



**DEMANDE D'APPUI SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE POUR L'ELABORATION D'UN
PROJET DE DECRET RELATIF A L'EXPLOITATION DES EAUX MINERALES
NATURELLES**

**EVALUATION DE LA STABILITE DE LA COMPOSITION DES EAUX
MINERALES NATURELLES**

RAPPORT DU COMITE D'EXPERTS SPECIALISE "EAUX"

juin 2005

Par courrier en date du 12 juin 2003, la Direction générale de la santé (DGS) a demandé à l'Afssa de lui apporter un appui scientifique et technique en vue de l'élaboration d'un projet de décret relatif aux eaux minérales naturelles.

Cette demande entre dans le cadre de la refonte complète de la réglementation des eaux minérales naturelles en application de la loi n°2004-806 du 9 août 2004 relative à la politique de santé publique, Chapitre 2 : Eaux minérales naturelles, article L. 1322-1 et suivants.

A cet effet, le Comité d'experts spécialisé « Eaux » a proposé lors de ses réunions du 9 septembre et du 7 octobre 2003, qu'un groupe de travail dénommé "Eaux minérales naturelles" soit créé en vue :

- d'élaborer des lignes directrices dans le cadre de l'appui scientifique et technique à la DGS visant à faire évoluer la réglementation relative à l'exploitation des eaux minérales naturelles (saisine AST n° 2003-SA-0201),
- de l'examen technique des saisines de la DGS concernant les demandes d'autorisation d'exploitation des eaux minérales naturelles.

Le groupe de travail, réuni plusieurs fois au cours des mois passés, a étudié divers aspects scientifiques et techniques relatifs aux eaux minérales naturelles et s'est particulièrement intéressé à leur stabilité de composition physico-chimique.

La notion de stabilité de la composition physico-chimique d'une eau est un critère important dans la définition d'une eau minérale naturelle.

En effet, selon l'article R.1321-70 du Code de la santé publique, une eau minérale *"témoigne, dans le cadre des fluctuations naturelles connues, d'une stabilité de ses caractéristiques essentielles, notamment de composition et de température à l'émergence, qui n'est pas affectée par le débit de l'eau prélevée."*

Du fait de cette exigence, il est apparu nécessaire de définir une règle permettant de quantifier cette notion de stabilité.

Différents aspects de cette notion de stabilité ont été évoqués dans cette étude :

- Est-il possible de définir un/des critère(s) objectif(s) permettant d'évaluer de manière intrinsèque la stabilité de composition d'une eau minérale naturelle ?
- Quelles sont les relations entre variabilité de la composition d'une eau en termes de fluctuation saisonnière ou brutale et stabilité d'une eau ?
- Quelles sont les relations entre stabilité d'une eau (à court et moyen terme) et dérive à long terme ?
- Quelle est la part de l'incertitude de mesure analytique dans les fluctuations de la composition de l'eau ?

Pour tenter de répondre à ces questions, il s'est avéré nécessaire de s'interroger non seulement sur les origines des variations observées mais également sur les incertitudes analytiques des méthodes de mesure.

A) Origine des variations de la qualité de l'eau

Toutes les eaux souterraines captées et quel que soit le mode d'exploitation (artésianisme ou pompage), présentent des fluctuations de leurs compositions physico-chimiques.

Ces variations (ou fluctuations), plus ou moins importantes selon la nature de l'eau, ont principalement deux origines :

1) une origine géologique :

Les eaux minérales naturelles peuvent provenir :

- d'aquifères monocouches ou multicouches présentant des faciès voisins et conduisant de ce fait à des eaux de minéralisation très voisine et relativement stable, aux fluctuations saisonnières près, qui restent difficilement estimables et quantifiables.

- d'aquifères complexes (cas le plus fréquent) après une circulation souvent longue (et mal connue) des eaux depuis la zone d'infiltration jusqu'à la zone d'émergence, en traversant des terrains de faciès divers. Les venues d'eau contribuant à l'alimentation des captages, venues qu'il est possible parfois de distinguer, proviennent alors de profondeurs variées et il existe en général pour elles des différences de minéralisation, différences que soulignent fréquemment des écarts de température.

