemment par le fait que ces ions sont associés aux cultures céréalières de cette partie calcaire du bassin de la Vienne et en tant que polluant diffus, et se comportent comme s'ils faisaient partie intégrante du substrat. La composante 2 quant à elle, est associée à des variables telles  $\text{NH}_4^+$ , NKJ,  $\text{DBO}_5$  et MES (groupe 2) qui sont des indicateurs de pollution domestique. Les variables Ptot et  $\text{PO}_4^{3-}$  sont normalement corrélées entre elles mais aussi à  $\text{NO}_2^-$  et constituent un groupe intermédiaire (groupe 3) situé entre les deux composantes. L'oxygène dissous, le potentiel redox et la température de l'eau sont assez mal représentés. La saturation est probablement une meilleure estimation de l'oxygénation de l'eau que la mesure de  $\text{O}_2$  dissous, sa position sur la partie négative de la composante 1, en opposition aux variables du substrat calcaire, est tout à fait justifiée par le fait que les eaux sont plus oxygénées dans la partie amont granitique du cours d'eau où l'on observe par ailleurs l'implantation de nombreux micro-barrages.

En ce qui concerne la représentation des stations (figure 7d), on observe que la prise en compte des seules variables minérales se traduit essentiellement par deux observations : (i) les stations évoluent logiquement et régulièrement comme le substrat le long de la composante 1, (ii) l'impact des rejets urbains qui est une caractéristique de la composante 2 apparaît nettement pour la station 2 (impact de la ville de Limoges) et surtout pour la station 3 (rejets urbains auxquels s'ajoutent l'impact des industries agro-alimentaires de tannerie, laiteries et conserveries). À nouveau, aucun impact de la centrale nucléaire de Civaux n'a pu être observé. Il est également intéressant de constater que, la position des points 7 et 8 qui met en évidence une diminution des rejets urbains ne prenne pas en compte les apports relativement importants de MO (> à 5 600 kg/j) entre les stations 7 et 8.



**Figure 7** Représentation dans le plan ACP des variables et des moyennes des stations : cas de l'étude des 25 variables (a) et (b) ; cas de l'étude des principales variables du SEQ-Eau (c) et (d).

*Loading of the experimental variables and mean scores of the sampling stations: case study of the 25 variables (a) and (b); case study of the SEQ-Eau variables (c) and (d).*



**Tableau 4** Matrice des composantes 1&2 des ACP réalisées avec prise en compte des deux combinaisons de variables retenues dans cette étude (a) 25 variables, (b) 15 variables.

**Table 4** Loading of the principal components 1 and 2 (a) 25 variables, (b) 15 variables.

	Composante			Composante	
	1	2		1	2
HCO <sub>3</sub>	0,951	0,051	MG	0,948	0,003
Mg	0,926	0,182	HCO <sub>3</sub>	0,947	-0,074
NO <sub>3</sub>	0,916	-0,009	Cond	0,933	0,026
Cond	0,916	0,192	CL	0,921	0,077
Cl	0,890	0,248	NO <sub>3</sub>	0,908	-0,011
Ca	0,784	0,076	CA	0,778	0,032
pH	0,606	0,023	pH	0,605	0,111
Satur	-0,479	-0,203	SATUR	-0,515	0,022
NKJ	-0,332	0,165	NO <sub>2</sub>	0,484	0,381
COD	0,167	0,936	PO <sub>4</sub>	0,067	0,785
UV	-0,044	0,873	PTOT	0,231	0,783
C_HPO	0,093	0,795	NH <sub>4</sub>	-0,146	0,606
FLUO	0,126	0,764	DBO <sub>5</sub>	0,113	0,602
C_HPI	0,087	0,642	NKJ	-0,301	0,554
C_10 à 30	-0,069	0,634	MEST	0,034	0,286
C_TPH	0,239	0,616			
DBO <sub>5</sub>	0,004	0,532			
NO <sub>2</sub>	0,394	0,512			
C_3 à 10	0,100	0,500			
C_inf3	0,309	0,475			
MEST	-0,068	0,471			
C_Sup30	-0,007	0,409			
PTOT	0,176	0,380			
PO <sub>4</sub>	0,025	0,303			
NH <sub>4</sub>	-0,193	0,220			

(b)

(a)

Méthode d'extraction : Analyse en composantes principales. Méthode de rotation : Varimax avec normalisation de Kaiser.