Dans la zone d'émergence, les eaux vont pouvoir se mélanger avec celles de nappes superficielles ou avec celles provenant des précipitations qui s'infiltrent. Le rapport de la charge hydraulique des venues profondes à celle des eaux superficielles détermine dans ce cas les conditions de mélange qui différeront dans le temps.

2) Une origine liée au régime d'exploitation :

Le mode d'exploitation des captages peut également influencer sur la minéralisation des eaux captées.

Lorsque l'exploitation ne se fait que par artésianisme les eaux ne présentent que des variations naturelles. Par contre, l'exploitation par pompage peut constituer une source supplémentaire de fluctuations de la minéralisation. En effet selon le niveau dynamique atteint dans l'ouvrage, les différentes venues aquifères ne contribuent pas de façon équivalente au débit ce qui entraîne des fluctuations qualitatives de l'eau qui sont particulièrement sensibles pour les captages implantés dans les aquifères peu productifs pour lesquels les rabattements lors de l'exploitation peuvent être importants (surtout lorsque la pompe est calée en fond de forage).

Il convient de signaler par ailleurs que les prélèvements excessifs au regard des potentialités de l'aquifère provoquent un appel d'eau depuis des secteurs éloignés, voire à partir de ressources superficielles et contribuent à l'accroissement de l'instabilité de la minéralisation de l'eau captée.

Enfin, il faut souligner que l'exploitation d'une ressource par pompage, en réduisant le temps de séjour de celle-ci dans l'aquifère, provoque un renouvellement de l'eau bien souvent à l'origine d'une évolution quasi-inévitable de la minéralisation.

B) Notion de caractéristiques essentielles

Les eaux minérales naturelles présentent la particularité d'avoir des compositions physico-chimiques variées. Ainsi leur minéralisation¹ peut varier de quelques milligrammes par litre à quelques dizaines, voire centaines de grammes par litre.

A l'exception de certaines eaux minérales froides et peu minéralisées dont la faible minéralisation constitue leur critère de spécificité, toutes les autres eaux présentent en plus, à des degrés divers, des

¹ la minéralisation d'une eau représente la quantité totale de sels dissous exprimée en milligrammes par litre d'eau

éléments susceptibles de présenter un rôle ou une action particulière exploitée notamment en thermalisme.

Les caractéristiques essentielles d'une eau minérale naturelle sont représentées par :

- des **éléments majeurs essentiels** anioniques (hydrogénocarbonates, sulfates, chlorures, fluorures) et cationiques (calcium, magnésium, sodium, potassium),
- des **paramètres physico-chimiques globaux** : température, pH, conductivité et résidu sec,
- et, le cas échéant :
 - **une teneur en dioxyde de carbone** pouvant varier de quelques centaines de mg/L à 4 g/L pour les eaux carbo-gazeuses,
 - **une teneur en éléments mineurs spécifiques**, naturellement présents dans l'eau, qui signent le faciès de certaines eaux : sulfures, arsenic, lithium, nitrates, etc.

Les caractéristiques essentielles de l'eau s'acquièrent par contact de l'eau avec les formations géologiques traversées et dépendent des conditions de pression, de température et de temps de séjour.

C) Incertitudes analytiques

Les variations de teneurs observées à l'émergence sont dues d'une part à la variabilité naturelle de la composition de l'eau, au régime d'exploitation du captage et, d'autre part, à l'incertitude associée à l'échantillonnage et aux conditions analytiques.

Il n'est pas possible d'aborder le concept de stabilité d'une eau minérale naturelle sans avoir au préalable caractérisé l'incertitude analytique du paramètre considéré.

Selon la norme NF X 07-001 (Décembre 1994), l'incertitude analytique est définie comme suit: "Paramètre associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourrait être raisonnablement attribuée au mesurage". Celle-ci correspond plus simplement à la notion d'intervalle de confiance en statistique.

On pourra se référer aux importants travaux sur la maîtrise des incertitudes de mesure qui ont été menés dans le cadre de l'accréditation des laboratoires, de la mise en conformité avec la norme NF EN ISO/CEI 17025 (mai 2000) et des différentes approches pour appréhender les incertitudes de mesures dans le domaine de l'analyse de l'eau (norme XP T 90-220 - Août 2003) à savoir une approche intra-laboratoire et une approche inter-laboratoire.

En résumé, les incertitudes analytiques sont étroitement liées :

- à la concentration des éléments : dans la zone de linéarité de la méthode, plus la concentration est forte, plus l'incertitude est faible. Toutefois pour des eaux présentant des concentrations très élevées, l'incertitude analytique augmente en raison des dilutions importantes nécessaires pour faire l'analyse,
- à la technique d'analyse mise en œuvre,
- à la nature de l'élément et à sa stabilité au cours du temps,
- à la matrice étudiée : absence de méthodes normalisées d'analyses pour les eaux carbo-gazeuses.

D) Composition des eaux minérales naturelles : stabilité, dérive ou fluctuation brutale

Au regard des données précédentes, il apparaît clairement que la tolérance arbitraire de 10 %, citée dans certains arrêtés ministériels d'autorisation ne repose sur aucune base scientifique fiable et ne présente donc qu'un intérêt très limité. Cette tolérance ne devrait dépendre que du paramètre considéré et de sa concentration. En effet, une tolérance de 10 % en calcium est acceptable pour une eau très minéralisée alors qu'elle ne l'est pas pour une eau faiblement minéralisée. Pour des éléments

ayant une teneur de l'ordre du mg/L ou pour les gaz dissous (CO₂ par exemple) dont la mesure est particulièrement délicate, cette tolérance de 10 % est parfois inférieure aux incertitudes analytiques.

Une étude du BRGM² portant sur cinq sources d'eaux minérales naturelles exploitées à débit constant a montré qu'au regard de la tolérance de 10 % aucune de ces sources ne pouvait être considérée comme stable.

E) Remarques et recommandations

Au regard de ces constats, différentes recommandations peuvent être formulées :

- Une eau minérale naturelle est caractérisée par certains paramètres après une analyse multi-élémentaire, Les caractéristiques essentielles devraient concerner des paramètres généraux (température, pH, conductivité, résidu sec) et spécifiques (anions et cations prédominants, éléments spécifiques). Dans la pratique et de façon très schématique (quel que soit le faciès de l'eau), il convient de suivre périodiquement dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux minérales naturelles, au minimum les paramètres suivants : la température, le pH, la conductivité, le TAC ainsi que les deux anions et les deux cations majeurs,
- L'incertitude analytique constitue un paramètre qui peut évoluer au cours du temps en fonction des techniques analytiques ; cela justifie qu'à chaque résultat soit attachée la méthode et l'incertitude analytique,
- Pour les eaux faiblement minéralisées, seuls les paramètres généraux précédemment cités devraient être pris en compte, les analyses d'anions et cations pouvant présenter de très fortes incertitudes pour de faibles niveaux de concentration,
- Afin d'évaluer les éventuelles variations saisonnières de la composition de l'eau et identifier leurs origines, il faut disposer d'au moins douze analyses à une fréquence mensuelle (cycle hydrologique annuel), réalisées par le même laboratoire et dans les mêmes conditions, au débit d'exploitation demandé,
- Pour les eaux carbo-gazeuses, la mise en exploitation ou la modification des conditions d'exploitation (accroissement du débit de pompage par exemple) perturbe l'équilibre physico-chimique de l'eau. Un nouvel équilibre n'est retrouvé qu'après une longue période qui peut dépasser un an³. Les seuls cas de stabilité observés sont obtenus pour des sources exploitées par artésianisme,
- Il n'apparaît pas possible de définir un indicateur intrinsèque de la stabilité d'une eau minérale naturelle qui s'appliquerait *a priori*, c'est à dire pendant la phase d'instruction du dossier, à partir d'un cycle de douze analyses, réalisées par le même laboratoire agréé, à une fréquence mensuelle,
- Il est possible de définir un outil d'évaluation de la stabilité pluri-annuelle de l'eau reposant sur les principes suivants :
 - une mise en œuvre dans le cadre du contrôle réglementaire de la qualité d'une eau minérale naturelle,
 - l'élaboration de cartes de contrôle utilisées en assurance qualité, en reportant sur un graphe les résultats du suivi mensuel pour les éléments caractéristiques et les