#### Comparaison des deux représentations :

La comparaison des figures 7b et 7d fait apparaître pour cette dernière, une sous-estimation des rejets organiques d'origine industrielle et une surestimation des rejets urbains. Pour montrer cela nous avons choisi de comparer les flux de rejets de matières organiques respectivement entre les stations 1 et 2 (impact des rejets urbains de Limoges) et 4 et 5 (impact de la papeterie de Saillat). Le tableau 1 donne un flux indicatif de 3 386 k/j en aval de Limoges et de 37 064 k/j en aval de Chaillac soit environ douze fois plus. Dans les deux cas, si on considère la projection le long de la composante 2 des points figura-

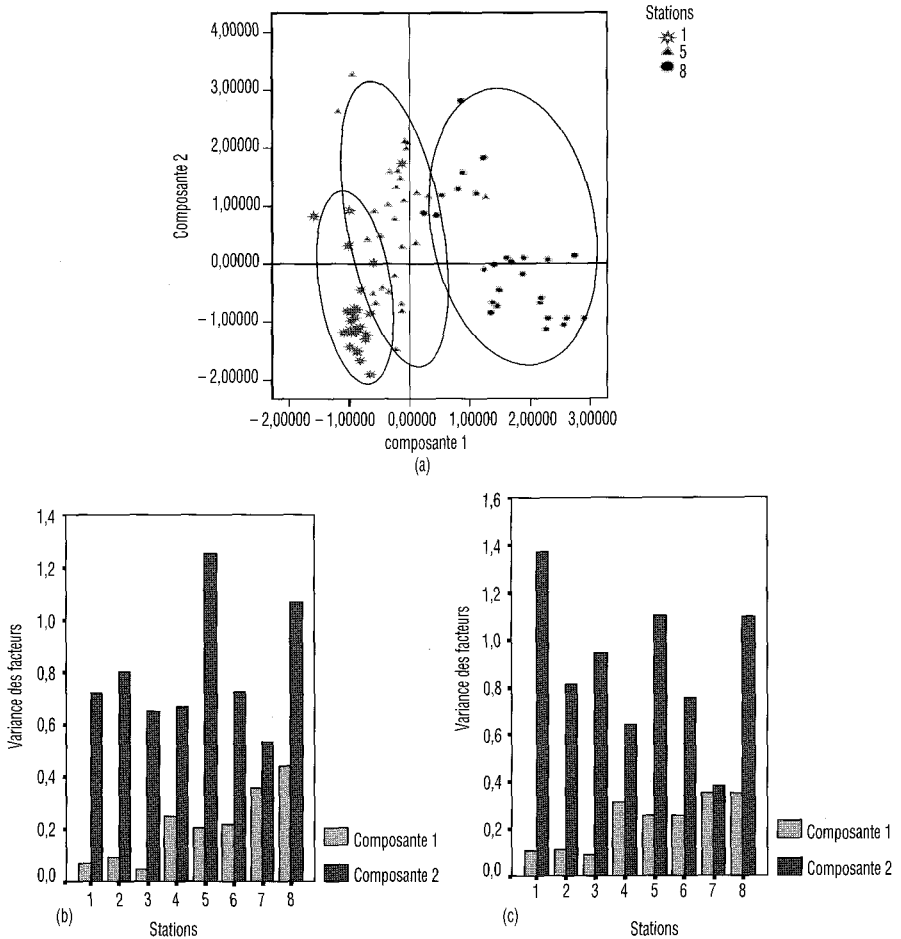
tifs de ces stations il est clair que l'impact des rejets de la papeterie de Saillat en aval de Chaillac qui constitue l'essentiel des 37 064 k/j est très nettement sous-évalué dans le cas de la prise en compte des variables du SEQ-Eau. Il est en particulier sous-évalué en comparaison avec les 3 382 k/j des rejets urbains de Limoges. Il est à noter d'ailleurs que même dans le cas de la prise en compte des 25 variables ces rejets industriels sont encore minorés si on les compare aux flux des autres stations. Le SEQ-Eau ne prend donc pratiquement pas en compte la matière organique non biodégradable (ou faiblement biodégradable) qui est ici une composante forte de la matière organique d'origine industrielle.