² étude BRGM 1998R40136

³ étude BRGM 2000R40683

tolérances retenues. Cette représentation permet de suivre les tendances ascendantes ou descendantes, les variations brutales s'écartant des tolérances fixées ou les décalages systématiques par rapport à la valeur moyenne calculée,

- la tolérance de fluctuation pour un élément donné ne peut évidemment pas être inférieure à la valeur de l'incertitude analytique du laboratoire pour cet élément⁴. Une fluctuation du paramètre inférieure à deux fois la valeur de l'incertitude analytique permettrait par exemple de considérer qu'il y a stabilité pendant la période prise en compte,
- une eau sera jugée stable dans le temps si l'ensemble des paramètres représentatifs des éléments caractéristiques essentiels le sont.
- Pour une source constituée par le mélange d'eau de plusieurs captages et afin de ne pas masquer une dérive de la composition de l'une des ressources :
 - les critères de stabilité doivent s'appliquer à chacun des captages,
 - le mélange des eaux doit être réalisé selon des proportions relatives définies lors de l'autorisation et non par régulation basée par exemple sur la conductivité.

F) Propositions de critères de stabilité

Il convient de définir une méthode de calcul permettant d'apprécier la stabilité des paramètres choisis quels que soient leurs niveaux de concentration.

1) Méthodologie proposée pour caractériser la stabilité d'une eau minérale naturelle

1. parmi les éléments caractéristiques essentiels de l'eau minérale naturelle, le pH et le CO₂ ne sont pas à prendre en considération,
2. compilation du plus grand nombre de données analytiques disponibles sur ces éléments, issues d'un même laboratoire, avec indication de la méthode de mesure correspondante,
3. représentation graphique des données au cours du temps⁵,
4. calcul du coefficient de variation (CV) des données,
5. comparaison de la variation de la concentration du paramètre considéré à son incertitude analytique du laboratoire,
6. le critère de stabilité S pour chaque paramètre est donné par la formule :
$$S = 2 \times CV / I_p$$
dans laquelle CV est le coefficient de variation exprimé en % et 2 x CV l'intervalle de confiance à 95 %, I_p le coefficient d'incertitude analytique du paramètre considéré au niveau de concentration mesurée,
7. pour chaque élément caractéristique essentiel, le critère d'évaluation de la stabilité proposé est le suivant :

⁴ l'absence de dispositions réglementaires ne permet pas de prendre en compte l'incertitude analytique déterminée par la synthèse des essais inter laboratoires

⁵ en cas de changement de méthode analytique, cette courbe devra être tracée par des sous ensembles distincts relatifs à chaque méthode

- Si $S < 2$: le paramètre présente une stabilité au cours du temps ce qui signifie que l'incertitude analytique explique au moins la moitié de la variation observée,
 - Si $S > 2$: le paramètre présente une instabilité marquée ou une dérive au cours du temps,
8. pour une même eau, il convient de relever le nombre d'éléments caractéristiques essentiels présentant un critère $S > 2$ et de réaliser une représentation graphique des éléments au cours du temps afin de suivre la tendance générale et de caractériser la nature des variations (dérive ou fluctuations brutales),
9. l'interprétation est la suivante :
- i. si 2 éléments caractéristiques essentiels ont une valeur de S légèrement supérieure à 2, la dérive peut être lente et dans ce cas, il conviendra de faire le rapprochement avec la représentation graphique de l'évolution de ces paramètres au cours du temps,
 - ii. si plus de la moitié des éléments caractéristiques essentiels ont des valeurs de S supérieures à 2, cela signifie que les fluctuations sont anormales et que par conséquent l'eau présente clairement des signes d'instabilité au cours du temps,
 - iii. pour la conductivité qui constitue un cas particulier car elle est représentative de la somme des concentrations des éléments majeurs et peut être obtenue avec une très faible incertitude, une valeur de supérieure à 2 constitue un indicateur d'alerte, nécessitant un suivi renforcé et la recherche des causes de cette variation.

2) Validation de la démarche

Cette démarche a été appliquée sur treize eaux de différents faciès, issues du fichier des eaux minérales naturelles du Laboratoire d'études et de recherches en hydrologie (LERH) de l'Afssa.

A titre d'exemple, cette démarche appliquée au titre alcalimétrique complet (TAC) de la source A, se décompose de la façon suivante :

Période de référence : février 1992 à octobre 2003 - Nombre de données : 38

TAC moyen : 9,1 °F - Ecart-type : 0,32 - Coefficient de variation : 3,5 %

Incertitude sur la mesure du TAC : 5 % - $S = 2 \times 3,5 / 5 = 1,4$

Son application à l'ensemble des éléments caractéristiques essentiels de treize sources donne les valeurs suivantes :

Type d'eau	Source	T	TAC	TH	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Conductivité	S moy
Chlorurées	A	0,9	1,4		1,1	0,5				1	1,0
	B	1,1	2,4			0,3				0,9	1,2
	C	1,4	1,6			0,8				1,6	1,4
	D	0,5	0,5			0,6					0,5
	E	1,7	0,6			1,3					1,2

Sulfatées	F	1	1,1		0,6					1,2	1,0
	G	1,8	0,6	1,3	1	3,2	1,3	1,7	2,3	1,5	1,3
	H	4,7	0,8	1,7	0,9	3	1,7	1,5	1,3	1,7	1,7

Type d'eau	Source	T	TAC	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Conductivité	S moy
Faiblement minéralisées	I	0,7	1,7		1,7				2,4	1,4
	J	0,8	1,3	1,7	3,5	1,7	0,6	2,9	0,7	1,1
	K	0,2	0,1		2,4				0,8	0,4
	L	0,7	11,2	2,3	2,3	9	1,6	2,5	8,1	4,1
	M	0,3	1,3		2,3				4	2,0

Les tableaux ci-dessus montrent que :

- le critère S est discriminant quel que soit le faciès d'eau (aucun faciès d'eau n'est systématiquement rejeté ou accepté),
- aucun élément n'a une valeur systématique de $S > 2$ ou $S < 2$ ce qui montre son applicabilité à l'ensemble des éléments caractéristiques essentiels retenus,
- les eaux supposées instables présentent pour la plupart des éléments caractéristiques essentiels ayant des critères de stabilité $S > 2$.

3) Conclusion

Cet outil permet de mettre en évidence non seulement des fluctuations de la composition de l'eau pendant la phase d'instruction mais également une dérive pendant la période d'exploitation, dérive qui devra faire l'objet d'investigations complémentaires prenant en compte notamment le contexte hydrodynamique du site.

Il doit être considéré comme un outil d'aide à la décision et non comme un critère strict de jugement, la stabilité d'une eau minérale naturelle devant être appréciée dans son contexte global.

Pour les eaux carbo-gazeuses et en l'absence de données sur les incertitudes analytiques, cet outil d'évaluation n'est pas applicable en l'état.

BIBLIOGRAPHIE

HARTEMANN Ph., Moll M. (1992). "Les eaux conditionnées" . 175 p. Tec et Doc Lavoisier.

QUENEAU P. et coll, (2000), "Médecine thermique - Faits et preuves", Masson, chapitre I, 1 "Eaux minérales naturelles et leurs dérivés",

AGLAE, (2003), "Estimation de l'incertitude de mesure grâce aux essais inter laboratoires". Rapport interne, 28 pages.

Direction Générale de l'Energie et des Matières Premières – Division nationale des eaux minérales et thermales (DNEMT) - DOLQUES J. (Mars 2003), "Note sur la stabilité de l'eau minérale naturelle et les fluctuations admissibles".

Rapport BRGM R 40683, (Février 2000) - "Etude des conditions de stabilisation des eaux minérales gazeuses".

Rapport BRGM R40136 , (Juin 1998) - "Critères d'évaluation de la stabilité des eaux minérales".

Norme AFNOR NF EN ISO CEI 17025 (Mai 2000). "Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais. 4p.

Norme AFNOR XP T 90-220 (Août 2003). "Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques". 74p.

Norme AFNOR NF X 07-001 (Décembre 1994). "Normes fondamentales - Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie". 66p.