### 3.4.2 Évolution temporelle

Les évolutions temporelles des eaux au cours de la période d'étude, pour chaque station, ont été évaluées par la dispersion du nuage de points correspondant aux différents prélèvements. Une dispersion faible est nécessairement caractéristique d'une eau peu modifiée par les variations climatiques saisonnières mais aussi par les rejets domestiques, industriels ou agricoles. La figure 8a montre pour les stations 1, 5 et 8 la dispersion du nuage de points correspondant à ces stations durant la période d'étude pour l'ACP réalisée avec 25 variables. On observera en particulier l'augmentation régulière et importante de la dispersion des points le long de la composante 2 (composante organique) quand on évolue dans le sens amont aval du cours d'eau, la dispersion étant beaucoup plus faible le long de la composante 1 (composante minérale). Cela montre encore une fois l'importance qu'il convient d'accorder aux variables caractéristiques de la MOD. Cette dispersion peut être mesurée soit par la variance des facteurs le long de chaque composante (figures 8 b et 8c), soit par l'utilisation des boîtes de Box relatives à ces mêmes facteurs (non représentées ici).

L'examen de la figure 8b relative à l'étude des 25 variables confirme que la variabilité temporelle associée à l'ensemble des variables, est essentiellement liée aux variables organiques (composante 2) et que ce sont les stations 5 et 8 qui présentent les plus grandes amplitudes. Cela est tout à fait conforme à ce qui a été mentionné précédemment concernant les rejets industriels observés à ces stations. Dans le cas d'une grande activité anthropique à flux constant (cas de la station 5 et de la papeterie du Saillat), les effets de dilution dus aux variations de débits entraînent nécessairement une variation des concentrations dans le milieu et par conséquent une dispersion des points du plan ACP. Comparée à l'étude des corrélations bivariées, l'ACP présente bien l'avantage supplémentaire de mettre en évidence et de quantifier une activité anthropique intense et constante. On notera enfin que cette variabilité est bien une propriété de chaque station et en particulier des rejets qu'elle subit. En effet, l'évolution le long du linéaire du cours d'eau de la variance des différentes stations ne peut pas être attribuée à la seule évolution naturelle étant donné que dans un tel cas, cette évolution devrait présenter une allure régulière.

La variabilité associée aux variables à caractère minéral est beaucoup moins importante et augmente par contre selon une allure régulière de l'amont à l'aval du cours d'eau avec une exception pour la station 4. Il s'agit bien ici, à cette exception près, d'une évolution à caractère naturel liée au substrat et non d'une évolution due à des rejets anthropiques non diffus.

**Figure 8**

Représentation de la dispersion, au cours de la durée d'étude, des individus représentatifs des stations 1, 5 et 8 dans le plan ACP construit à partir des 25 variables (a). Représentation pour l'ensemble des stations de cette dispersion selon chacune des deux composantes principales par utilisation de la variance des facteurs ACP (b). Cas de l'ACP réalisée avec les variables du SEQ-Eau. (c).

*Dispersion of scores for the sampling stations 1, 5 and 8: case study of the 25 variables (a); variance for the factors scores for PC1 and PC2 components for all the stations (b); case study of the SEQ-Eau variables (c).*

La figure 8c représente la variabilité temporelle associée aux variables du SEQ-Eau. Ici, la composante 1 est comme précédemment associée aux variables minérales liées au substrat, alors que la composante 2 est associée à une partie des composés azotés auxquels se rajoute la DBO<sub>5</sub>. Dans le SEQ-Eau, ces variables sont classées dans l'altération « Matières organiques et oxydables ». Par rapport à l'étude prenant en compte les 25 variables, cette composante 2 est en fait indirectement et incomplètement construite à partir de

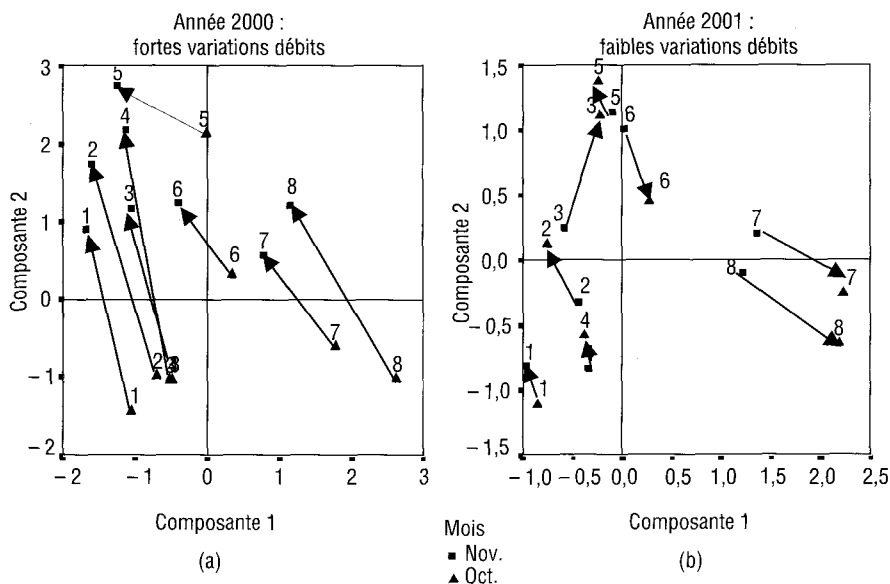
variables liées aux apports organiques. Nous pouvons observer ici qu'elles prennent insuffisamment en compte la réalité des rejets, en particulier ceux d'origine industrielle. La variabilité liée au substrat est comme précédemment assez faible, et évolue normalement de manière similaire à celle observée pour l'ACP à 25 variables. La variabilité le long de la composante 2 est également dans ce cas, plus forte que celle selon la composante 1. On observera cependant une forte variabilité au niveau de la station 1 qui ne peut être attribuée aux rejets anthropiques de MO, les MO étant à ce niveau parmi les plus faibles de la Vienne (tableau 1). Ils ne sont de plus pas pris en compte dans cette ACP par des variables caractéristiques. Seules les variations annuelles dues aux changements climatiques et de débits des paramètres pris en compte par cette composante ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , etc.) peuvent alors expliquer cette forte valeur de la variance.

Des choix plus ou moins restreints de variables permettraient probablement de mettre en évidence et de quantifier des phénomènes de pollution plus spécifiques. Les valeurs numériques des variances ou les dimensions des boîtes de Box offrent en fait, une possibilité de quantifier cette variabilité dont on voit qu'elle est, en grande partie, une grandeur associée aux polluants et à leurs effets. Le suivi de cette grandeur au cours du temps pourrait également fournir un outil d'évaluation pour la restauration de la qualité des cours d'eau.

### 3.4.3 Influence du débit

L'influence des débits sur les caractéristiques des eaux est une évidence que l'outil ACP doit être capable de prendre en compte. Nous avons donc voulu montrer à partir d'un exemple simple issu de l'étude faite avec les 25 variables, que tel était le cas. Les représentations (figures 9a et 9b) des stations dans le premier plan pour deux périodes de débits différents ont retenu notre attention. Nous avons choisi de considérer les mois d'octobre et novembre 2000 d'une part (figure 9a) où la variation de débit est forte et les mois d'octobre et novembre 2001 (figure 9b) où nous observons une faible variation de débit.

Entre octobre et novembre 2000 correspondant à la période de forte variation de débit (figure 9a), les distances entre les points caractéristiques d'une même station (matérialisées par les vecteurs les reliant) sont importantes. On observera en particulier que ces vecteurs sont tous plus ou moins colinéaires à la composante « matières organiques » indiquant que les effets liés à l'augmentation de la pluviométrie durant cette période se sont essentiellement traduits par un drainage de matières organiques naturelles du bassin versant vers le cours d'eau. On remarquera également, que dans le cas d'apports anthropiques non diffus de matières organiques, l'effet d'une augmentation de débit devrait essentiellement entraîner une dilution de ces apports qui se traduirait par une orientation inverse des vecteurs le long de la composante 2 (vers les valeurs négatives). Dans notre cas, la direction des vecteurs est, quelle que soit la station considérée, dirigée vers les valeurs positives de la composante 2. Cela traduit bien un enrichissement du milieu en MOD dont l'origine est probablement essentiellement naturelle. Les effets de dilution des minéraux, mis en évidence par la légère orientation des vecteurs dans la direction négative de la composante 1 sont relativement faibles pour les stations 1 à 4, cela est moins vrai pour les stations 5 à 8 pour lesquelles l'influence des apports minéraux est plus marquée (vecteurs orientés selon les diagonales du plan ACP).



**Figure 9** Influence du débit : Comparaison pour l'étude des 25 variables de l'évolution des points représentatifs des stations entre les mois d'octobre et novembre sous l'effet des fortes variations de débits observées en 2000 (a) et des faibles variations observées en 2001 (b).

*Flow influence: A comparison of the 25 variables of the mean scores for the 8 sampling stations between the months of October and November after the strong flow variations in 2000 (a) and the low flow variations in 2001 (b).*

En supposant que pour une même station, les variations dues aux apports anthropiques ont peu changé au cours de deux mois consécutifs, si les débits ont également peu variés, les distances entre deux points d'une même station devront être faibles. C'est ce qui est effectivement observé (figure 9b) pour la période octobre et novembre 2001.

Ces observations auraient pu être réalisées sur d'autres périodes ou en prenant en compte des choix différents de variables afin d'observer la nature de leur introduction dans le milieu.

#### 4 - CONCLUSION

La problématique complexe, posée par l'évaluation sur critères purement physico-chimiques de l'état d'une eau de rivière ou par l'évaluation de l'état écologique au sens de la DCE (physico-chimiques + biologiques) n'est pas

encore résolue, mais ne se pose pas en termes contradictoires. En effet, il va de soi que la vie animale ou végétale d'un milieu aquatique est indissociable des caractéristiques physico-chimiques de ce milieu. Cette problématique tient plutôt au fait que la mise en évidence de manière formelle des associations liant le « biologique » au « physico-chimique » n'est pas aisée, la juxtaposition sans coordination de ces deux moyens d'évaluation ne pouvant alors pas être satisfaisante.

En supposant ce problème résolu, la mise en place de critères biologiques pose, par elle-même, des questions complexes. La difficulté d'harmonisation à l'échelle européenne des différents indices actuellement existants (qui possèdent déjà en eux certaines faiblesses) n'est pas que politique, elle provient, avant tout, de la diversité des eaux et des espèces qui les peuplent. Si l'harmonisation à l'échelle européenne semble, de ce fait, peu probable, il n'y a pas davantage de raison qu'elle le soit à l'échelle d'un pays, voire d'un cours d'eau. Cela conduit à la constatation évidente et plus ou moins admise par tout le monde, que chaque masse d'eau est unique et doit de ce fait, être sa propre référence. Par ailleurs, le retard avec lequel ces indices biologiques traduisent les effets de l'anthropisation d'un milieu rend leur utilisation difficile.

Partant de ces constatations, nous avons été conduits dans ce travail à rechercher des critères uniquement physico-chimiques sachant que s'ils sont correctement choisis, ils doivent intégrer les comportements biologiques du milieu. Les modélisations de la chlorophylle-a qui ont été réalisées avec succès à partir de ces paramètres dans les milieux eutrophes (RECKNAGEL F. *et al.* ; 1997) ou les modélisations réalisées sur des espèces animales (PARK Y.S. *et al.*, 2003) témoignent du caractère intégratif du compartiment biologique par les paramètres physico-chimiques.

Dans cette étude, nous avons tenté de montrer qu'une approche multidimensionnelle classique pouvait être une voie à prospecter pour la mise en place d'un système d'évaluation de la qualité des eaux qui puisse être également un outil de gestion simple d'utilisation. L'ACP est à notre avis un outil qui permet de s'affranchir du problème précédemment énoncé du choix d'un état de référence. En effet, la représentation graphique d'une eau par un point dans le plan principal permet de fixer un état de référence relatif pour cette eau (par exemple le point correspondant à un prélèvement à un instant donné peut être utilisé comme état de référence).

Le choix des variables entrant dans un tel système d'évaluation doit cependant prendre en compte toutes les formes possibles d'anthropisation du milieu.

Parmi ces formes, nous avons tenté de montrer que l'anthropisation liée aux apports de matières organiques d'origine industrielle ou peu dégradables était sous-estimée par le SEQ-Eau.. Cette sous-estimation provenant d'un manque de variables descriptives appropriées. L'introduction de nouvelles variables mesurées sur les eaux après fractionnement selon le caractère plus ou moins hydrophobe ou selon la taille des molécules de la MOD, nous a permis de montrer que les apports anthropiques pouvaient être mieux pris en compte dans la mesure où nous traitons ces variables selon une approche multidimensionnelle. Nous avons également montré que les variables à caractère minéral qui sont généralement liées au substrat, exercent moins d'influence sur l'état des eaux. Si cette étude qui n'a porté que sur une période de deux ans ne permet pas de représenter l'évolution historique de la qualité de

l'eau de la Vienne, les ACP réalisées à partir de suivis réguliers qui prendraient en compte le caractère organique, pourraient permettre de représenter l'évolution de l'état de l'eau au cours du temps. Elles permettraient d'identifier à partir du déplacement des points caractéristiques les principales causes de ces évolutions. Dans cette étude, la composante organique du plan ACP est celle pour laquelle nous avons pu observer la plus grande variabilité des points caractéristiques des stations.

Par ailleurs, la dispersion dans le plan ACP des individus représentatifs d'une même station, observée à différents prélèvements et pour un choix convenable de variables descriptives, peut être utilisée pour quantifier (soit à partir de la variance des facteurs ACP, soit à partir des boîtes de Box de ces mêmes facteurs) les perturbations liées aux apports anthropiques. En effet, de fortes variations des apports entraînent nécessairement une augmentation de la dispersion donc une augmentation de la variance. Ce phénomène a pu être observé au cours de cette étude pour plusieurs stations. Enfin, la part de cette dispersion liée aux variations saisonnières de débit, peut également être prise en compte par l'ACP.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AIKEN G.R., McKNIGHT D. M., THORN K.A. and THURMAN E.M. (1992) Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *org. Geochem.*, 18, 567-573.
- BAKER A., INVERARITY M., CHARLTON M., RICHMOND S. (2002) Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England. *Environmental Pollution* 124, 57-70.
- BELIN C., QUELLEC C., LAMOTTE M., EWALD M. and SIMON Ph. (1993) Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water. Application to fractions obtained by tangential ultrafiltration and XAD resin isolation. *Environ. Technol.* 14, 1131-1144.
- BRODNJAK-VONCINA D., DOBNIK D., NOVI M. and ZUPAN J., (2002) Chemometrics characterisation of the quality of river water, *Analytica Chimica Acta*, 462, (1), 87-100.
- CROUE J.P., DEBROUX J. F., AIKEN G. R., LEENHEER J. A., and AMY G. L. (1999) Natural organic matter : structural characteristics and reactive properties, in "formation and control of disinfection by-product in drinking water". Ed. SINGER P. C. Published by the American Water Works Association.
- DA SILVA A. M. M. and SACOMANI L. B. (2001) Using chemical and physical parameters to define the quality of Parado river water (BOTUCATU-SP-BRAZIL). *Wat. Res.*, 35, 1609-1616.
- Directive 2000/60/CE du parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, du 22/12/2000, L327-1 à L372-72.
- GOMEZ N. (1998) Use of epipellic diatoms for evaluation of water quality in the Matanza-Riachuelo (Argentina), a pampean plain river, *Wat. Res.*, 32, (7), 2029-2034.
- JACKSON J. E. (1991) *A User's Guide to Principal Components*, Wiley, New York.
- LEHMANN A., RODE M. (2001) Long-term behaviour and cross-correlation water quality analysis of the river Elbe Germany. *Wat. Res.*, 35, (9), 2153-2160.

- MALCOLM R.L. and McCARTHY P. (1992) Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water, *Environment International*, 18, 597-607.
- MEGLEN R. R. (1992) Examining large data bases: a chemometric approach using principal component analysis. *Mar. Chem.*, 39, 217-237.
- PARINET B., LHOÏTE A. And LEGUBE B. (2004) Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management- application to a tropical lake system. *Ecological Modelling* 178, 295-311.
- PARK Y.S., VERDONSCHOT P.F.M., CHON T.C., LEK S. (2003) Patterning and predicting aquatic macroinvertebrate diversities using artificial neural network. *Water Research* 37, 1749-1758.
- PERONA E., BONILLNA I. and MATEO P. (1999) Spatial and temporal changes in water quality in Spanish River. *The Science. of Total Environ.* 241, 75-90.
- PETERSEN W., BERTINO L., CALLIES U. and ZORITA E. (2001) Process identification by principal component analysis of river water-quality data, *Ecological Modelling*, 138, (1-3), 193-213.
- RECKNAGEL F., FRENCH M., HARKONEN P., et YAKABUNA K. I., (1997) Artificial neural network approach for modelling and prediction of algal bloom. *Ecological Modelling*, 96, 11-28.
- SAKAI H., IITAMA S. and TOKO K. (2000) Evaluation of water quality and pollution using multichannel sensors, *Sensors and Actuators B* 66, 251-255.
- SINGH R. K. and CHOWDHURY S. (1999) Effect of mine discharge on the pattern of riverine habitat use of elephants *Elephas maximus* and other mammals in Singhbhum forests, Bihar, India, *Journal of Environmental Management*, 57, (3), 177-192.
- THURMAN E. M. and MALCOLM R.L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 463-466.
- VEGA M., PARDO R., BARRADO E., and DEBAN L. (1998) Assessment of seasonal and polluting effect on the quality of river water by exploratory data analysis. *Wat. Res.*, 32, 3581-3592.
- VIDAL M., LÓPEZ A., SANTOALLA M. C. and VALLES V. (2000) Factor analysis for the study of water resources contamination due to the use of livestock slurries as fertilizer, *Agricultural Water Management*, 45, (1), 1-15.
- WENNING R. J. And ERICKSON G. A. (1994) Interpretation and analysis of complex environmental data using chemometric methods. *Trends Anal. Chem.*, 13, 446-457.